

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

Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой _____

_____ Г. И. Остапенко
(личная подпись) (И. О. Фамилия)

« _____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студенту Гнедкову Михаилу Владимировичу

1. Тема: Модернизация установки синтеза 4,4-диметилдикосана-1,3(ДМД) в производстве изопрена

2. Срок сдачи студентом готовой работы 20.06.2017

3. Исходные данные к работе: Производительность установки синтеза ДМД по формальдегидной шихте – 28 т/ч

4. Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов) Теоретическая часть – описание методов получения изопрена, физико-химических основ процесса, схемы аппарата синтеза ДМД; патентный поиск; предлагаемое техническое решение. Технологическая часть – характеристика сырья и готовой продукции, аналитический контроль технологического процесса синтеза ДМД; описание аппаратурно-технологической схемы синтеза ДМД. Расчетная часть – материальный и энергетический балансы, расчет модернизированного реактора синтеза ДМД.

5. Перечень графического материала и иллюстрационного материала (ориентировочный) Технологическая схема. Чертеж реактора синтеза ДМД. Плакат с реакциями, структурой катионита, патентами.

6. Дата выдачи задания на выполнение бакалаврской работы 25 февраля 2017 г.

Руководитель выпускной
квалификационной работы

_____ к.х.н., доцент И.В. Цветкова
(личная подпись) (ученая степень, звание И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

_____ М.В. Гнедков
(личная подпись) (И.О. Фамилия)

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

Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой _____

_____ Г.И. Остапенко
(личная подпись) (И.О. Фамилия)

« ____ » _____ 2017 г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Гнедкова Михаил Владимировича
по теме: Модернизация установки синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 в
производстве изопрена

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	25.02.2017	28.02.2017	выполнен	
Теоретическая часть	16.03.2017	13.03.2017	выполнен	
Технологическая часть	24.03.2017	22.03.2017	выполнен	
Расчетная часть	21.04.2017	20.04.2017	выполнен	
Выполнение чертежей	12.05.2017	10.05.2017	выполнен	
Выполнение плакатов	25.05.2017	24.05.2017	выполнен	
Заключение	11.06.2017	9.06.2017	выполнен	
Предварительная защита	20.06.2017	20.06.2017	выполнен	
Оформление работы				

Руководитель выпускной
квалификационной работы

_____ к.х.н., доцент И.В. Цветкова
(личная подпись) (ученая степень, звание И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

_____ М.В. Гнедков
(личная подпись) (И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврская работа на тему «Модернизация установки синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 в производстве изопрена» выполнена на 64 страницах. В данной работе содержится 3 рисунка и 19 таблиц. Графический материал выполнен на 7 листах формата А1. Для составления этой работы было использовано 27 литературных источников, включая 5 источников на иностранном языке.

КОЖУХОТРУБНЫЙ РЕАКТОР, 4,4-ДИМЕТИЛДИОКСАН-1,3, ИЗОБУТИЛЕН, ФОРМАЛЬДЕГИД, КАТИОНИТ, ИЗОПРЕН, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА.

В бакалаврской работе предложена модернизация третьего кожухотрубного реактора синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 на адиабатический реактор, заполненный макропористым катионитом на основе полистирола с привитыми сульфогруппами. Предлагаемое усовершенствование снижает коррозию оборудования и коррозионную активность среды и позволяет проводить процесс получения ДМД в более мягких условиях без снижения выхода целевого продукта.

В теоретической части были рассмотрены теоретические и физико-химические основы процессов получения изопрена.

В технологической части дается характеристика сырья и готовой продукции и аналитический контроль технологического процесса синтеза ДМД, а также описание технологической схемы синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3.

В расчетной части рассчитываются материальный и энергетический балансы, приводятся основные расчеты модернизированного реактора и катионита.

Бакалаврская работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 10 и представлена на электронном носителе.

ABSTRACT

The title of the graduation project is the modernization of the 4,4-dimethyldioxane-1,3 synthesis plant in the production of isoprene.

The aim of the work is to give some information on the investigation and modernization of the 4,4-dimethyldioxane-1,3 synthesis unit by replacing one of the three reactors with a macroporous ion exchange resin based on polystyrene with grafted sulfo groups.

The object of the graduation project is the process of obtaining 4,4-dimethyldioxane-1,3 (DMD) in a two-stage synthesis of isoprene. The subject of the graduation project is the DMD synthesis reactor.

The graduation project may be divided into several logically connected parts which are theoretical, technological, calculation and graphical. In the theoretical part, we indicate the theoretical foundations of the processes taking place in the equipment being designed, and conduct an overview of the projected apparatus design within the selected technological scheme. The technological part includes the characteristics of raw materials and finished products and a description of the technological scheme of production. In the calculation part there is given the calculation of the material and energy balances. The graphic part contains the drawing of the technological scheme and the main equipment with the details of the nodes.

The graduation project consists of an explanatory note on 64 pages, introduction, including 3 figures, 19 tables, the list of 27 references including 5 foreign sources and the graphic part on 7 A1 sheets.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	9
1.1 Методы получения изопрена	9
1.1.1 Дегидрирование изопентана и изоамиленов	9
1.1.2 Выделение изопрена из фракции C ₅ пиролиза нефти	11
1.1.3 Получение изопрена конденсацией изобутилена и формальдегида. Кинетика и механизм образования 4,4-диметилдиоксана-1,3	11
1.2 Физико-химические основы процесса	18
1.3 Описание схемы аппарата синтеза ДМД	23
1.4 Патентная часть	24
1.5 Предлагаемое техническое решение	27
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	31
2.1 Характеристика сырья и готовой продукции	31
2.2 Описание аппаратурно-технологической схемы синтеза ДМД	38
2.3 Аналитический контроль технологического процесса синтеза ДМД	39
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	48
3.1 Расчет материального баланса	48
3.2 Расчет энергетического баланса	53
3.3 Расчет количества и объема слоя катионита в модернизированном реакторе синтеза ДМД	58
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	61
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	62

ВВЕДЕНИЕ

Нефтехимическая промышленность занимает лидирующую позицию в мире по объемам выпускаемой продукции, которая пользуется спросом повсеместно.

Одной из ведущих отраслей нефтехимической промышленности является производство синтетического каучука (СК) – сырья для изготовления резиновых изделий (велосипедные, авиационные и автомобильные шины, изоляция для проводов и др.). [1]

Среди синтетических каучуков, изопреновый каучук является самым востребованным и занимает господствующее положение в общем объеме производства каучуков.

Молекула изопрена $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$ является структурным мономером в производстве стереорегулярного цис-1,4-полиизопренового каучука, по строению близкого к натуральному каучуку.

Предприятия, производящие СК стремятся использовать мономеры на основе дешевого и доступного нефтяного сырья.

Крупнейшими в России нефтеперерабатывающими и газодобывающими компаниями, производящими изопреновый каучук, являются ООО «СИБУР Тольятти» и ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Кроме изопренового каучука ООО «СИБУР Тольятти» выпускает бутилкаучук, метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), присадки к автомобильным бензинам.

Основной продукцией ПАО «Нижнекамскнефтехим» является изопреновый, бутадиен-стирольный, бутадиеновый каучуки, пластики, ПАВы, смолы и прочие продукты органического синтеза.

На сегодняшний момент выпускается порядка 300 марок СК, благодаря тому, что каждый год происходит усовершенствование и введение новых технологических процессов. [3]

Цель бакалаврской работы: модернизация установки процесса синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3.

Задачи бакалаврской работы:

1. Замена последнего (третьего) кожухотрубного реактора синтеза ДМД на адиабатический реактор;
2. Замена катализатора процесса синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 на катионит;
3. Выполнить расчет материального и теплового баланса установки синтеза ДМД;
4. Выполнить расчет количества и объема слоя катионита в модернизированном реакторе.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Методы получения изопрена

На данный момент, освоенные в промышленности следующие методы получения изопрена:

- дегидрирование изопентана и изоамиленов
- выделение изопрена из фракций C_5
- конденсация изобутилена с формальдегидом

В мировой нефтехимической практике ни одному из этих методов не отдано окончательного приоритета, и выбор метода для какого-либо предприятия зависит от наличия технологического оборудования, сырья и т.д.

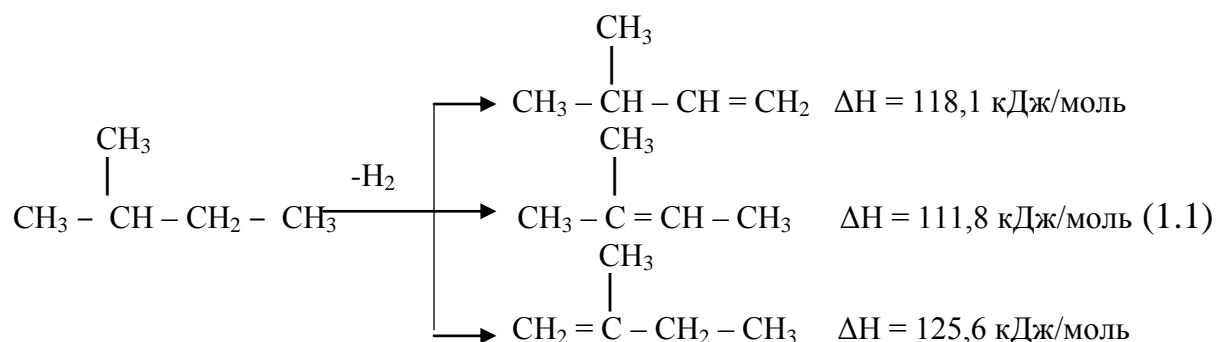
1.1.1 Дегидрирование изопентана и изоамиленов

Исходным сырьем данного метода являются изопентан, который содержится в большом количестве в газовом бензине и изоамилены (изомерные пентены), выделяемые из различных погонов нефти и из продуктов деструкции бензина. В качестве сырья можно применить н-пентан, предварительно переведя его в изоструктуру.

Производство 2-метилбутадиена-1,3 по данной технологии является очень сложным процессом, по сравнению с производством бутадиена, так как протекает изомеризация углеводородов C_5 с образованием многочисленных изомеров.

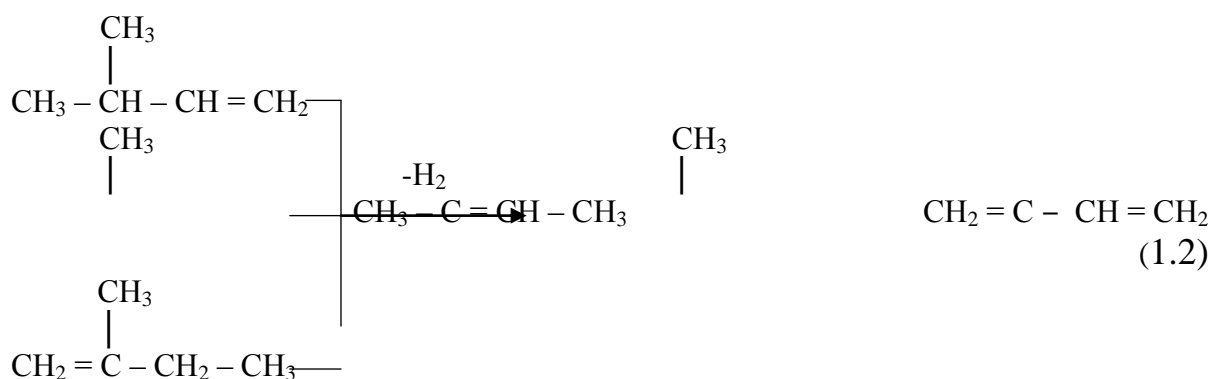
Процесс дегидрирования изопентана на практике проводится в одну и в две стадии.

На первой стадии двухстадийного дегидрирования изопентана образуются три изомерных изопентена: 3-метилбутен-1, 2-метилбутен-2, 2-метилбутен-1.



Дегидрирование изопентана в изомерные пентены проводят при температуре 500-600°C и атмосферном давлении в присутствии катализаторов, таких как окись вольфрама (WO₃), хрома (Cr₂O₃) или молибдена (MoO₃), нанесенная на окись алюминия (Al₂O₃).

Вторая стадия заключается в том, что все три изоамилена, выделенные из контактного газа дегидрируются в изопрен:



Дегидрирование изопентенов проводят в присутствии катализаторов при 550-600°C и давлении 0,011 – 0,013 МПа.

Было установлено, что на первой стадии дегидрирования изопентана в контактном газе уже содержатся заметные количества изопрена. Тем самым можно исключить систему дегидрирования изоамиленов, а выделив изопрен из реакционной массы, возвращать остаток в виде изопентан-изоамиленовой фракции на единственную, в этом варианте, стадию дегидрирования. В этом и заключается вся суть одностадийного процесса дегидрирования изопентана. Его проводят при температуре 600°C и выше и давлении ниже 0,3 атм. Смешивание изопентана с возвратной изопентан-изоамиленовой фракции при таких условиях дает нам максимальную концентрацию изопрена по сравнению с дегидрированием чистого изопентана.

Достоинство метода: использование доступного, дешевого сырья.

Недостатки: большой расход сырья (2,4 т изопентана на 1 т изопрена-ректификата), многостадийность, сложность очистки изопрена-сырца от примесей (циклопентадиен (ЦПД), карбонильных и ацетиленовых соединений и др.). [1, 3]

1.1.2 Выделение изопрена из фракций C₅ пиролиза нефти

Отделение изопрена от индивидуальных углеводородов C₅ достигается методом ректификации – важнейшим практическим способом разделения органических смесей. Современные ректификационные колонны конструируют таким образом, чтобы каждый блок содержал сотни колпачковых тарелок. Это позволяет четко разделять азеотропные смеси с разницей температур кипения в несколько градусов. Температуры кипения некоторых углеводородов очень близки и чтобы их разделить необходимы высокие энергетические затраты. Это 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 [3, 4].

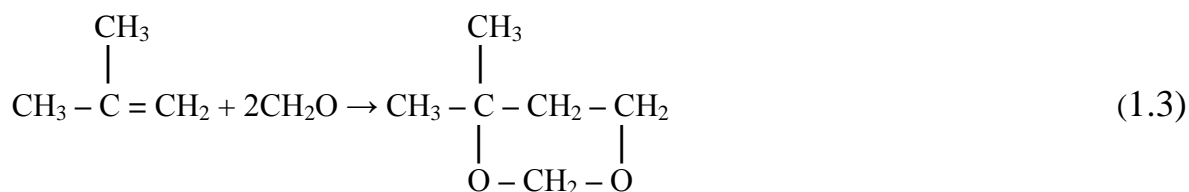
1.1.3 Получение изопрена конденсацией изобутилена и формальдегида.

Кинетика и механизм образования 4,4-диметилдиоксана-1,3

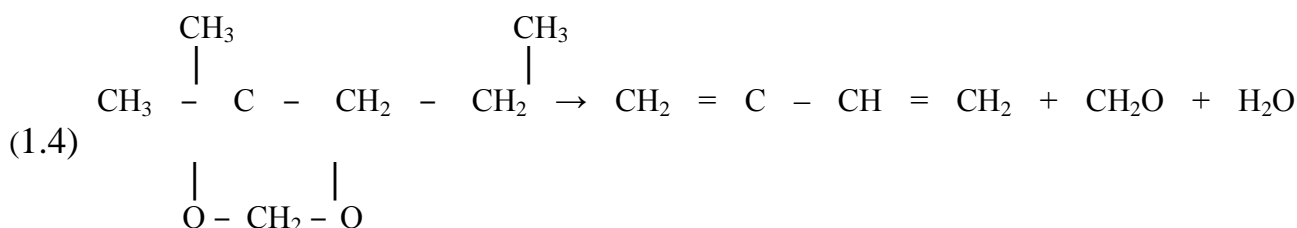
Одним из основных методов получения изопрена, имеющий широкое промышленное значение – синтез изопрена конденсацией формальдегида (CH₂O) с изобутиленом (изо – C₄H₈) [1]. Этот способ разработали советские ученые Я. И. Ротштейн, М. И. Фарберов и М. С. Немцов в 1944 г.

Конденсация олефинов с альдегидами была открыта голландским ученым Принсом. В 1917 г. он впервые провел систематическое исследование этой реакции. [3, 4]

Процесс включает в себя две стадии: на первой протекает конденсация изобутилена с формальдегидом с образованием 4,4-диметилдионксаном-1,3 (реакция Принса):



На второй стадии происходит разложение ДМД с образованием изопрена, формальдегида и воды:



По данной технологии в России получают около 50% изопрена.

Основными побочными продуктами первой стадии являются: триметилкарбинол (ТМК), метил-трет-бутиловый эфир, метилаль, непредельные спирты.

В качестве сырья для производства изопрена применяют водный раствор формальдегида (формалин) и изобутилен. Оба вида сырья производят на тех же предприятиях, синтезирующих изопрен. [4]

Формальдегид получают путем взаимодействия метанола с кислородом воздуха при температуре 600-750°C на катализаторе серебро на пемзе. В реакторе с подконтактным холодильником, выполненным с ним как одно целое, протекают основные реакции: эндотермическое дегидрирование метанола, а параллельно с ним окислительное дегидрирование метанола, и экзотермическое образование воды:



Вместе с этими реакциями протекает комплекс побочных продуктов: прямое окисление метанола до CH_2O , CO_2 , CO , HCOOH , пиролиз CH_3OH и т.д. [3, 5]

Технический формалин является водным раствором, содержащий 35-37 вес. % формальдегида и 6-11 вес. % метанола. Сначала раствор формальдегида подвергают ректификации в колонне обезметаноливания формалина, в результате которой основная масса метанола возвращается на окисление. Далее к обезметанолённому формалину добавляют 1,3-1,5 вес. % серной кислоты (H_2SO_4) и подают на синтез изопрена. [4, 5]

Источником изобутилена являются изобутан-изобутиленовые C_4 -фракции, выделенные из процессов крекинга и пиролиза нефтепродуктов, дегидрирования изобутана. Предпочтение отдают фракции C_4 дегидрирования изобутана.

В таблице 1.1 приведен состав изобутан-изобутиленовых фракций C_4

Таблица 1.1 – «Состав технических изобутиленсодержащих C_4 -фракций (вес. %)». [4]

Углеводород	Дегидрирование изобутилена	Каталитический крекинг	Пиролиз нефтепродуктов	
			сжиженный газ	прямогонный бензин
C_2 – C_3	0,3	3,0	–	0,5– 1,0
н-Бутан	2– 3	7,3	18– 30	10
Изобутан	45– 55	20,0	5– 15	2
н-Бутилены	2– 3	42,5	26– 36	17– 39
Изобутилен	40– 50	24,6		29– 32
Дивинил	0,2	1,6	13– 16	23– 58
C_5 и выше	0,4	–	13– 18	0,5– 2,0
Ацетиленовые	0,0005	–	–	–

Из таблицы видно, что C_4 -фракция дегидрирование изобутилена содержит 45 – 50% изобутилена, 2 – 3% н-бутиленов и не выше 0,2% дивинила.

Фракции C_4 крекинга и пиролиза рационально применять в качестве сырья на предприятиях, занимающихся одновременным производством изопрена и дивинила, когда сырье может быть переработано в эти диены без остатка.

Реакция образования ДМД является сложной, так как взаимодействие формальдегида с изобутиленом, обладающих высокой реакционной способностью, в кислой среде образуют множество побочных продуктов.

Реакция Принса катализируется ионом водорода, источником которого выступают кислоты (щавелевая, ортофосфорная, серная), соли слабых оснований и сильных кислот или катионообменные смолы (катиониты). Она относится к реакциям специфического кислотного катализа и ее скорость линейно зависит от функции кислотности Гаммета H_0 .

Зависимость аппроксимируется прямыми линиями, выражающими соотношение:

$$\lg k = \lg k_0 - H_0, \quad (1.8)$$

где k – константа скорости реакции;

k_0 – значение k при $H_0=0$.

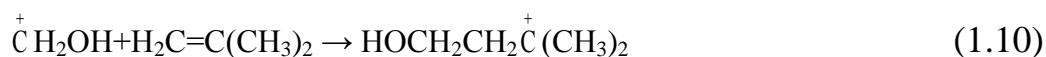
Первым акт реакции Принса заключается в протонировании катализатором атома карбонильной группы формальдегида с образованием оксиметиленкарбокатиона:



где K – константа равновесия протонизации CH_2O , равная 10^5 .

Эта реакция обратима и быстро достигает положения равновесия.

Затем происходит более медленный акт – образование карбониевого иона, быстро вступающего затем во взаимодействие с другими реагентами:



Скорость реакции образования ДМД описывается уравнением второго порядка, в котором порядок реакции по каждому реагенту равен 1:

$$-\frac{d[\text{изо} - \text{C}_4\text{H}_8]}{d\tau} = Kk_h[\text{CH}_2\text{O}][\text{изо} - \text{C}_4\text{H}_8] = k_F[\text{CH}_2\text{O}][\text{изо} - \text{C}_4\text{H}_8], \quad (1.11)$$

где $k_F = Kk_h$ – экспериментальная константа скорости;

$[\text{изо} - \text{C}_4\text{H}_8]$ и $[\text{CH}_2\text{O}]$ – концентрации изобутилена и формальдегида (моль/л).

В кислой среде 1-бутен и 2-бутен один и тот же карбокатион $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{C}}\text{H-CH}_3$ и при гидратации дают 2-бутанол. Это происходит за счет присоединения протона по неопределенной связи, по мере расходования CH_2O . Этого можно избежать, взяв достаточно большой избыток альдегида.

Конденсация олефина с формальдегидом и его конденсация относятся к реакциям электрофильного присоединения с ненасыщенной углерод-углеродной связью.

Изобутилен обладает активным третичным атомом, поэтому реакционная способность у него выше, по сравнению с другими олефинами, взаимодействующими с формальдегидом.

В таблице 1.2 приведена сравнительная реакционная способность углеводородов C_4 .

Таблица 1.2 – «Сравнительная реакционная способность непредельных углеводородов C_4 в реакции Принса». [4]

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	–

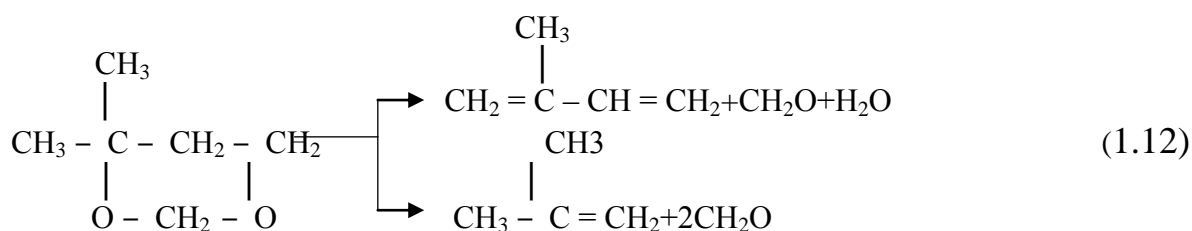
По данным таблицы видно, что реакционная способность непредельных углеводородов в реакции Принса и при гидратации уменьшается в ряду:



Реакция Принса – это гетерогенный жидкофазный каталитический процесс. Поэтому ее следует проводить при температуре 80-95°C и давлении 1,7-2 МПа, чтобы изобутан-изобутиленовая фракция C_4 находилась в жидком состоянии. Реакция конденсации альдегида с формальдегидом протекает с выделением тепла, т.е. она экзотермична. Суммарный тепловой эффект реакции составляет 17 ккал/моль. Заданная конверсия по сырью очень высокая 80–90%.

Селективность ДМД по формальдегиду 80%, а по изобутилену 70%, т.к. около 15% идет на образование триметилкарбинола (ТМК).

На второй стадии синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида происходит каталитическое разложение 4,4-диметилдиоксана-1,3. Вследствие распада диоксанового кольца могут образовываться либо диен, альдегид и вода, либо олефин с формальдегидом [3, 4]:



Реакцию проводят в присутствии гетерогенного кальцийфосфатного катализатора КДВ-15.

Разработанный Немцовым катализатор КВД-15 получают реакцией:



Краткая характеристика катализатора КДВ-15 представлена в таблице 1.3

Таблица 1.3 – «Краткая характеристика катализатора КДВ-15» [4]

Внешний вид	«Червячки» белого цвета длиной 4– 8 мм
Мольное соотношение CaO/P ₂ O ₅	2,5– 2,6
Насыпная плотность, г/см ³	0,60
Коэффициент прочности при разрезе, кгс/мм	0,7
Потери при прокаливании, вес. %	7– 13
Удельная поверхность по адсорбции азота, м ² /г	100
Объем пор (мг/л) радиусом Å	0,05– 0,3

Разложение ДМД происходит в вертикальном секционированном адиабатическом аппарате при температуре 370-400°С и давлении не более 0,3 Мпа. В отличии от реакции Принса, разложение ДМД– процесс эндотермический. На превращение 1 моль 4,4-диметилдиоксана-1,3 затрачивается 147 кДж/моль.

Теплоносителем является перегретый водяной пар с температурой 200-700°C, который подается в пространство после каждого слоя катализатора. Подачу пара регулируют в соответствии с расходом теплоты в каждой секции.

КВД-15 распределяются по полкам таким образом, чтобы степень конверсии ДМД на каждой из полок была одинаковой. Общая конверсия 4,4-диметилдиоксана-1,3 составляет около 95%.

Процесс контактирования при каталитическом разложении ДМД длится 3 ч. Затем продувают реактор водяным паром и проводят выжиг кокса и смол паровоздушной смесью при температуре 400°C (регенерация катализатора). Этот процесс так же проводят 3 ч. Следовательно, для обеспечения непрерывной работы производства изопрена установка должна иметь два контактных реактора, работающий поочередно.

Выход кокса составляет 1 масс. % от разложенного ДМД. [3,4]

В качестве побочных продуктов второй стадии образуются формальдегид, изобутилен, диметилвинилкарбинол (ДВМК), изопропенилэтиловый спирт (ИПЭС), диметилаллиловый спирт (ДМАС) с формальдегидом, метилдигидропиран (МДГП), метилентетрагидропиран (МТГП), карбонильные соединения, изомерные пентены и др. Диоксановые спирты (ДВМК, ИПЭС и ДМАС) называют высококипящими побочными продуктами (ВПП) в силу того, что они кипят при более высоких температурах, чем ДМД. [6]

Достоинством синтеза изопрена из формальдегида и изобутилена является получение изопрена, пригодного для стереорегулярной полимеризации, без дорогостоящей очистки.

Недостаток данного метода заключается в образовании большого количества побочных продуктов (0,3 т побочных продуктов на 1 т изопрена), которые, в настоящее время очень сложно выделить, идентифицировать, доказать их существование, а самое главное применить в промышленности. [3,4]

Перспективность того или иного метода синтеза изопрена зависит от наличия ресурсов и стоимости сырья, затрат на энергию, которые входят в себестоимость продукции.

В таблице 1.4 приведены затраты на производство изопрена

Таблица 1.4 – «Затраты на производство изопрена приведены». [4]

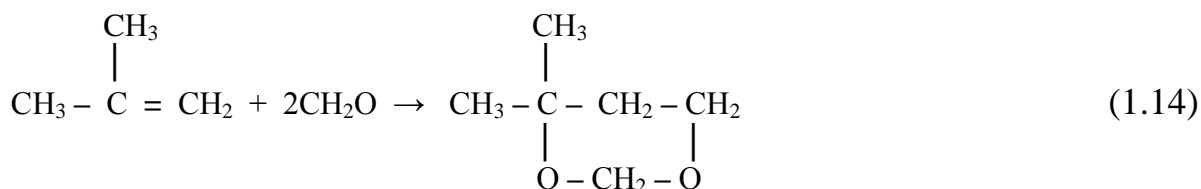
Метод получения	Стоимость сырья	Энергозатраты	Прямые и не прямые затраты	Производственные затраты
Из изопентана и изоамиленов	120	10	60	260
Выделение изопрена из фракции C ₅ пиролиза нефти	148	10	55	269
Из формальдегида и изобутилена	78	10	65	250

Как видно из таблицы, способ получения изопрена из изобутилена и формальдегида наименее затратный, поэтому модернизация и упрощение технологического процесса является основной задачей на сегодняшний день.

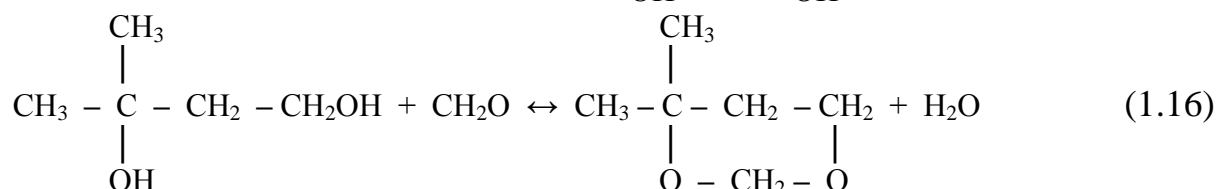
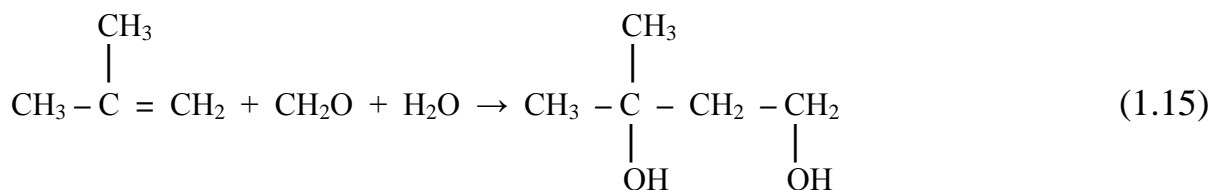
1.2 Физико-химические основы процесса

Основные реакции процесса получения ДМД

- конденсация изобутилена с формальдегидом с образованием 4,4-диметилдиоксана -1,3

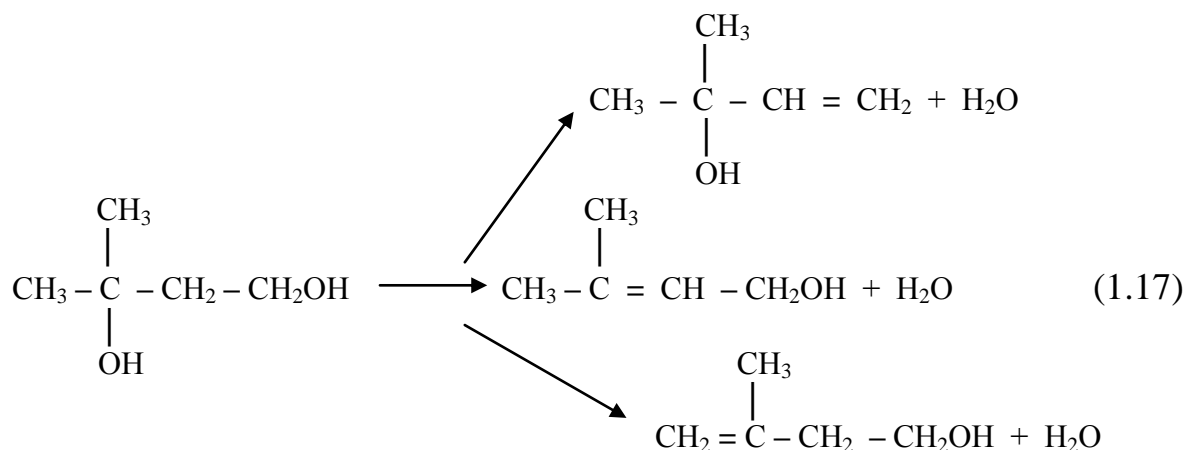


- конденсация изобутилена с формальдегидом с образованием 3-метилбутандиола-1,3 (МБД), с последующим образованием 4,4-диметилдиоксана-1,3

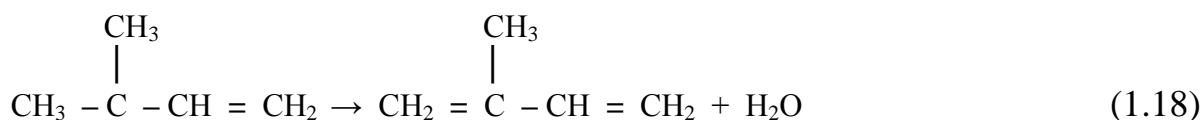


Побочные реакции процесса получения ДМД

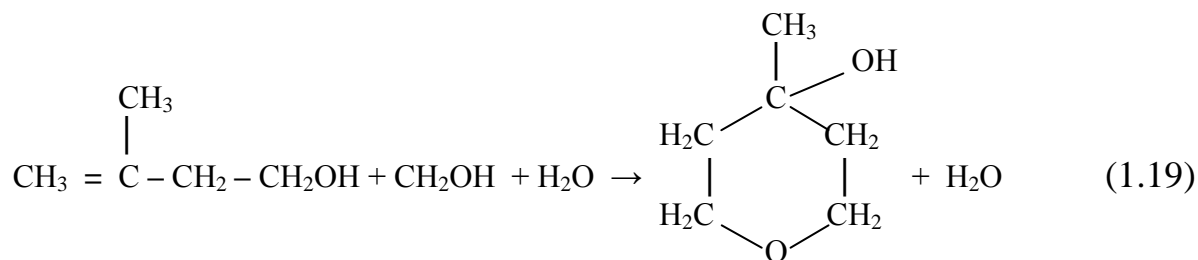
- дегидратация 3-метилбутандиола-1,3 с получением непредельных спиртов



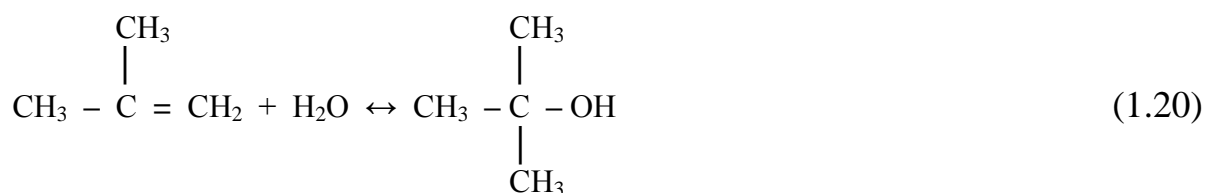
- дегидратация непредельного спирта с образованием изопрена. Дегидратации подвергается любой из вышеуказанных спиртов.



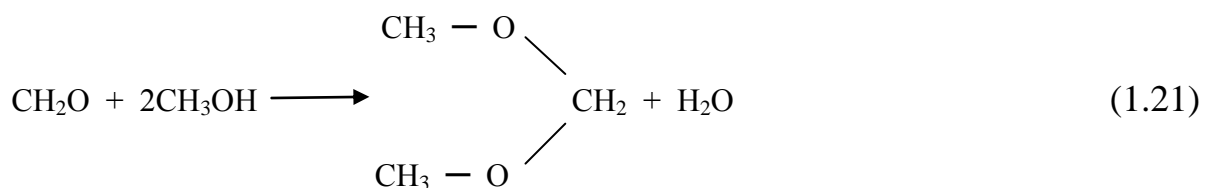
- конденсация непредельного спирта с формальдегидом с образованием пиранового спирта



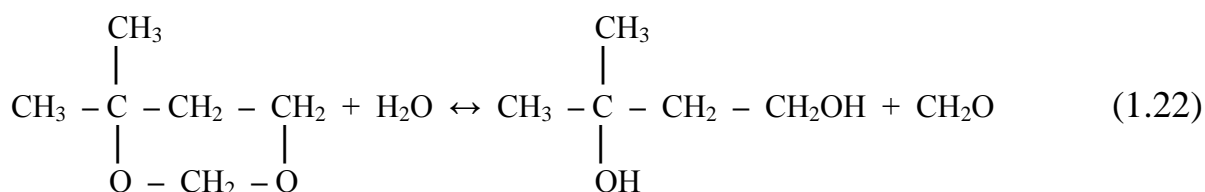
- гидратация изобутилена с образованием триметилкарбинола



- конденсация формальдегида с метанолом с образованием метилаля

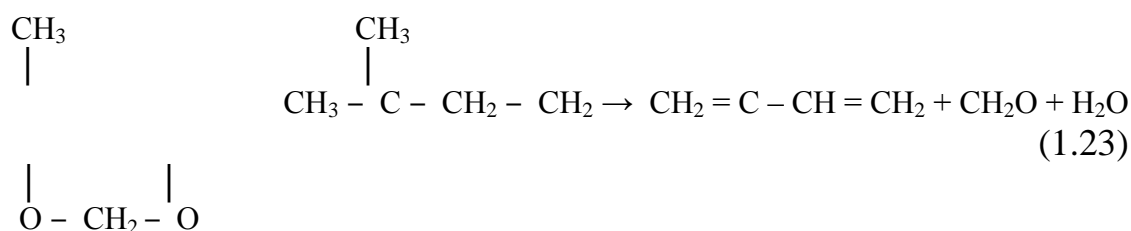


- образование диола от гидратации диметилдиоксана

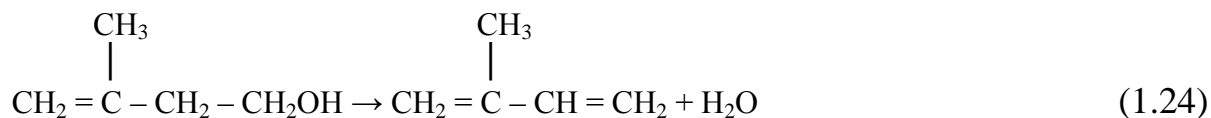


Основные процессы разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3

- каталитическое разложение ДМД с образованием изопрена происходит по следующей реакции:

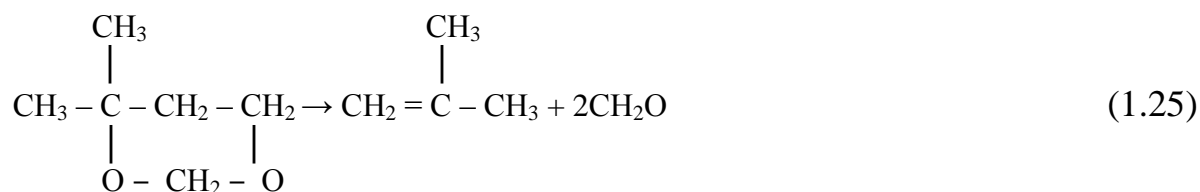


- дегидратация непредельного спирта с получением изопрена:

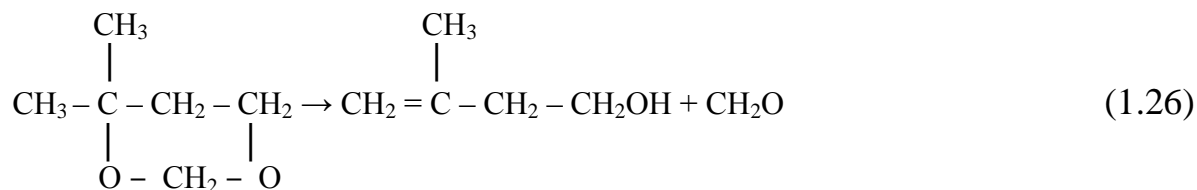


Побочные реакции разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3

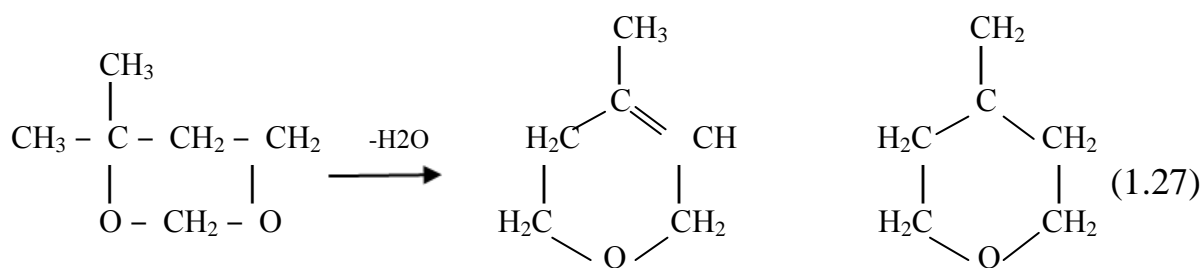
- разложение диметилдиоксана на исходные продукты синтеза - изобутилен и формальдегид:



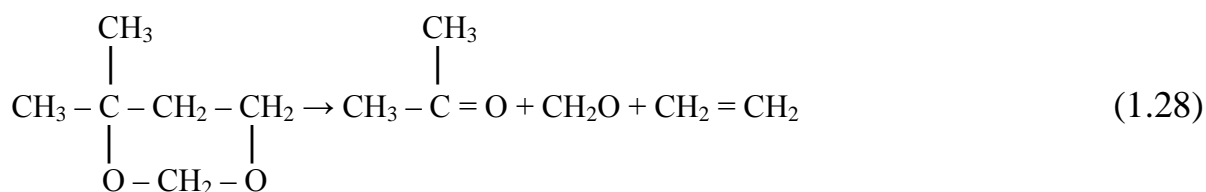
- разложение диметилдиоксана с образованием спиртов:



- образование метилдигидропирана и метилентетрагидропирана из ДМД:



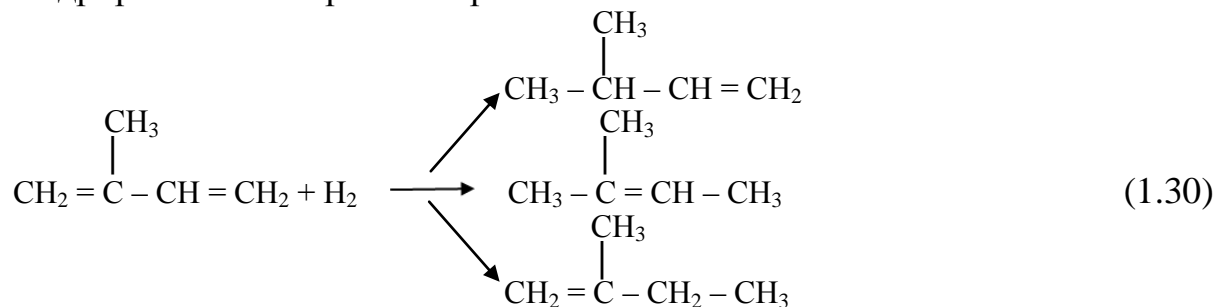
- разложение диметилдиоксана с образованием карбонильных соединений:



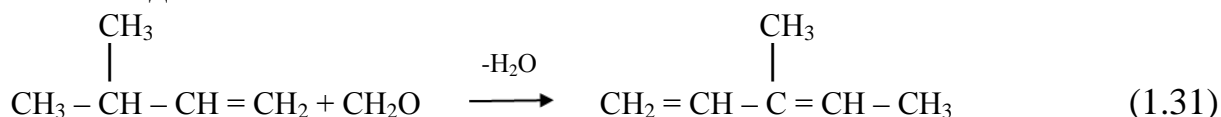
- разложение формальдегида:



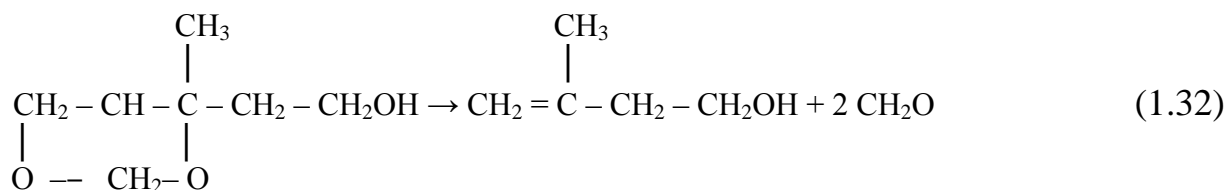
- гидрирование изопрена с образованием изоамиленов:



- амилены, взаимодействуя со свободным формальдегидом, превращаются в гексадиены:

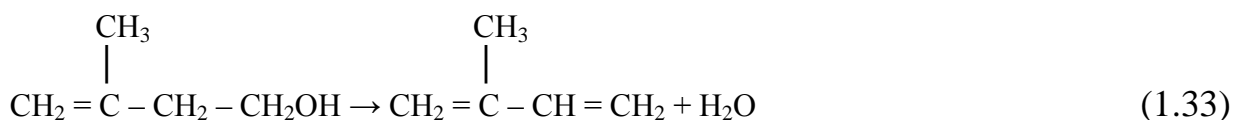


- реакция диоксановых спиртов над катализатором заключается главным образом в разрыве C – C и C – O связей с образованием изопропенил этилового спирта и формальдегида:

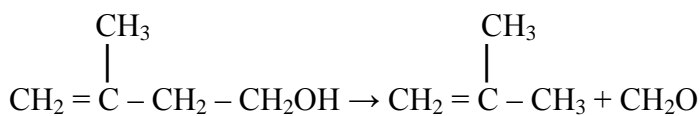


- дегидратация спирта может идти по двум направлениям:

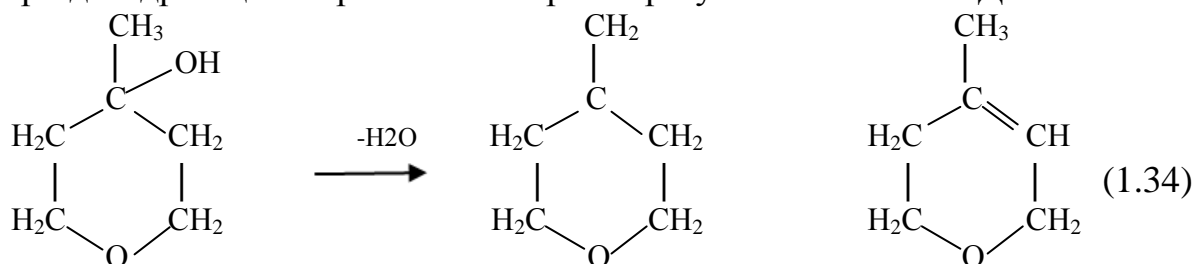
а) с образованием изопрена



б) с образованием изобутилена



- при дегидратации пиранового спирта образуются МТГП и МДГП



1.3 Описание схемы аппарата синтеза ДМД

Реакция образования ДМД протекает в противоточном реакторе идеального вытеснения колоночного типа, в котором происходит эффективное перемешивание двух ограниченно растворимых фаз – органической и водной (рисунок 1.1) [3]

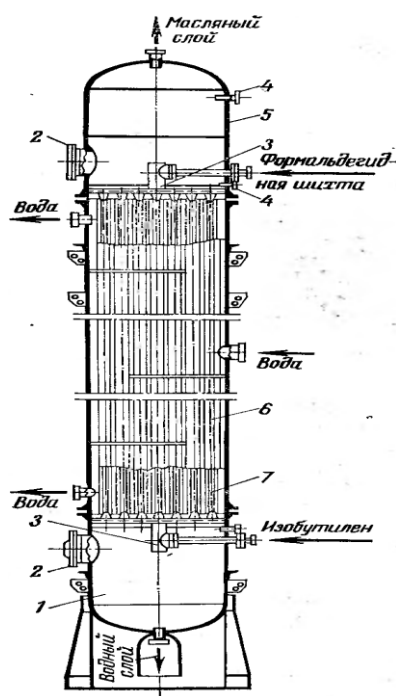


Рисунок 1.1 – Схема аппарата синтеза ДМД:

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.

Такая конструкция дает максимальную селективность реакции Принса.

Аппарат представляет собой систему труб, заключенных в жесткий корпус (кожух). В распределительное устройство верхней отстойной секции поступает формалин с катализатором (формалиновая шихта), откуда самотеком стекает вниз по трубам. А в распределительное устройство нижней секции подают жидкую изобутан-изобутиленовую фракцию.

Каждая труба оборудована соплом, которое увеличивает скорость C_4 -фракции до 10 м/с, вследствие чего, взаимодействуя с формалиновой шихтой, углеводородная фаза распыляется на мельчайшие капли. Таким образом,

реакция протекает в трубном пространстве реактора. Заданную температуру поддерживают, циркулирующим в межтрубном пространстве реактора, паровым конденсатом, который отводит избыточное тепло.

Разделение органической и водной фаз происходит в верхней отстойной секции. Масляный слой отгоняется из верха реактора, водный слой – из низа. [3, 4]

Весь аппарат изготавливают из кислотоупорной стали, дабы избежать коррозии, а кожух – из углеродистой стали Ст3. [3]

Реактор обязан обеспечивать следующие требования [7]:

- постоянное время пребывания реагентов в зоне реакции
- интенсивный массообмен между водной и органической фазами
- равномерный съем тепла для поддержания постоянной температуры

1.4 Патентная часть

Чтобы определить технический уровень разрабатываемой темы дипломного проекта был произведен и исследован патентный поиск в сети Интернет по международной классификации (МПК) С 07С 11/18, С 07С 11/09, С 07С 11/167. Целью поиска является нахождение наиболее эффективного способа получения изопрена. Результат патентного поиска представлен в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Результат патентного поиска

Номер документа	Название патента	Патентообладатель
1	2	3
Патент № 2330007 Россия МПК С 07С 2/86, С 07С 11/18	Способ получения изопрена	Открытое акционерное общество Научно-исследовательский институт «Ярсинтез»
Патент № 2330006 Россия МПК С 07С 2/86,	Способ получения изопрена	Открытое акционерное общество Научно-исследовательский институт «Ярсинтез»

С 07С 11/18		
-------------	--	--

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3
Патент № 2320627 Россия МПК С 07С 2/88, С07F, С 07С 1/24, С 07С 11/18	Способ получения изопрена	КУРАРЕЙ КО., ЛТД.
Патент № 2304135 Россия МПК С 07С 11/18	Способ получения изопрена	Павлов Олег Станиславович Павлов Станислав Юрьевич Павлов Дмитрий Станиславович
Патент № 2330009 Россия МПК С 07С 2/86, С 07С 1/20, С 07С 11/18	Способ получения изопрена	Общество с ограниченной ответственностью «Еврохим-Спб- Трейдинг»
Патент № 2417977 Россия МПК С 07С 2/86, С 07С 11/18	Способ одностадийного получения изопрена из изобутилена и формальдегида с использованием СВЧ- излучения	Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»
Патент № 2177469 Россия МПК С 07С 11/18	Способ получения изопрена	Общество с ограниченной ответственностью «ЕВРОХИМ – СПб»
Патент № 2235709 Россия МПК С 07С 11/18	Способ получения изопрена	Общество с ограниченной ответственностью «ЕВРОХИМ-СПб- Трейдинг»
Патент № 2436756 Россия МПК С 07С 11/18, С 07С 1/20, С 07С 11/09, С 07С 47/04, В 01J 19/32	Способ получения изопрена, изобутилена и формальдегида	Общество с ограниченной ответственностью «Тольяттикаучук»

Из всех отобранных документов отбираем наиболее близкий к теме дипломного проекта.

Характеристика выбранного изобретения приводится в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Сравнительная характеристика отобранного изобретения

Номер документа	Название патента	Цель изобретения	Сущность изобретения
1	2	3	4
№ 2561734	Способ получения бутадиена	Упрощение способа получения бутадиена и снижение температурного режима ведения процесса и количества сточных вод	По предлагаемому способу синтез бутадиена, включающий конденсацию пропилена с формальдегидом в среде растворителя с последующим выделением целевого продукта, ведут в реакторе высокого давления в присутствии макропористого катионита в водородной форме на основе полистирола с привитыми сульфогруппами при температуре 120-140°C. В качестве растворителя используют гексановый растворитель – нефрас. В качестве источника формальдегида берут 1,3,5-триоксан или 1,3-диоксолан, или смесь полиоксиметиленгликолей при мольном соотношении пропилена к формальдегиду (3-5):1 соответственно, а указанный макропористый катионит берут в расчете 10-20 мас.ч. на 100 мас.ч. смеси пропилена и источника формальдегида, и процесс ведут до полного превращения формальдегида.

Анализ патентной литературы показывает, что синтез изопрена из формальдегида и изобутилена существует в различных технологических решениях. В каждом из патентов показано, каким образом можно усовершенствовать процесс и снизить его энергоемкость.

В патенте № 2561734 ООО «ЭРИТРЕНЪ» предлагается способ получения бутадиена, сущность которого состоит в том, что конденсацию олефина с альдегидом проводят в среде растворителя с дальнейшим выделением продукта в присутствии макропористого катионита при температуре 120-140°C. Предложенную технологию можно применить для получения ДМД в производстве изопрена.

1.5 Предлагаемое техническое решение

Техническое решение компенсирует недостатки получения изопрена из формальдегида и изобутилена и заключается в замене последнего (третьего) кожухотрубного реактора установки синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 на адиабатический реактор, заполненный макропористым катионитом в водородной форме на основе полистирола с привитыми сульфогруппами.

К недостаткам синтеза ДМД относятся: высокая коррозионная активность среды и коррозия оборудования, кислотность водного стока, проведение процесса в две стадии, необходимость выпаривание избытка воды по вакуумом (0,0027 – 0,0053 Мпа), высокая температура процесса расщепления 4,4-диметилдиоксана-1,3 и регенерации катализатора, составляющая 400°C.

Основным условием технического решения является протекание реакции конденсации формальдегида и изобутилена в водной среде, с последующим выделением целевого продукта, а также использование формалиновой шихты как источник CH_2O .

Характеристика соединений, используемых в техническом решении:

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (изобутилен) – ненасыщенный углеводород, представляющий собой бесцветный взрывоопасный газ с резким неприятным запахом, не растворим в воде, но растворяется в этаноле и диэтиловом эфире; молекулярный вес составляет 56,10 г/моль; плотность – 0,6213 г/см³; $t_{\text{пл}} = -140,45^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = -7,01^\circ\text{C}$, $n_D = 1,3814$.

Формалин – бесцветная прозрачная горючая жидкость по ГОСТу 1625-89. Массовая доля формальдегида – 37,2%. Температура вспышки – 60-85°C.

Сильнокислотный катионит макропористой структуры на основе полистирола с привитыми сульфогруппами (КУ-23) по ГОСТу 20298-74. Отличается высокой химической стойкостью к воздействию окислителей, щелочей и кислот. Не растворим в воде и органических растворителях. Физико-химические показатели катионита КУ-23 представлены в таблице 1.7. [18]

Таблица 1.7 – Физико-химические показатели катионита КУ-23

Наименование показателя	Модификация катионита КУ-23		
	10/60	15/100	30/100
Внешний вид	Сферические зерна от светло- до темно-серого цвета		
Гранулометрический состав: размер зерен, мм	0,315-1,250		
Объемная доля рабочей фракции, % не менее	95	95	96
Массовая доля влаги, %	50-70		
Удельный объем, см/г, в Н-форме, не менее	4,0	3,7	3,3
Удельная площадь поверхности, м/г	5-25	25-40	40-70
Полная статическая обменная емкость, ммоль/см, не менее	1,1	1,25	1,0
Динамическая обменная емкость с заданным расходом регенерирующего вещества, моль/м, не менее	410	400	–
Осмотическая стабильность, %, не менее	93	90	96

Катионит КУ-23 выпускается в натриевой форме. Для использования КУ-23 в качестве катализатора его необходимо перевести в водородную форму. Для перевода в водородную форму 50 г катионита КУ-23 обрабатывают 10%-ным раствором H_2SO_4 на установке, схема которой показана на рисунке 1.2.

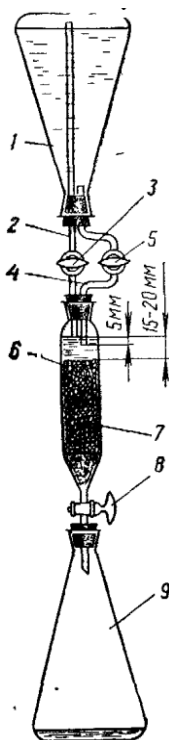


Рисунок 1.2 – Установка для перевода катионита в водородную форму:

1 – напорная колба; 2 – сифонная колба; 3, 5, 8 – краны; 4 – переточная труба; 6 – делительная воронка; 7 – катионит; 9 – приемная колба.

Стекловату кладут на дно делительной воронки, загружают слой катионита и при закрытом кране 8 заливают его кислотой так, чтобы уровень кислоты был выше уровня катионита на 15 мм. После этого в напорную колбу 1 емкостью 700 мл наливают 500 мл кислоты, плотно закрывают пробкой с трубками, перекрывают краны 3 и 5 трубок и устанавливают над делительной воронкой.

Затем открывают краны 3 и 5 и, приоткрывая кран 8, достигают прохождения кислоты через слой катионита со скоростью 60 мл/ч. Обработку катионита продолжают до тех пор, пока концентрация кислоты, проходящей через слой катионита, не станет постоянной [19].

Суть предлагаемого способа: в адиабатический реактор, заполненный сильнокислотным катионитом макропористой структуры на основе полистирола с привитыми сульфогруппами (КУ-23) с размером зерен 0,315-1,250 мм и обменной емкостью 4,4-4,75 мг-экв/г; в расчете 20 мас.ч. на 100 мас.ч. непрореагировавшего изобутилена, загружаем формалиновую шихту в мольном отношении к изобутилену, равному 1:2, а затем подаем изобутилен.

Процесс осуществляем при температуре 90°C до полного исчерпывания CH_2O , а непрореагировавший изобутилен направляем на рецикл.

Предлагаемое техническое решение позволяет снизить количество кислоты, количество теплоносителя, уменьшить коррозионную активность среды и коррозию оборудования, понизить температурный режим и количество кислых сточных вод. [17]

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика сырья и готовой продукции

Диметилдиоксан - ректификат, получаемый в процессе конденсации изобутилена с формальдегидом в присутствии кислотных катализаторов в жидкой фазе, является полупродуктом для получения изопрена.

Диметилдиоксан-ректификат – пожаровзрывоопасный продукт, пары его с воздухом и кислородом образуют взрывоопасные смеси.

Температура вспышки в закрытом тигле	- 30 °С
Температура воспламенения	- 35 °С
Температура самовоспламенения	- 370 °С
Температурные пределы распространения пламени	- (24÷60) °С
Концентрационные пределы воспламенения в воздухе	- (1,9÷22,4) % об.
Регистрация паспорта безопасности вещества (РПБ)	- нет.

Регистрация информационных карт потенциально опасных химических и биологических веществ (РПОХВ): ВТ001419

Физико-химические свойства 4,4-диметилдиоксана-1,3 указаны в таблице 2.1

Таблица 2.1 – «Физико-химические свойства 4,4-диметилдиоксана-1,3» [20]

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Прозрачная легкоподвижная жидкость от бесцветного до светло-желтого цвета
Массовая доля диметилдиоксана	не регламентируется
Массовая доля триметилкарбинола, %, не более	7,0
Массовая доля суммы метилаля и МТБЭ, %, не более	0,1
Массовая доля метанола, %	отсутствие
Массовая доля воды, %, не более	0,3
Массовая доля тяжелого остатка, %, не более	0,3

Изопрен – бесцветная или желтоватая горючая жидкость, легко воспламеняется от искр и пламени, пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси по ТУ 241133-005-48158319-99

Температура кипения: 34⁰С

Температура самовоспламенения: 400⁰С

Плотность: 0,68 г/см³

Растворимость в воде при 20⁰С: не растворим

Регистрация паспорта безопасности вещества (РПБ): № 481583319.24.05247 от 15.12.1999 г.

Регистрация информационных карт потенциально опасных химических и биологических веществ (РПОХВ): ВТ № 000255 06.02.1995 г.

Физико-химические свойства 2-метилбутадиена-1,3 представлены в таблице 2.2

Таблица 2.2 – «Физико-химические свойства 2-метилбутадиен-1,3» [20]

Наименование показателя	Норма	
	Высший сорт	Первый сорт
Внешний вид	Прозрачная жидкость	
Массовая доля изопрена, %, не менее	99,0	99,0
Массовая доля суммы бутенов и пентенов, %, не более	1,0	1,0
Массовая доля циклопентадиена (ЦПД), %, не более	0,0001	0,0001
Массовая доля α-ацетиленовых углеводородов, %, не более	0,0002	0,0003
Массовая доля карбонильных соединений, %, не более	0,0003	0,002
Массовая доля сернистых соединений, %, не более	0,0002	0,0003
Массовая доля метилалаля, %, не более	0,0008	0,001
Массовая доля метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), %, не более	0,0001	–
Массовая доля ингибитора, %, не менее:		
-пара-трет-бутилпирокатехина	0,005	0,005
-древесно-смоляного ингибитора	0,01	0,01
Содержание нерастворимой влаги	отсутствуют	отсутствуют
Массовая доля перекисных соединений (на активный кислород), %, не более	0,0005	0,0005

Характеристика сырья и готовой продукции представлена в таблице 2.3

Таблица 2.3 – «Характеристика сырья и готовой продукции» [20]

№ п/п	Наименование сырья, материалов, полупродуктов	Государственный или отраслевой стандарт, СТП, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья	Показатели по стандарту, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели		
1	2	3	4	5		
1.	Изобутан-изобутиленовая фракция	Технологический регламент производства изобутан-изобутиленовой фракции	1. Содержание изобутилена	Состав, % масс: - легколетучие углеводороды до C ₃ включительно, не более - изобутилен, не менее - н-бутилены, не более - бутадиен-1,3, не более - углеводороды C ₅ и выше, не более - массовая доля воды, % - массовая доля общей серы, %, не более	Высший сорт отсутствие отсутствие 0,007	Первый сорт 0,3 отсутствие 0,007

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5
2.	Фракция изобутан-изобутиленовая	ТУ 2411-010-04605527-96 изм. № 1	1. Углеводородный состав 2. Содержание свободной воды	<p>1. Внешний вид Бесцветная прозрачная жидкость</p> <p>2. Углеводородный состав, % масс</p> <ul style="list-style-type: none"> - сумма C₃, не более 0,5 - сумма бутиленов, не более 1,0 - бутан, не более 2,0 - изобутилен, не менее 40,0 - сумма углеводородов C₅ и выше, не более 0,1 - содержание сероводорода и меркаптановой серы, % (по массе) отсутствие - Содержание свободной воды, % отсутствие
3.	Фракция изобутан-изобутиленовая	ТУ 0272-044-48418772-2008		<p>1. Массовая доля компонентов, %:</p> <ul style="list-style-type: none"> - сумма углеводородов C₃, не более 0,5 - н-бутиленов, не более 1,5 - изобутилен, не менее 38,0 - бутadiен 1,3, не более 0,1 <p>2. Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы 0,3</p> <p>3. Содержание свободной воды отсутствие отсутствие</p>

Продолжение таблицы 2.3

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

Продолжение таблицы 2.3

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

Продолжение таблицы 2.3

7.	Пар 13 ати	Проект	1. Давление 2. Температура	1. Давление, ати, не ниже 2. Температура, °С, не ниже 3. Содержание соединений железа, мкг/кг, не более	9,0 255 20
8.	Пар 20 ати	Проект	1. Давление 2. Температура	1. Давление, ати, не ниже 2. Температура, °С, не ниже	17,0 255
9.	Вода оборотная	Проект	1. Давление прямой воды 2. Температура прямой воды: - летом, - зимой	1. Давление прямой воды, кгс/см ² , не менее 2. Давление обратной воды, кгс/см ² , не более 3. Температура прямой воды, оС, не более - летом - зимой 4. ХПК, мг О ₂ /л, не более 5. Продукты производства 6. рН 7. Температура оборотной воды с любого аппарата, °С, не более	4,2 1,8 25 21 80,0 отсутствие 6,5÷8,5 35

2.2 Описание аппаратурно-технологической схемы синтеза ДМД

Реакция конденсации изобутилена с формальдегидом с получением 4,4-диметилдиоксана-1,3 происходит при контакте двух взаимонерастворимых фаз: водной, содержащей формальдегид с каталитическими кислотами (формальдегидная шихта) и углеводородной, содержащей изобутилен в изобутане. Синтез ДМД проводится при температуре 80 – 95°С под давлением 17 – 20 МПа, обеспечивающим жидкое состояние изобутан-изобутиленовой С₄-фракции.

Соотношение формальдегида к изобутилену при синтезе ДМД выдерживается в пределах 2:1.

Синтез ДМД осуществляется в трех кожухотрубных реакторах Р1, Р2 и Р3, соединенных последовательно между собой.

Реакционная масса движется по прямоточной схеме.

Формалиновая шихта насосом Н5 подается в подогреватель Т4, где нагревается до 95°С вторичным паром давления 0,6 МПа, подаваемого в межтрубное пространство.

Изобутан-изобутиленовая С₄-фракция подогревается паром в теплообменнике Т1 до 7°С и направляется на экстракцию побочных продуктов из водного слоя синтеза ДМД в экстрактор К1.

Выходящая из верха экстрактора К1 фракция С₄, пройдя через подогреватель Т2, поступает в нижнюю часть реактора Р1.

В подогревателе Т2 изобутан-изобутиленовая фракция С₄ нагревается до температуры реакции (95°С) паром давления 0,6 МПа, подаваемым в межтрубное пространство.

При прямоточной схеме движения реакционная масса из верхней части реактора Р1 поступает в нижнюю часть реактора Р2, и далее из верхней части реактора Р2 в нижнюю часть реактора Р3. Именно такое размещение реакторов способствует увеличению конверсии сырья до 85-90%. После чего реакционная

масса из верхней части реактора РЗ охлаждается в теплообменнике ТЗ оборотной водой и собирается в емкости Е2.

Из емкости Е2 реакционная масса направляется в отстойник О1, где происходит разделение продуктов на две фазы: масляный слой, содержащий углеводороды ДМД, 3-метилбутандиол-1,3 (МБД), ТМК, другие органические соединения, и водный слой, который содержит непрореагировавший формальдегид, смесь кислот и растворенные в воде продукты реакций.

Водный слой из отстойника О1 дополнительно отстаивается и направляется на переработку.

Масляный слой из отстойника О1 поступает на отмывку от формальдегида и кислот и направляется на переработку. [20]

2.3 Аналитический контроль технологического процесса синтеза ДМД

В таблице 2.4 представлен аналитический контроль технологического процесса синтеза ДМД.

Таблица 2.4 – Аналитический контроль качества технологического процесса синтеза ДМД

№ п/п	Наименование стадий процесса, анализируемый продукт	Место отбора пробы (место установки средства измерения)	Контролируемые показатели	Методы контроля	Норма	Частота контроля	Кто контролирует
1	2	3	4	5	6	7	8
1.1	Конденсация изобутилена с формальдегидом Формальдегидная шихта	После аппарата № 2/1-2	Формальдегид, % масс. Щавелевая кислота, % масс. Щавелевая + ортофосфорная кислота, % масс.	Гидроксилламинный № 395 Метод нейтрализации № 420 Метод нейтрализации № 421	20,0÷40,0 0,7÷1,5 не более 3,0	6 раз в сутки 6 раз в сутки по требованию	ЛКП изопрена, СКИ
1.2	Изобутан-изобутиленовая фракция	Из аппарата № 14/2	Состав, % масс.: - изобутилен - C ₂ - C ₃ - бутилены - бутадиен - C ₅ и выше - изобутан	Хроматографический № 245	не менее 40 не более 0,5 не более 0,1 не более 0,2 не более 0,05 остальное	1 раз в сутки	ЛКП бутадиена, СБК

Продолжение таблицы 2.4

1.3	Водный слой	Водный слой из емкости № 16а	Формальдегид, % масс.	Гидроксиламин-ный № 395	не более 11,0	1 раз в сутки	ЛКП изопрена, СКИ
			Щавелевая кислота, % масс.	Метод нейтрализации № 420	0,6÷1,5		
			Ортофосфорная кислота, % масс.	Колориметрический № 555	не более 2,5		
			Высококипящие побочные продукты (ВПП), % масс.	Вискозиметрический МИ-846-10-НТЦ	не более 20,0		
			Состав, % масс.	Хроматографический № 369	не регламентируется		
		Из холодильников № 19/2,3	Формальдегид, % масс.	Гидроксиламин-ный № 395	не более 11,0	2 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ
			Щавелевая кислота, % масс.	Метод нейтрализации № 420	0,6÷1,5		
			Ортофосфорная кислота, % масс.	Колориметрический № 555	не более 2,5		
2.	Отмывка масляного слоя						
2.1	Масляный слой после отмывки	После колонн № 22, 309/2	Формальдегид, % масс.	Гидроксиламинный № 395	не более 1,0	3 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ

Продолжение таблицы 2.4

			Щавелевая + ортофосфорная кислота, % масс.	Метод нейтрализации № 421	не более 0,1	3 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ
3.	Экстракция водного слоя						
3.1	Формальдегидная вода (рафинат)	После экстрактора № 309/1	Состав, %, масс.	Хроматографический № 369	не регламентируется	3 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ
4.	Выделение из масляного слоя фракции возвратного изобутана						
4.1	Возвратная изобутан-изобутиленовая фракция (верх колонны № 29/2)	Из линии подачи возвратного изобутана в отделение Д-1а	Углеводородный состав, % масс: - изобутилен - тяжелый остаток - метанол	Хроматографический № 355 Хроматографический № 354 Хроматографический № 704	не более 20,0 не более 0,5 не регламентируется	3 раза в сутки 3 раза в сутки по требованию	ЛКП изопрена, СКИ
4.2	Кубовый продукт колонны № 29/2	На линии из куба колонны № 29/2 в колонну № 88/2	Углеводороды C ₄ , % масс.	Хроматографический № 361	не более 2,0	1 раз в сутки	ЛКП изопрена, СКИ
4.3	Выделение из масляного слоя фракции ТМК (верх колонны № 88/2)	Из линии подачи дистиллята колонны № 88/2 в реакторный блок	Углеводородный состав, % масс.	Хроматографический МИ-717-10-НТЦ	не регламентируется	1 раз в неделю	ЛКП изопрена, СКИ

Продолжение таблицы 2.4

5. 5.1	Упарка водного слоя Дистиллят колонны № 175/2	Из линии подачи дистиллята в экстрактор № 309/1 (насос № 83/1-2)	Формальдегид, % масс. Сумма кислот, % масс	Хроматографический № 369 Метод нейтрализации № 421	не более 7,0 не более 0,08	3 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ
5.2	Кубовая жидкость колонны № 175/2	Из линии подачи кубовой жидкости на всас насоса № 4/1-2	Формальдегид, % масс. Щавелевая кислота, % масс. ВПП, % масс. Метанол, % масс.	Гидроксиламинный № 395 Метод нейтрализации № 420 Вискозиметрический МИ-846-10-НТЦ Хроматографический № 369	не регламентируется не регламентируется не регламентируется не регламентируется	3 раза в сутки 3 раза в сутки по требованию по требованию	ЛКП изопрена, СКИ
6. 6.1	Укрепление обезметанолённого формалина Дистиллят колонны № 175/1	Из линии нагнетания насоса № 181/3,4	Формальдегид, % масс. Метанол, % масс.	Хроматографический № 369 Хроматографический № 369	не регламентируется не регламентируется	3 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ

Продолжение таблицы 2.4

6.2	Кубовая жидкость колонны № 175/1	Из линии подачи кубовой жидкости на всас. насоса № 4	Формальдегид, % масс.	Хроматографический № 369	40,0÷55,0	3 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ
7.	Укрепление формальдегидной воды						
7.1	Питание колонн № 210/1,4	Из линии подачи питания в колонну	pH Формальдегид, % масс.	Потенциометрический № 207 Гидроксиламин-ный № 395	4÷7 не более 9,0	3 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ
	Питание колонн № 210/3	Из линии подачи питания в колонну	pH Формальдегид, % масс. Метанол	Потенциометрический № 207 Гидроксиламин-ный № 395 Хроматографический № 369	4÷7 не более 9,0 не регламентируется	3 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ
7.2	Дистиллят колонны № 210/1,4	Из линии подачи флегмы	Формальдегид, % масс.	Хроматографический № 369	18,0 ÷ 38,0	6 раз в сутки с каждой колонны	ЛКП изопрена, СКИ
	№ 210/3	На линии отбора формальдегидных паров	Формальдегид, % масс.	Хроматографический № 369	25,0 ÷ 45,0		
7.3	Кубовая жидкость колонн № 210/1,3,4	Из линии вывода кубовой жидкости в ЦВВ	Формальдегид, % масс. ХПК, мгО ₂ /дм ³	Гидроксиламин-ный № 395 Согласно ПНДФ 14.1:2.100-97	не более 0,2 не более 2000	12 раз в сутки 6 раз в сутки	ЛКП изопрена, СКИ Лаборатория СПЛ

Продолжение таблицы 2.4

8	Обезметаноливание формалина						
8.1	Дистиллят колонны № 146	На линии подачи флегмы в колонну № 146	Формальдегид, % масс. Углеродородный состав, % масс.	Хроматографический № 369 Хроматографический № 369	не более 20,0 не регламентируется	2 раза в сутки 1 раз в сутки	ЛКП изопрена, СКИ
8.2	Кубовая жидкость колонны № 146	Из линии подачи кубовой жидкости в отделение И-16	Метанол, % масс. Формальдегид, % масс.	Хроматографический № 369 Хроматографический № 369	не более 2,5 не регламентируется	3 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ
8.3	Кубовая жидкость скруббера № 88/1		Состав, % масс: - формальдегид - метанол - ДМД - ТМК - сумма C ₄ - вода	Хроматографический № 369	не регламентируется	1 раз в неделю	ЛКП изопрена, СКИ
8.4	Обезметаноленный формалин – кубовая жидкость колонны № 502	На нагнетании насоса № 507/1,2	Метанол, % масс.	Хроматографический № 369	не более 1,5	3 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ
8.5	Дистиллят колонны № 502 – метанол-возврат	На клапанной сборке вывода метанола-возврата в отделение И-16	Формальдегид, % масс. Метанол, % масс.	Хроматографический № 369 Хроматографический № 369	не более 10,0 не регламентируется	3 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ

Продолжение таблицы 2.4

8.6	Продукт ёмкости № 508	Дренажный вентиль на линии вывода продукта в ХЗК или емкость № 162а	Формальдегид, % масс. ХПК, мгО ₂ /дм ³	Гидроксиламинный № 395 Согласно ПНДФ 14.1:2.100-97	не регламентируется не более 2000	по требованию	ЛКП изопрена, СКИ Лаборатория СПЛ
9.	Выделение диметилдиоксана-ректификата						
9.1	Дистиллят колонны № 64	Из линии подачи ДМД - ректификата в отделение И-7	Состав, % масс.: - ТМК - вода - сумма метилаля + МТБЭ - метанол - тяжелый остаток	Хроматографический № 358	не более 7,0 не более 0,3 не более 0,1 отс. не более 0,3	2 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ
9.2	Кубовый продукт колонны № 64	Насос № 74/1,2	ДМД, % масс.	Хроматографический № 360	не более 0,5	3 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ

Продолжение таблицы 2.4

10	Разгонка высококипящих побочных продуктов на фракции						
10.1	Кубовый продукт колонны № 75/2 (оксаль)	Из линии вывода кубовой жидкости в отделение И-7	Температура вспышки в открытом тигле, °С Плотность, г/см ³	ГОСТ 4333-87 Ареометрический № 463	не менее 130 1,02- 1,12	3 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ
10.2	Кубовый продукт колонны № 75/1 (оксанол)	Из линии вывода кубовой жидкости в отделение И-7	Температура вспышки в открытом тигле, °С Температура начала кипения, °С Плотность, г/см ³	ГОСТ 4333-87 ГОСТ 2177-99 Ареометрический № 463	не менее 120 не менее 225 1,06 ÷ 1,1	3 раза в сутки 2 раза в сутки 4 раза в сутки	ЛКП изопрена, СКИ

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Расчет материального баланса

Схема материальных потоков представлена на рисунке 3.1. [20]

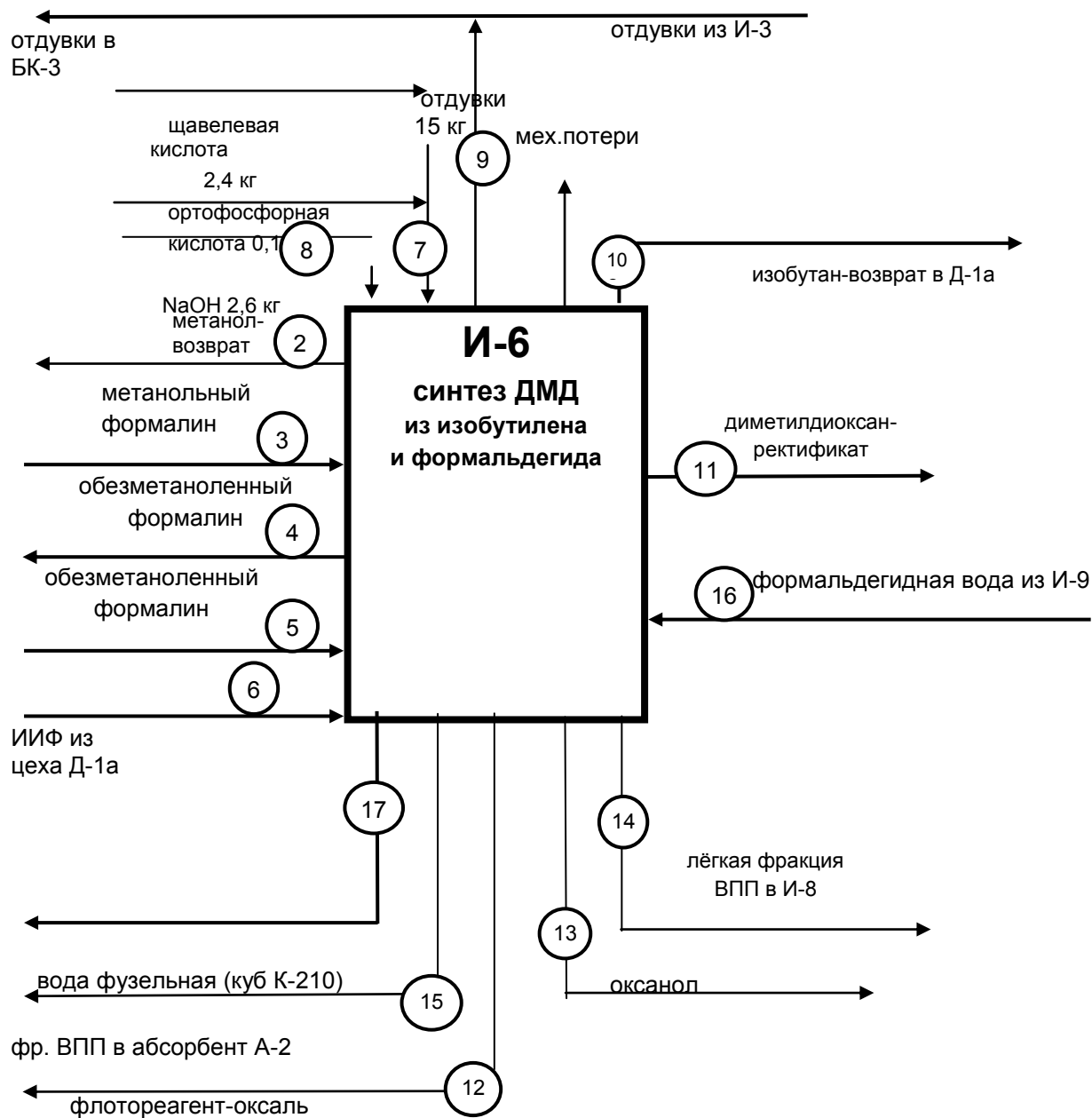


Рисунок 3.1 – Схема материальных потоков

В таблице 3.1 приведен состав изобутан-изобутиленовой фракции С4.

Таблица 3.1 – Состав C₄-фракции

Углеводород	Состав, масс. %
Бутан	2
Изобутан	4
Изобутилен	90
Бутен-1	4

В таблице 3.2 приведен состав формалина.

Таблица 3.2 – Состав формалина

Название вещества	Состав, масс. %
Формальдегид	30
Метанол	1
Вода	69

Мольное соотношение исходных реагентов:

Изобутилен:Формальдегид:Серная кислота = 0,8:1,2:0,00005

Серная кислота (97%) с плотностью 1,8363г/см³.

Степень превращения формальдегида:

До ДМД – 80%

До МБД – 15%

Степень превращения изобутилена до ТМК – 5%.

40% образовавшегося ТМК расходуется на образование метил-трет-бутилового эфира; 60% МБД расходуется на образование ИПЭС.

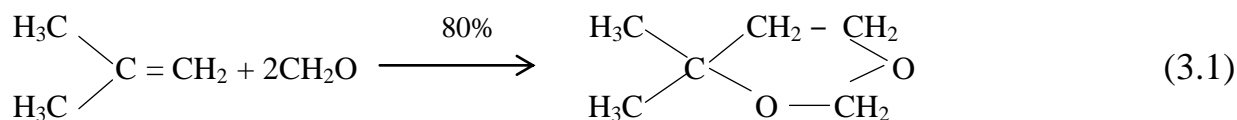
Оставшийся CH₂O реагирует с бутеном-1, с образованием 4-этилдиоксана-1,3 (ЭД).

В третьем кожухотрубном реакторе синтеза ДМД образуется 2 слоя: водный содержит 95% воды, 99% серной кислоты, 89% метанола, 5% ДМД, 8% МБД, 6% ТМК, 9% ИПЭС, а масляный – все остальное.

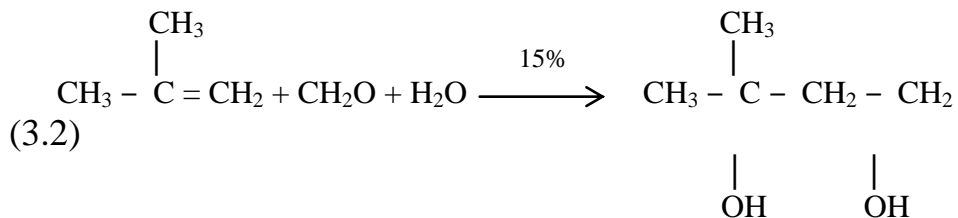
Потери формальдегида – 2%

Производительность установки по формальдегиду – 28 т/час

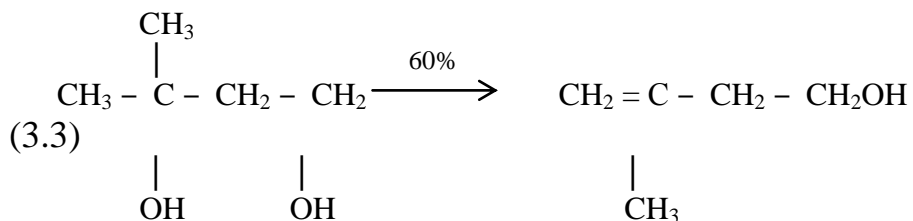
Реакция получения ДМД [3, с. 75]:



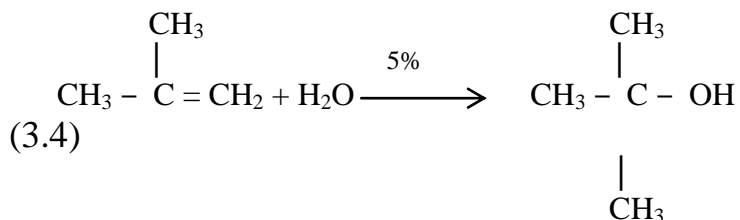
Реакция получения МБД [4, с. 37]:



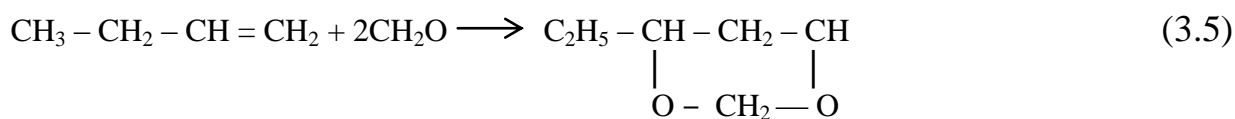
Реакция получения ИПЭС [4, с. 22]:



Реакция получения ТМК [4, с. 37]:



Реакция получения ЭД [4, с. 40]:



Молекулярные массы веществ, участвующих в реакции Принса:

Молекулярная масса изобутилена: 56 кг/кмоль;

Молекулярная масса формальдегида: 30 кг/кмоль;

Молекулярная масса 4,4-диметилдиоксана-1,3: 116 кг/кмоль;

Молекулярная масса 3-метилбутандиола-1,3: 104 кг/кмоль;

Молекулярная масса изопропенилэтилового спирта: 86 кг/кмоль;

Молекулярная масса триметилкарбинола: 74 кг/кмоль;

Молекулярная масса 4-этилдioxсана-1,3: 116 кг/кмоль.

Перевод производительности установки к кг/ч:

$$28 \text{ т/час} = 28000 \text{ кг/ч}$$

Расчет потерь формальдегида при 2% :

$$28000 \times 0,02 = 560 \text{ кг/ч}$$

$$28560 \times 0,02 = 571,20 \text{ кг/ч}$$

Количество CH_2O :

$$28560 - 571,2 = 27988,80 \text{ кг/ч}$$

Мольное соотношение исходных реагентов:

Изобутилен : Формальдегид : Серная кислота

$$0,8 : 1,2 : 0,00005$$

$$746,36 : 932,96 : 0,046648 \times 97 = 4,52$$

Количество изобутилена:

$$746,36 \times 56 = 41796,16 \text{ кг/ч}$$

Расчет ДМД:

$$932,96 \times 0,8 = 746,36 \text{ кмоль/ч}$$

Формальдегид–ДМД–Изобутилен

$$2 \text{ моль} - 1 \text{ моль} - 1 \text{ моль}$$

$$746,36 - 373,18 - 373,18$$

$$373,18 \times 116 = 43288,88 \text{ кг/ч (ДМД)}$$

$$373,18 \times 56 = 20898,08 \text{ кг/ч (Изобутилен)}$$

$$746,36 \times 30 = 22390,80 \text{ кг/ч (Формальдегид)}$$

Расчет МБД:

$$932,96 \times 0,15 = 139,94 \text{ кмоль/ч}$$

Формальдегид–МБД–Вода–Изобутилен

$$1 \text{ моль} - 1 \text{ моль} - 1 \text{ моль} - 1 \text{ моль}$$

$$139,94 \times 104 = 14553,76 \text{ кг/ч (МБД)}$$

$$139,94 \times 56 = 7836,64 \text{ кг/ч (Изобутилен)}$$

$$139,94 \times 18 = 2518,92 \text{ кг/ч (Вода)}$$

$$139,94 \times 30 = 4198,20 \text{ кг/ч (Формальдегид)}$$

Расчет ТМК:

$$746,36 \cdot 0,05 = 37,31 \text{ кмоль/ч}$$

Изобутилен–Вода–ТМК

$$1 \text{ моль} - 1 \text{ моль} - 1 \text{ моль}$$

$$37,31 \cdot 74 = 2760,94 \text{ кг/ч (ТМК)}$$

$$37,31 \cdot 18 = 671,58 \text{ кг/ч (Вода)}$$

$$37,31 \cdot 56 = 2089,36 \text{ кг/ч (Изобутилен)}$$

Расчет ИПЭС:

$$139,94 \cdot 0,6 = 83,96 \text{ кмоль/ч}$$

МБД–ИПЭС–H₂O

$$1 \text{ моль} - 1 \text{ моль} - 1 \text{ моль}$$

$$83,96 \cdot 86 = 7220,56 \text{ кг/ч (ИПЭС)}$$

$$83,96 \cdot 18 = 1511,28 \text{ кг/ч (Вода)}$$

$$83,96 \cdot 104 = 8731,84 \text{ кг/ч (МБД)}$$

Расчет ЭД:

$$932,96 - 746,36 - 139,94 = 46,66 \text{ кмоль/ч}$$

Формальдегид–ЭД–Бутен-1

$$2 \text{ моль} - 1 \text{ моль} - 1 \text{ моль}$$

$$46,66 - 23,33 - 23,33$$

$$23,33 \cdot 116 = 2706,28 \text{ кг/ч (ЭД)}$$

$$23,33 \cdot 56 = 1306,48 \text{ кг/ч (Бутен-1)}$$

$$46,66 \cdot 30 = 1399,80 \text{ кг/ч (Формальдегид)}$$

При конверсии изобутилена 85% расход серной кислоты составляет 5,21 кг/ч. С учетом того, что последний (третий) реактор загружен катионитом, расход серной кислоты сокращается до 4,66 кг/час.

$$85\% - 5,21 \text{ кг/ч}$$

$$76\% - X \text{ кг/ч}$$

$$X = 4,66 \text{ кг/ч}$$

Результаты расчета материального баланса сводится в таблицу 3.3.

Таблица 3.3 – Материальный баланс

Приход				Расход		
Компонент		кг/ч	% масс.	Компонент	кг/ч	% масс.
Формалин	Формальдегид	27988,80	30	Вода	62695,16	
	Метанол	932,96	1	Серная кислота	4,66	
	Вода	64374,24	69	Метанол	932,96	
Фракция C ₄	Бутан	928,80	2	4,4-диметилдиоксан-1,3	43288,88	
	Изобутан	1857,60	4	3-метилбутандиол-1,3	5821,50	
	Изобутилен	41796,16	90	Триметилкарбинол	1656,56	
	Бутен-1	1857,60	4	Изопропенилэтиловый спирт	7220,56	
Серная кислота (97%)	Серная кислота	4,52	97	Бутан	928,80	
	Вода	0,14	3	Изобутан	1857,60	
				Изобутилен	10972,08	
				Бутен-1	551,12	
				4-этилдиоксан-1,3	2706,28	
				Потери	571,20	2
				Общие потери	533,46	
Σ		139740,82	100	Σ	139740,82	100

3.2 Расчет энергетического баланса

Общая формула для расчета теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5, \quad (3.6)$$

где Q_1 – теплота реагентов;

Q_2 – отводимое тепло хладагентом;

Q_3 – тепловой эффект реакции;

Q_4 – теплота продуктов реакции;

Q_5 – потери в окружающую среду.

Расчет теплоты реагентов

Физическая теплота сырья определяется по формуле:

$$Q_1 = c_p \cdot G \cdot t, \quad (3.7)$$

где c_p – теплоемкость при данной температуре, Дж/К·кг;

G – количество вещества, кг/ч;

t – температура, К.

Для нахождения теплоёмкости компонентов, используя литературные данные, зададимся температурой 368 К. Рассчитаем теплоёмкости компонентов сырья с помощью формулы:

$$c_p^{\text{моль}} = A_0 + A_1 \cdot (T/1000) + A_2 \cdot (T/1000)^2 + A_3 \cdot (T/1000)^3 + A_{-2} \cdot (T/1000)^{-2}, \quad (3.8)$$

где $A_0, A_1, A_2, A_3, A_{-2}$ – термодинамические свойства веществ [21];

T – температура, К.

Тепловые характеристики исходных реагентов приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – «Тепловые характеристики исходных реагентов» [21]

Компонент	A_0 , кДж/К × кмоль	A_1 , кДж/К × кмоль	A_2 , кДж/К × кмоль	A_3 , кДж/К × к моль	A_{-2} , кДж/К × кмоль	$c_p^{\text{моль}}$, кДж/К × к моль
Бутан	-37,2	511,4	-347,2	99,0	0,92	115,70
Изобутан	-37,4	523,8	-367,0	107,5	0,69	116,11
Бутен-1	-21,6	419,6	-282,4	80,0	0,46	101,95
Изобутилен	-8,2	376,8	-235,2	62,3	0,38	104,52
Формальдегид	5,8	89,8	-40,1	5,7	0,55	37,76
Метанол	-10,5	182,0	-116,6	28,8	0,83	48,24
Серная кислота	83,3	345,3	-492,7	263,2	-0,95	149,74
Вода	30,2	6,7	6,5	-2,3	0,08	34,02

Перевод мольной удельной теплоёмкости в массовую считается по формуле:

$$c_p = c_p^{\text{моль}} / M, \quad (3.9)$$

где M – молярная масса, кг/моль;

$c_p^{\text{моль}}$ – теплоемкость, кДж/К·кмоль.

$$c_p (\text{Бутан}) = 115,70 / 58 = 1,9948 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$$

$$c_p (\text{Изобутан}) = 116,11 / 58 = 2,0018 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$$

$$c_p (\text{Бутен-1}) = 101,95/56 = 1,8205 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$$

$$c_p (\text{Изобутилен}) = 104,52/56 = 1,8664 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$$

$$c_p (\text{Формальдегид}) = 37,76/30 = 1,2586 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$$

$$c_p (\text{Метанол}) = 48,24/32 = 1,5075 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$$

$$c_p (\text{Серная кислота}) = 149,74/98 = 1,5279 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$$

$$c_p (\text{Вода}) = 34,02/18 = 1,8900 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$$

Расчет физического тепла сырья при температуре 368 К:

$$Q (\text{Бутан}) = 1,9948 \cdot 928,80 \cdot 368 = 0,6818 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q (\text{Изобутан}) = 2,0018 \cdot 1857,60 \cdot 368 = 1,3684 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q (\text{Бутен-1}) = 1,8205 \cdot 1857,60 \cdot 368 = 1,2444 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q (\text{Изобутилен}) = 1,8664 \cdot 41796,16 \cdot 368 = 28,7069 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q (\text{Формальдегид}) = 1,2586 \cdot 27988,88 \cdot 368 = 12,9634 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q (\text{Метанол}) = 1,5075 \cdot 932,96 \cdot 368 = 0,5175 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q (\text{Серная кислота}) = 1,5279 \cdot 4,52 \cdot 368 = 0,5245 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q (\text{Вода}) = 1,8900 \cdot 64374,38 \cdot 368 = 44,7736 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_1 = (0,6818 + 1,3684 + 1,2444 + 28,7069 + 12,9634 + 0,5175 + 0,5245 + 44,7736) \times \\ \times 10^6 = 90,7805 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой эффект реакции

Тепловой эффект реакции получения ДМД составляет 541,39 кДж/кг

$$Q_3 = 541,39 \cdot 0,0022 \cdot 43288,88 = 0,0515 \cdot 10^6 \text{ кДж/кг}$$

Расчет теплоты продуктов реакции

Расчет ведется аналогично расчету теплоты реагентов при той же температуре 368К.

Тепловые характеристики продуктов реакции приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – «Тепловые характеристики продуктов реакции» [21]

Компонент	$A_0,$ кДж/К × кмоль	$A_1,$ кДж/К × кмоль	$A_2,$ кДж/К × кмоль	$A_3,$ кДж/К × к моль	$A_2,$ кДж/К × кмол ь	$c_p^{\prime},$ кДж/К × к моль
Вода	30,2	6,7	6,5	-2,3	0,08	34,02
Серная кислота	83,3	345,3	-492,7	263,2	-0,95	149,74
Метанол	-10,5	182,0	-116,6	28,8	0,83	48,24
ДМД	–	–	–	–	–	–
МБД	–	–	–	–	–	–
ТМК	-25,8	555,6	-404,3	121,4	0,55	134,02
ИПЭС	-25,8	555,6	-404,3	121,4	0,55	134,02
ЭД	–	–	–	–	–	–
Бутан	-37,2	511,4	-347,2	99,0	0,92	115,70
Изобутан	-37,4	523,8	-367,0	107,5	0,69	116,11
Бутен-1	-21,6	419,6	-282,4	80,0	0,46	101,95
Изобутилен	-8,2	376,8	-235,2	62,3	0,38	104,52

Перевод мольной удельной теплоёмкости в массовую считается по формуле:

$$c_p = c_p^{\prime} / M, \quad (3.10)$$

где M – молярная масса вещества, кг/моль ;

c_p^{\prime} – теплоемкость, кДж/К × кмоль.

$$c_p (\text{ДМД}) = 257,78 \text{ Дж}/(\text{моль} \times \text{К}) \quad [20]$$

$$c_p (\text{МБД}) = 285,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \times \text{К}) \quad [20]$$

$$c_p (\text{ЭД}) = 257,78 \text{ Дж}/(\text{моль} \times \text{К}) \quad [20]$$

Перевод значения молярной теплоемкости для ДМД, МБД и ЭД из Дж/(моль × К) в кДж/(кг × К)

$$c_p (\text{ДМД}) = 0,25778/116 = 0,0022 \text{ кДж}/(\text{кг} \times \text{К})$$

$$c_p (\text{МБД}) = 0,28580/104 = 0,0027 \text{ кДж}/(\text{кг} \times \text{К})$$

$$c_p (\text{ЭД}) = 0,25778/116 = 0,0022 \text{ кДж}/(\text{кг} \times \text{К})$$

$$c_p (\text{Вода}) = 34,02/18 = 1,8900 \text{ кДж}/(\text{кг} \times \text{К})$$

$$c_p (\text{Серная кислота}) = 149,74/98 = 1,5279 \text{ кДж}/(\text{кг} \times \text{К})$$

$$c_p (\text{Метанол}) = 48,24/32 = 1,5075 \text{ кДж}/(\text{кг} \times \text{К})$$

$$c_p (\text{ТМК}) = 134,02/74 = 1,8110 \text{ кДж}/(\text{кг} \times \text{К})$$

$$c_p (\text{ИПЭС}) = 134,02/86 = 1,5584 \text{ кДж}/(\text{кг} \times \text{К})$$

$$c_p (\text{Бутан}) = 115,70/58 = 1,9948 \text{ кДж}/(\text{кг} \times \text{К})$$

$$c_p (\text{Изобутан}) = 116,11/58 = 2,0018 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$$

$$c_p (\text{Бутен-1}) = 101,95/56 = 1,8205 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$$

$$c_p (\text{Изобутилен}) = 104,52/56 = 1,8664 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$$

Расчет физического тепла продуктов реакции при температуре 368К:

$$Q (\text{ДМД}) = 0,0022 \cdot 43288,88 \cdot 368 = 0,0350 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q (\text{МБД}) = 0,0027 \cdot 5821,50 \cdot 368 = 0,0057 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q (\text{ЭД}) = 0,0022 \cdot 2706,28 \cdot 368 = 0,0022 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q (\text{Вода}) = 1,8900 \cdot 62695,16 \cdot 368 = 43,6057 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q (\text{Серная кислота}) = 1,5279 \cdot 4,66 \cdot 368 = 0,0026 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q (\text{Метанол}) = 1,5075 \cdot 932,96 \cdot 368 = 0,5175 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q (\text{ТМК}) = 1,8110 \cdot 1656,56 \cdot 368 = 1,1040 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q (\text{ИПЭС}) = 1,5584 \cdot 7220,56 \cdot 368 = 4,1409 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q (\text{C}_4\text{H}_{10}) = 1,9948 \cdot 928,80 \cdot 368 = 0,6818 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q (\text{iC}_4\text{H}_{10}) = 2,0018 \cdot 1857,60 \cdot 368 = 1,3684 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q (\text{C}_4\text{H}_8) = 1,8205 \cdot 551,12 \cdot 368 = 0,3692 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q (\text{iC}_4\text{H}_8) = 1,8664 \cdot 10972,08 \cdot 368 = 7,5360 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q_4 = (0,0350 + 0,0057 + 0,0022 + 43,6057 + 0,0026 + 0,5175 + 1,1040 + 4,1409 + 0,6818 + 1,3684 + 0,3692 + 7,5360) \cdot 10^6 = 59,3690 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

Потери тепла в окружающую среду

Потери в окружающую среду принимаются в размере 5%:

$$Q_5 = (Q_1 + Q_3) \cdot 0,05 \quad (3.11)$$

$$Q_5 = (90,7808 + 0,0515) \cdot 0,05 = 4,5648 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

Расчет отводимого тепла хладагентом

$$Q_2 = Q_4 + Q_5 - Q_1 - Q_3 \quad (3.12)$$

$$Q_2 = (59,3690 + 4,5648 - 90,7808 - 0,0515) \cdot 10^6 = -26,8985 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

Энергия кДж/ч переводится в кВт/ч.

Расчет энергетического баланса сводится в таблицу 3.6.

Таблица 3.6 – Энергетический баланс

Приход тепла	кВт/ч	Расход тепла	кВт/ч
Тепло реагентов	25216,88	Тепло продуктов	16491,38
Тепло отводимое хладагентом	- 7471,80		
Тепловой эффект реакции	14,30	Потери тепла	1268,02
Σ	17759,38	Σ	17759,38

3.3 Расчет количества и объема слоя катионита в модернизированном реакторе синтеза ДМД

Технические характеристики кожухотрубного реактора синтеза ДМД приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – «Технические характеристики кожухотрубного реактора синтеза ДМД и насоса – для подачи формальдегидной шихты в реакторы» [20]:

Наименование технического устройства	Техническая характеристика	
Вертикальный трубчатый реактор для синтеза ДМД	Диаметр трубной части	- 2044 мм
	Диаметр труб	- 204 × 8 мм
	Высота труб	- 14980 мм
	Количество труб	- 37 шт.
Насос – для подачи формальдегидной шихты в реакторы	Производительность	- 65 м ³ /ч

Количество непрореагировавшего изобутилена–10972,08 кг

Расчет катионита, необходимого для засыпки в реактор [17]:

20 масс. ч. катионита–100 масс. ч. непрореагировавшего изобутилена

m_K кг катионита– 10972,08 кг непрореагировавшего изобутилена

$m_K = 2194,42$ кг катионита необходимо засыпать в реактор

Удельный объем– обратная величина удельной плотности [18] :

$$4,0 \text{ см}^3/\text{г} - 0,25 \text{ г}/\text{см}^3 \text{ (} 250 \text{ кг}/\text{м}^3 \text{)}$$

Расчет объема слоя катионита:

$$1 \text{ м}^3 - 250 \text{ кг/м}^3$$

$$v_{KI} \text{ м}^3 - 2194,42 \text{ кг}$$

$$v_{KI} = 8,78 \text{ м}^3$$

Расчет площади сечения реактора:

$$S = \frac{\pi \cdot D^2}{4}, \quad (3.13)$$

где $\pi = 3,14$;

D^2 – диаметр реактора.

$$S = \frac{3,14 \cdot 2,04^2}{4} = 3,27 \text{ м}^2$$

Объем реакционной зоны аппарата:

$$V = S \cdot h, \quad (3.14)$$

где S – площадь сечения реактора;

h – высота реакционной зоны реактора.

$$V = 3,27 \cdot 14,90 = 48,72 \text{ м}^3$$

Высота слоя катионита:

$$H_1 = \frac{v_K}{S}, \quad (3.15)$$

где v_K – объем слоя катионита;

S – площадь сечения реактора.

$$H_1 = \frac{8,78}{3,27} = 2,69 \text{ м}$$

В силу того, что катионит разбухает, а реакционная масса приподнимает слой катионита, реактор можно заполнить катализатором не более, чем на 60%.

Высота слоя катионита при наполненности реактора на 60%:

$$14,90 \text{ м} - 100\%$$

$$H_2 \text{ м} - 60\%$$

$$H_2 = 8,94 \text{ м}$$

Объем, занимаемый слоем катионита при наполненности реактора на 60%:

$$2,79 \text{ м} - 8,78 \text{ м}^3$$

$$8,94 \text{ м} - v_{K2}$$

$$v_{K2} = 28,13 \text{ м}^3$$

Перевод производительности насоса в м³/с:

$$P_H = 65/3600 = 0,02 \text{ м}^3/\text{с}$$

Расчет скорости движения реакционной массы по высоте реактора:

$$\omega = \frac{P_H}{S}, \quad (3.16)$$

где P_H – производительность насоса;

S – площадь сечения.

$$\omega = \frac{0,02}{3,27} = 0,0061 \text{ м/с}$$

Расчет времени пребывания реакционной массы в реакторе:

$$\tau = \frac{h}{\omega}, \quad (3.17)$$

где h – высота реакционной зоны реактора;

ω – скорость движения реакционной массы по высоте реактора.

$$\tau = \frac{14,90}{0,0061} = 2442,62 \text{ с}$$

Перевод секунд в часы:

$$2442,62/3600 = 0,68 \text{ ч } (\approx 49 \text{ минут})$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной бакалаврской работе был модернизирован последний (третий) кожухотрубный реактор синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3, путем замены его на адиабатический реактор без потери выхода целевого продукта.

Проведена замена катализатора процесса получения ДМД на катионит.

В результате модернизация достигается снижение количества кислоты, кислых сточных вод, теплоносителя, уменьшение коррозии оборудования и коррозионной активности среды, появляется возможность проводить процесс получения ДМД в более мягких условиях.

Выполнены расчеты материального и энергетического балансов, где исходными данными является производительность установки синтеза ДМД по формалиновой шихте.

Выполнены расчеты количества и объема слоя катионита в модернизированном реакторе синтеза ДМД.

Выполнена графическая часть бакалаврской работы.

Цель, поставленная в начале дипломного проекта, достигнута.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза. – М. : Химия, 1968. – 848 с.
2. Кирпичников П. А., Береснев В. В., Попова Л. М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука : учебное пособие для вызов. – Л. : Химия, 1986. – 224 с.
3. Башкатов Т. В., Жигалин Я. Л. Технология синтетических каучуков : Учебник для техникумов. – Л. : Химия, 1987. – 360 с.
4. Огородников С. К., Идлис Г. С. Производство изопрена. – Л. : Химия, 1973. – 296 с.
5. Огородников С. К. Формальдегид. – Л. : Химия, 1984. – 280 с.
6. Свойство синтетического цис-1,4-полиизопрена, содержащего в полимерной цепи гидроксильные группы. – Каучук и резина. – М. : Химия. 1975. – 320 с.
7. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии. Ч.1,2. / Ю. П. Дытнерский. – М. : Химия, 1995. – 730 с.
8. Способ получения изопрена.
Патент РФ №: 2330007, МПК: C07C 2/86, C07 11/18, опубл. 27.07.2008.
9. Способ получения изопрена.
Патент РФ №: 2330006, МПК: C07C 2/86, C07 11/18, опубл. 27.07.2008.
10. Способ получения изопрена.
Патент РФ №: 2330007, МПК: C07C 2/88, C07F, C07 1/24, C07 11/18, опубл. 27.03.2008.
11. Способ получения изопрена.
Патент РФ №: 2304135, МПК: C07 11/18, опубл. 10.08.2007.
12. Способ получения изопрена.
Патент РФ №: 2330009, МПК: C07C 2/86, C07 11/18, C07C 1/20, опубл. 27.07.2008.

13. Способ одностадийного получения изопрена из изобутилена и формальдегида с использованием СВЧ - излучения.

Патент РФ №: 2417977, МПК: C07C 2/86, C07 11/18, опубл. 10.05.2011.

14. Способ получения изопрена.

Патент РФ №: 2177469, МПК: C07 11/18, опубл. 27.12.2001.

15. Способ получения изопрена.

Патент РФ №: 2235709, МПК: C07 11/18, опубл. 10.09.2004.

16. Способ получения изопрена, изобутилена и формальдегида.

Патент РФ №: 2436756, МПК: C07 11/18, C07C 1/20, C07C 11/09, C07C 47/04, B01J 19/32, опубл. 20.12.2011.

17. Способ получения бутадиена.

Патент РФ №: 2561734, МПК: C07 2/86, C07C 11/167, опубл. 20.12.2011.

18. ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия (с Изменениями N 1-5).

19. Одабашян Г. В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза : учебное пособие для вузов. – М. : Химия, 1982. – 240 с.

20. Постоянный технологический регламент ТР-И-6-40-11 производство диметилдиоксана из формальдегида и изобутилена цеха № И-6 ООО «Тольяттикаучук», 2000.

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

22. Liquid isoprene-butadiene rubber.

Патент US №: 6204320, МПК: B1, опубл. 20.03.2001.

23. Manufacture of isoprene.

Патент US №:3714285, МПК: A, опубл. 31.01.1973.

24. 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.

25. Isoprene production and catalyst therefor.

ПАТЕНТ US №:4000209, МПК: А, опубл. 28.11.1976.

26. Production of high purity isoprene.

ПАТЕНТ US №: 3270082, МПК: А, опубл. 30.08.1966.

27. Production of isoprene from isobutane.

ПАТЕНТ US №: 4091046, МПК: А, опубл. 23.05.1978.