

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

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры полностью)

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

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль))

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему: «Оптимизация работы ректификационной колонны установки И-6  
производства изопрена ООО «СИБУР Тольятти»

Студент

А.В. Королев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.Н. Шевченко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой к.п.н., доцент М.В. Кравцова

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

(личная подпись)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018г.

Тольятти 2018

## **Аннотация**

**Бакалаврскую работу выполнил:** Королев А.В.

**Тема работы:** «Оптимизация работы ректификационной колонны установки И-6 производства изопрена на предприятии ООО «СИБУР Тольятти»

**Научный руководитель:** Шевченко Ю.Н.

**Цель бакалаврской работы** - снижение вредного воздействия на окружающую среду и увеличение энергоэффективности процесса укрепления формальдегидной воды.

Пояснительная записка работы состоит из введения, четырех глав, заключения, списка используемых источников.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования, описывается цель, задачи, объект и предмет исследования. В первой главе описано существующая технология производства изопренового каучука на ООО «СИБУР Тольятти». Проанализированы свойства и методы получения изопрена. Во второй главе произведен анализ действующей в ООО «СИБУР Тольятти» схемы производства изопрена и укрепления формальдегидной воды. Определено направление модернизации действующих технологических схем. В третьей главе разработана технологическая схема позволяющая снизить расходы пара и электроэнергии при процессе укрепления формальдегидной воды. В четвертой главе проведен расчет экономического эффекта от предложенного способа модернизации действующей технологической схемы укрепления формальдегидной воды при производстве изопрена в ООО «СИБУР Тольятти».

Графическая часть работы содержит:

Объем пояснительной записки, к бакалаврской работе, включает: 79 страниц (6 рисунков, 6 таблиц, 64 источников использованной литературы). Графический материал выполнен на 5 листах.

## Содержание

Введение.....	4
1 Производственная технология получения изопрена.....	8
1.1 Общие сведения о предприятии ООО «СИБУР Тольятти»...	8
1.2 Общая характеристика производства изопрена.....	13
1.3 Свойства изопрена и основные методы его получения.....	13
2 Технологическая схема производства изопрена.....	23
2.1 Описание процесса получение изопрена.....	23
2.2 Описание процесса укрепления формальдегидной воды.....	34
3 Модернизация действующего производства.....	40
3.1 Краткое описание существующей технологии производства..	40
3.2 Основные условия технологического процесса.....	41
3.3 Основные опасности производства.....	44
3.4 Модернизация технологической схемы.....	47
4 Расчет эффективности проекта.....	49
4.1 Расчет экономии энергопотребления и экономического эффекта.....	49
4.2 Материальный баланс .....	52
Заключение.....	57
Список используемых источников.....	59
Приложение А .....	65
Приложение Б .....	66
Приложение В .....	67
Приложение Г .....	68
Приложение Д.....	69

## Введение

Каучуки изопреновой группы являются каучуками общего назначения. Благодаря высоким потребительским свойствам и стабильности физико-механических показателей, изопреновые каучуки являются хорошими заменителями натуральных каучуков. Физические и химические свойства материалов на основе синтетических изопреновых каучуков близки к натуральным. Кроме того, изопреновые каучуки имеют ряд преимуществ перед натуральными каучуками. У них нет неприятного запаха, они биологически инертны, у них гораздо лучше водостойкость.

Природный (натуральный) каучук так же является изопреновым каучуком. Он представляет из себя, высокомолекулярный неопределенный углеводород, с большим количеством двойных связей. Состав натурального каучука выражается формулой  $(C_5H_8)_n$  (где величина  $n$  составляет от 1000 до 3000) и он является полимером изопрена.

Природный каучук содержится в млечном соке каучуконосных деревьев, лиан и трав. Основным источником природного каучука - это тропические деревья. Еще одним природным полимером изопрена, но с другой конфигурацией молекул, является - гуттаперча. После получения каучука из млечного сока растений он подвергается вулканизации. Это процесс обрабатывания каучука серой или хлористой серой. При вулканизации каучук поглощает некоторое количество серы, и это улучшает его качества. Каучук становится эластичнее и стабильным в плане сохранения своих свойств. Как при значительных колебаниях температуры, так при химических воздействиях. Из каучука методом вулканизации, так же получают твердый материал - эбонит. Это весьма ценный продукт, с хорошими изоляционными свойствами. Для получения эбонита, каучук вулканизируют с содержанием серы до 40%. Эбонит используют в промышленности и производстве.

Изопрен - бесцветная, легко воспламеняющаяся жидкость. Это диеновый углеводород обладающий высокой реакционной способностью. Изопрен легко окисляется, образуя взрывоопасные пероксиды. Нижний предел взрываемости (НПВ) изопрена, 1,66% об. Верхний предел взрываемости (ВПВ) 11,5 % об. Изопрен токсичен, при высоких концентрациях способен действовать как наркотик (ПДК 40 мг/м<sup>3</sup>). При высоких концентрациях действует угнетающе на нервную систему, при низких концентрациях раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. При острых отравлениях появляется боль, шум в ушах, рвота, учащенный пульс.

Основная особенность изопрена, заключается в том, что при полимеризации он образует транс- и цис-полиизопреновые, изопреновые каучуки. Природный каучук является полимером изопрена, и так же является изопреновым каучуком.

Осенью 1953 года были открыты и запатентованы катализаторы виниловой полимеризации Циглера-Натта. Благодаря этому открытию стало возможным получать синтетические каучуки, равноценные или даже превосходящие по потребительским свойствам натуральным каучукам. За это открытие Карлу Циглеру и Джулио Натте в 1963 году была присуждена Нобелевская премия по химии. Контролируемая полимеризация углеводородов открыло путь для новых и очень полезных производственных процессов.

Изопрен используется в производстве синтетического изопренового каучука, бутилкаучука, новых видов сополимерных каучуков и т.д. В нашей стране в химической промышленности изопрен получают в основном двумя способами. Двухстадийным дегидрированием изопентана, взаимодействием изобутилена и формальдегида, и переработкой пиролизной фракции углеводородов C<sub>5</sub> совместно с продуктами дегидрирования изопентана.

Россия входит в пятерку стран лидеров по производству синтетических каучуков. Лидеры в мировом производстве синтетических каучуков, уделяют

большое внимание внедрению новых технологий в производстве. На мировых рынках спрос на эту продукцию очень высокий и по прогнозам специалистов будет расти. Изопреновые каучуки применяют при производстве автомобильных шин и других резинотехнических изделий. Развитию производству синтетических каучуков в России уделяется больше внимание.

Увеличение количества и качества каучуков; удовлетворенность потребителей, может быть достигнуто за счёт модернизации отрасли. Все ведущие мировые производители синтетических каучуков уделяют большое внимание модернизации производства. Повышение производительности труда, снижение энергозатрат и энергопотерь, развитие новых технологий будет способствовать улучшению конкурентоспособности. Достигается это, изучением научной литературы, разработкой и внедрением новых технологических процессов. Ввиду сложности процессов идущих в химической промышленности, применяются методы моделирования процессов. Для этого используются компьютеры и программное обеспечение позволяющие смоделировать и проанализировать происходящие технологические процессы.

На протяжении всей истории производства синтетических каучуков идет поиск новых методов и технологий синтеза изопрена. Успехи в этом деле главным образом обусловлены совершенствованием существующих технологий.

Значительную часть (около 70%) себестоимости синтетических изопреновых каучуков составляет себестоимость изопрена. И снижение себестоимости изопрена, позволяет существенно снизить себестоимость искусственных изопреновых каучуков. Тем самым повышая конкурентоспособность предприятия.

ООО «СИБУР Тольятти» в своем производстве получает изопрен из изобутилена и формальдегида.

В этой связи модернизация процесса получения изопрена, направленная на снижение энергетических затрат, сокращение сточных вод и снижение себестоимости изопрена является наиболее перспективным направлением.

Задачи работы:

1. Изучить возможность оптимизации работы ректификационной колонны установки И-6.
2. Разработать модернизированную технологическую схему укрепления формальдегидной воды.
3. Оценить экономическую эффективность модернизации.

## **1 Производственная технология получения изопрена**

### **1.1 Общие сведения о предприятии ООО «СИБУР Тольятти»**

«Решение о строительстве Куйбышевского завода синтетических каучуков было принято Советом министров Советского Союза в 1949 году. Первую продукцию на заводе получили 15 июня 1961 года. Через три года, на предприятии был получен первый изопреновый каучук. За свои достижения в 1966 году, завод был отмечен высокой правительственной наградой орденом Трудового Красного Знамени» [21]. В 2001 году предприятие было приобретено холдингом ОАО «СИБУР Холдинг».

«СИБУР Холдинг» является газоперерабатывающей и нефтехимической компанией. с уникальной бизнес-моделью, ориентированной на интегрированную работу двух основных сегментов – топливно-сырьевого и нефтехимического. В «СИБУР Холдинг» входят предприятия, деятельность которых сопряжена с эксплуатацией энергоемких производств, наличием вредных и опасных производственных факторов, воздействием на окружающую природную среду.

ООО «СИБУР Тольятти» это современное крупное предприятие, крупный поставщик синтетических каучуков и углеводородные фракции на внутренние и внешние рынки.

Марки выпускаемых в ООО «СИБУР Тольятти» искусственных каучуков указаны в таблице 1:



Таблица 1 - Синтетические каучуки выпускаемые в ООО «СИБУР Тольятти»

Наименование каучука	ГОСТ (ТУ)
Бутилкаучук синтетический	ТУ 2294-021-48158319-2001
Каучук синтетический БСК	ТУ 2294-023-48158319-2001
Каучук синтетический СКИ-3С	ТУ 2294-022-48158319-2001
Каучук синтетический бутадиен- альфаметилстирольный марки СКМС-30 АРКМ-15	ТУ 2294-044-48158319-2005
Каучук синтетический цис- изопреновый СКИ-3	ГОСТ 14925-79 ТУ 2294-037-48158319-2003
Каучук синтетический высокостирольный марки БСК-1904	ТУ 2294-031-48158319-2002

Помимо каучуков, предприятие выпускает различные виды фракций жидких углеводородов, присадки для бензинов и другие. Характеристики выпускаемой продукции соответствуют всем стандартам, а при производстве соблюдаются законодательные и нормативные требования к химическим промышленным предприятиям.

В качестве сырья для производства искусственных каучуков производимых предприятием ООО «СИБУР Тольятти» является продукция предприятий нефтепереработки различных регионов России.

ООО «СИБУР Тольятти» в своей работе стремиться, выпускать продукцию высокого качества, с соблюдением всех экологических норм и заботой о людях.

На предприятии используется эффективная интегрированная система менеджмента. Интегрированная система менеджмента – это часть системы общего менеджмента, в которой объединены требования к управлению качеством процессов и продукции, охране окружающей среды, охране труда

и профессионального здоровья, промышленной безопасности и энергетической эффективности.

Основами, послужившими разработке интегрированной системы менеджмента стали четыре международных стандарта:

ISO 9001 – система менеджмента качества.

ISO 14001 – система экологического менеджмента.

OHSAS 18001 – система менеджмента профессионального здоровья и безопасности.

ISO 50001 – система энергетического менеджмента.

В своей деятельности компания уделяет приоритетное внимание необходимости обеспечения безопасности работников и населения, проживающего в районах деятельности предприятий, предотвращения аварий, несчастных случаев, профессиональных заболеваний, загрязнения и снижения негативного воздействия на окружающую среду.

ООО «СИБУР Тольятти» это современное химическое предприятие, в котором непрерывно проходит процесс модернизации производства. Большое внимание уделяется развитию и совершенствованию всех производственных аспектов, с целью повышения конкурентоспособности и удовлетворения требований потребителей продукции предприятия.

Но в тоже время на предприятии используется очень много морально устаревшего оборудования. Предприятие было введено в эксплуатацию в 1961 году и неоднократно модернизировалось. К сожалению, из-за экономических трудностей процесс модернизации затянулся и многое оборудование требует замены.

Устаревшее оборудование не позволяет увеличить эффективность предприятия, снизить потери и объемов отходов производства.

На предприятии ведется работа направленная на снижение количества образуемых отходов, вредного воздействия на окружающую среду и уменьшения потерь сырья.

На предприятии ООО «СИБУР Тольятти» в технологических схемах производства используется большое количество насосного оборудования. В основном это центробежные насосы консольного типа с сальниковым или торцевым уплотнением. Для снижения вредного воздействия на окружающую среду консольные насосы заменяются на герметичные. При выходе из строя насосного оборудования возможно попадание перекачиваемого продукта в атмосферу и в сточные воды предприятия. Этому недостатка лишены герметичные насосы. Это относительно новый вид насосов и находит все большее применение. Особенность этих насосов в полной герметичности корпуса, отсутствие уплотнения вала и возможности утечки перекачиваемой среды. При выходе из строя герметичных насосов перекачиваемый продукт не попадает в окружающую среду. Замена консольных насосов используемых на производствах ООО «СИБУР Тольятти» на герметичные насосы сокращает количество отходов предприятия. Особенно это актуально для насосов перекачивающих токсичных, ядовитых, взрывопожароопасных сред.

Еще одним путем снижения отходов является замена на консольных насосах одинарных торцевых уплотнений на двойные. Это можно осуществить на действующем оборудовании. При разгерметизации торцевого уплотнения перекачиваемый продукт попадает в атмосферу в случае с газообразным продуктом или в сточные воды, при перекачки жидких фракций. Двойные торцевые уплотнения позволяют избежать этого и тем самым снизить потери сырья и вредное воздействие на окружающую среду.

На предприятии ООО «СИБУР Тольятти» большое внимание уделяют экологическим аспектам производства. Политика компании направлена снижения негативного влияния промышленного производства на окружающую среду.

Коллектив ООО «СИБУР Тольятти» это высококвалифицированные сотрудники способные решать самые сложные производственные задачи и активно учувствуют в деятельности и развитии компании. Компания уделяет

большое внимание развитию, обучению и повышению квалификации своих сотрудников. Это способствует тому, что сотрудники компании активно учувствуют в развитии компании и предлагают идеи направленные на повышение конкурентоспособности компании на мировом рынке. В компании действует программа «улучшения малыми шагами» (УМШ), направленная на повышение культуры производства, снижению издержек и повышению уровня охраны труда и промышленной безопасности. В этой программе активно учувствуют большинство сотрудников.

Основой, обеспечивающей конкурентоспособность предприятия, является эффективность производственных процессов. Мировая тенденция в развитии эффективности производства заключается в модернизации технологических процессов, совершенствования промышленной структуры и повышении рентабельности. Это всё идет при строгом соответствии законодательным требованиям. Нельзя не отметить, что в нашей стране и во всем мире ужесточаются требования по обеспечению безопасности химического производства и экологические нормы. Все это направлено на защиту окружающей среды и здоровья человека. Поэтому важно использовать на производстве современные технологии и методы управления.

На сегодняшний день затраты связанные с энергетикой являются огромной частью расходов предприятия. Ежегодно растут тарифы на энергоносители. Идет непрерывный процесс истощения ресурсов и повышения стоимости их добычи. Неэффективное использование энергоносителей увеличивает себестоимость продукции и приводит к неконкурентоспособности предприятия. Снижение энерго потерь и рациональное использование энергетических ресурсов являются путями развития корпорации «СИБУР Холдинг» в целом, и «СИБУР Тольятти» в частности.

В своей деятельности ООО «СИБУР Тольятти» стремиться повышать конкурентоспособность своей продукции на внутреннем и мировом рынках

синтетических каучуков, удовлетворять запросы потребителей, развивать энергетическую эффективность и сбережение ресурсов. Такая политика позволит предприятию быть успешным на внутреннем и мировом рынке.

## **1.2 Общая характеристика производства изопрена**

Производство изопрена на Куйбышевском заводе синтетического каучука было введено в эксплуатацию в 1964 году. 20 сентября 1964 года был получена первая готовая продукция – синтетического каучука из изобутилена и формальдегида. Спустя несколько лет проектная мощность завода удвоилась с сохранением прежней численности сотрудников предприятия.

«Гипрокаучук» в городе Москве выполнил первоначальный проект производства, по заданию министерства химической промышленности СССР. Предполагалось что мощность будет около 45 000 т/год.

Проект предусматривал получение изопрена из изобутилена и формальдегида. Через три года был разработан проект по наращиванию мощности производства до 90 000 т/год.

Ленинградский ВИИНЕФТЕХИМ под руководством М.С. Немцова разработал техпроцесс получения изопрена из изобутилена и формальдегида.

Этот технологический процесс является основой технологии получения изопрена в ООО «СИБУР Тольятти» в настоящее время.

## **1.3 Свойства изопрена и основные методы его получения**

Для получения синтетических изопреновых каучуков в промышленности, основным сырьем является изопрен.

«Изопрен был впервые получен Уильямсом в 1860 году путём пиролиза натурального каучука. Производство изопрена начало развиваться после открытия возможности синтеза из него полиизопрена. До этого момента изопрен не находил какого бы то ни было применения в промышленном химическом производстве»[63]. После этого открытия мировое производство

синтетических каучуков стало стремительно развиваться. Во многих странах наладили производство синтетических каучуков.

«В нашей стране в 1960-70-х годах XX века были запущены крупнотоннажные производства изопрена»[21]. Как и для многих других органических веществ методов синтеза изопрена существует очень много.

«Освоенными в промышленном масштабе способами можно считать пять методов синтеза изопрена»[1]:

- a. дегидрированием изопентана;
- b. димеризацией пропилена;
- c. из ацетиленов и ацетона;
- d. извлечением изопрена из фракции C<sub>5</sub> пиролиза нефтепродуктов;
- e. из изобутилена и формальдегида (метанала).

Получение изопрена каталитическим дегидрированием изопентана (2-метилбутан). В нашей стране производится данным методом 195,4 тыс. тонн изопрена в год. Что составляет почти половину от общего производства. Самый простой метод получения диенов C<sub>5</sub> это каталитическое дегидрирование. В этом способе от молекулы 2-метилбутана отщепляют две молекулы водорода.

«При практической реализации этого пути имеются значительные сложности. Основная проблема в том, что при дегидрировании алканов C<sub>5</sub> имеются термодинамические ограничения. По этой причине получить целевой диен в одну стадию в обычных условиях невозможно осуществить на практике. Еще одна проблема этого способа дегидрирования в любом его варианте, трудность получения конечного продукта. При дегидрировании, образуется большое количество углеводородов с низким кипением и равным числом C-атомов (алкадиены; алкены; алканы; алкины и прочие)»[1].

Поэтому при получении изопрена этим методом, с качеством необходимым для получения каучука, требуется использование сложных и дорогих производственных схем.

Изопрен из пропилена является еще одним из методов получения.

«В 1946 году в США было открыто образование изопрена при термическом разложении димеров пропилена. Первооткрывателями этого метода были химики Горин и Облад. Они применяли сочетание газофазной димеризации пропена»[63]. Это обеспечивало избирательность образования изопрена около 20%. При последующем анализе процесса выяснили, что при димеризации пропена образуются семнадцать разнообразных изомерных гексенов. Пять из них, будут давать изопрен в процессе пиролиза. Высокий выход изопрена получается при термическом разложении 2-метил-2-пентена и 3-метил-2-пентена.

«Процесс синтеза изопрена сопровождается выделением тепла, около 126 кДж на один моль изопрена. Растворителем в этом методе используется смесь олигомеров, а катализаторами применяют комплексные системы Циглера. Главной чертой этих систем является их высокая активность в нормальных условиях. При получении изопрена весьма эффективны комплексы с модифицированными добавками триалкилфосфинов»[63].

Пока все эти работы проводятся в лабораторных установках и не применяются в промышленном производстве.

Синтез 2-метил-2-пентена увеличивается при снижении температуры. Температура в 100°C дает содержание этого изогексена в равновесной смеси больше 25%. В качестве катализаторов при процессе изомеризации 2-метил-1-пентена используют как гомогенные катализаторы, так и твердые гетерогенные кислотные катализаторы. Но эти катализаторы увеличивают побочные реакции полимеризации и крекинга олефинов. Самые хорошие результаты, получены при применении в качестве катализаторов окиси алюминия или алюмосиликатов.

«При разработке стадии крекинга 2-метил-2-пентена возникли значительные сложности. Реакция крекинга, не является избирательной. Очень большое количество разнообразных химических реакций одновременно протекает при осуществлении термической реакции. Для улучшения процесса крекинга 2-метил-2-пентена используют инициаторы

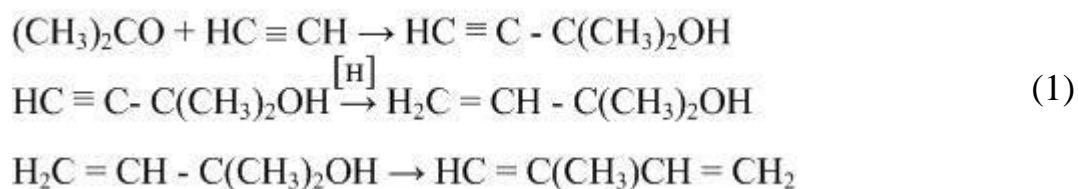
для запуска цепной реакции используют инициатор (HBr). Селективность при этом может быть достигнута до уровня в 60—70%. К недостаткам способа относится высокая коррозионная активность инициатора HBr относительно его коррозионная активность. Эта активность весьма существенно проявляется при высоких температурах»[1].

Количество получаемого изопрена немного увеличивается при наличии водяного пара в среде реакции, а также стабильных углеводородов.

Синтез изопрена из ацетилен (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) и ацетона (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) еще один известный и хорошо изученный метод.

«Этот процесс основывается на реакции этинирования. В процессе ацетилен соединяется с полярными двойными связями ацетона, в присутствии катализаторов. Реакция этинирования была открыта практически одновременно в самом конце 19 века учеными Нефом и Фаворским. Отечественным химиком-органиком А.Е. Фаворским, эта реакция разрабатывалась как взаимодействие ацетилен с ацетоном с получением ацетиленового спирта, и затем его превращения в изопрен. Этот процесс получил название реакция Фаворского, в честь ученого»[21].

В процессе получения изопрена C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> взаимодействует с C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O. В результате этого взаимодействия получают 1,1-диметилпропаргиловый спирт. В дальнейшем этот спирт гидрируют до 3-метил-1-бутен-3-ола. Далее происходит процесс дегидрации и в результате получают изопрен.



На сегодняшний день учеными была разработана проведение этинирования в жидком аммиаке. В качестве катализаторов выступают все щелочные и щелочноземельные металлы. Эффективность катализаторов увеличивается с уменьшением их электроотрицательности.





Недостатки этого способа в многостадийности процесса, и в дефицитности сырья. К начальным реагентам предъявляются весьма строгие требования по чистоте продукта (около 99,0-99,7%).

Еще один способ получения изопрена, это получение его из фракции С 5 пиролиза нефтепродуктов.

«Ректификация для выделения изопрена из С 5 фракции при практическом применении имеет две проблемы»[15]:

1) Значения относительной летучести для некоторых углеводородных пар близки к единице, из-за этого для хорошего разделения этих веществ необходимы высокие энергетические затраты и колонны с высокими коэффициентами;

2) Температуры кипения алкенов и алканов С 5 расположены «вперемешку», и для полного разделения этих веществ требуется большое количество колонн.

У почти каждого из перечисленных способов получения изопрена, существует несколько технических вариантов исполнения, разработанных в разных компаниях.

Весьма распространён метод синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида.

С помощью этого метода в нашей стране производится больше половины от общего количества изопрена. На химических предприятиях России в качестве исходного сырья используется метилпропан и метиловый спирт. Окислительная конверсия метилового спирта в муравьиный альдегид (метаналь) идет на установках в присутствии катализаторов. После чего из метанала отгоняется непрореагировавший метанол. Далее метаналь идет на получение диметилдиоксана. Метилпропан подвергается дегидрации в присутствии катализаторов. Углеводородная фракция дегидрирования метилпропана, содержащая до 50% изобутилена, также подается в процесс. Следует отметить, что для получения диметилдиоксана возможно

использование любых технических углеводородных фракции, содержащих достаточное количество изобутилена.

«Превращение изобутилена и метанала составляет 90%. Избирательность получения диметилдиоксана по метаналу до 80%, а по изобутилену до 70%. На образование 2-Метил-2-пропанола тратится более 10% изобутилена»[41].

Превращение диметилдиоксана за один проход достигает 95%. Избирательность по изопрену около 85%. Весь 2-Метил-2-пропанол, содержащийся в диметилдиоксане, превращается в изобутилен.

Основное преимущество рассматриваемого метода получения изопрена является очень малое содержание примесей. Примесей низкое количество и в сыром, неочищенном продукте.

Основным элементом экономики процесса является использование побочных продуктов получаемых в результате синтеза. Главной задачей является утилизация высококипящих побочных продуктов со стадии синтеза диметилдиоксана. Количество этих продуктов в отходах процесса более 90%. «На сегодняшний день имеется несколько направлений решения этой проблемы. Весьма удобно использовать высококипящие побочные продукты непосредственно, без какой-либо предварительной обработки. Тогда высококипящие побочные продукты используется в качестве вспенивателя в процессе обогащения руд цветных металлов. В промышленности используется около 10 тыс. тонн смеси высококипящих побочных продуктов под маркой Т-66 ежегодно. Также высококипящие побочные продукты используется в качестве компонента для получения различных смол и лаков, а также в виде жидкого топлива (теплотворная способность 25,2—29,4 тыс. кДж/кг)»[20].

Еще одним вариантом использования высококипящих побочных продуктов является метод, при котором их подвергают вакуумному фракционированию. Полученные при этом фракции используют исходя из их состава и свойств.

«Помимо этого, с помощью специальной химической обработки высококипящих побочных продуктов получают изопрен, а также исходные компоненты — изобутилен и формальдегид»[19]. Для этого смесь высококипящих побочных продуктов подвергается метанолизу в последствии с каталитическим разложением полученных полупродуктов — метилаля, МДГП, диметилдиоксана и прочих. Существует метод непосредственного гетерогенно-каталитического разложения высококипящие побочные продукты на упомянутые выше компоненты.

Поскольку выработка высококипящих побочных продуктов на производстве весьма значительна, то на практике осуществляется разумное сочетание всех перечисленных путей утилизации высококипящих побочных продуктов.

«В советском союзе исследования по получению изопрена из изобутилена и формальдегида начались в 1944 г. Технология создавалась различных нефтехимических институтах. Для отработки техпроцессов был построен опытно-промышленный цех на Ефремовском завода синтетических каучуков. С 1954 года цех производил более 400 тонн изопрена в год. В 1964—1965 гг. были пущены две промышленные установки по производству изопрена в городах Тольятти и Волжском. Затем производство изопрена было запущено в Нижнекамске»[21].

У двухстадийного метода синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида имеется немало достоинств. Дешевое сырье и относительно простая очистка изопрена, а также возможность применения побочных продуктов определяют этот метод как весьма перспективным. В условиях постоянно растущих цен на сырье, этот способ будет оставаться весьма распространённым. Вместе с тем этот метод не лишен недостатков. Наиболее серьезные из них, это высокий расход сырья и высокая энергоёмкость. Большое количество перегретого пара, необходимо для разбавления диметилдиоксана на стадии его разложения (2 тонны пара требуется на 1 тонну подаваемого диметилдиоксана). В последствии при конденсации

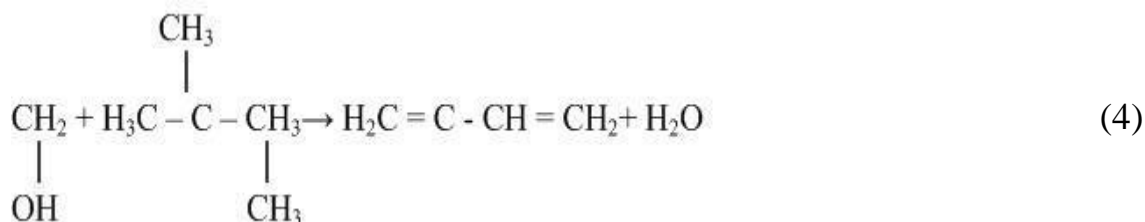
контактного газа разложения диметилдиокса на поданный пар образует поток формальдегидной воды, которая подается на ректификационную очистку, что также требует затраты на перегретый пар.

Эти недостатки в условиях современной экономики требуют внесения изменений и совершенствования данной технологии. Альтернативные исследования и работы по снижению энергозатратности в этой области идут непрерывно.

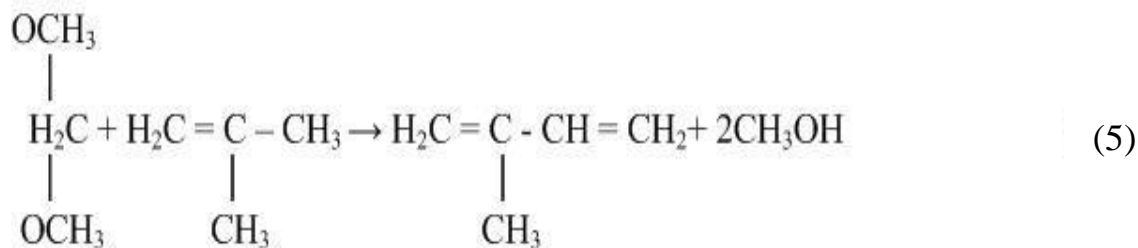
В конце 20 века появились разработки и патенты, направленные на одностадийный процесс получения изопрена из изобутилена и метанала. Реакция протекает в паровой фазе, при температуре 250—300°C и в присутствии твердого катализатора.

Проведение этой реакции в жидкой фазе под давлением при температуре 150—180°C возможна в присутствии органических и минеральных кислот.

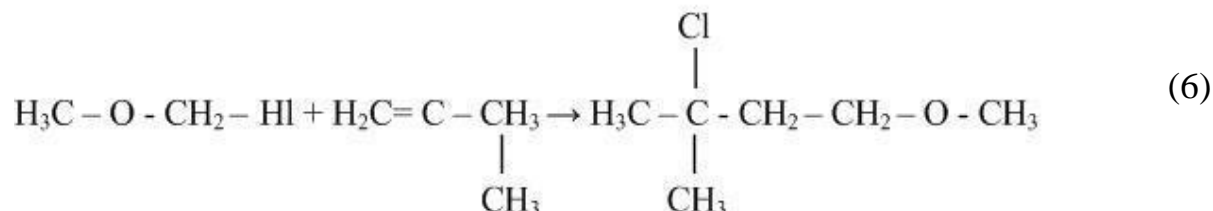
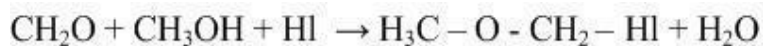
Во многих работах взамен C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> и метанала рекомендуется использовать их простейшие производные, например вместо C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> использовать 2-метил-2-пропанол:



Вместо метанала возможно использовать метилаль



Разработан метод получения изопрена через стадию образования 3-хлор-3-метилбутил метилового эфира:



Для анализа методов получения изопрена в таблице 2 приведены относительные характеристики.

Таблица 2– Сравнение технико-экономических показателей различных методов получения изопрена

Метод получения	Стоимость сырья	Выручка за побочные продукты (по цене топлива)	Энергозатраты	Прямые и не прямые затраты	Производственные затраты (себестоимость)
Из изопентана	1,54	4	1	0,92	1,04
Извлечением из С5-фракции пиролиза нефти	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

## 2 Технологическая схема производства изопрена

### 2.1 Описание процесса получения изопрена

Одним из основных продуктов производства на предприятии ООО «СИБУР Тольятти» является синтетический цис - изопреновый каучук.

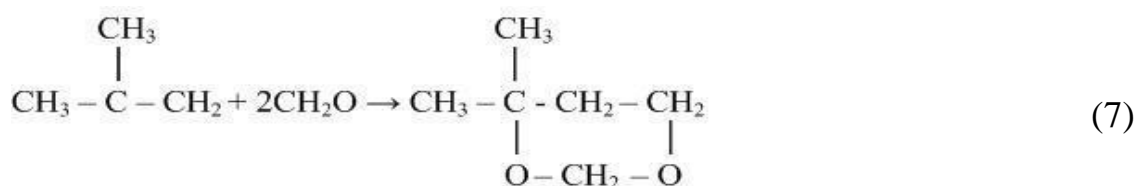
На производстве получают каучук очень высокого качества, и удовлетворяет самым высоким требованиям потребителей. Предприятие рентабельно и имеет хорошие экономические показатели. Это говорит о высоком уровне всех процессов происходящих при производстве синтетических каучуков. Продукция предприятия пользуется спросом в всем мире. На предприятии уделяют пристальное внимание удовлетворению запросов клиентов и строгому соблюдению всех технологических процессов и нормативных и законодательных требований.

Технологический процесс отработан до мелочей и в нем используется современное оборудование. Персонал задействованный в процессе обучен и хорошо знает техпроцесс.

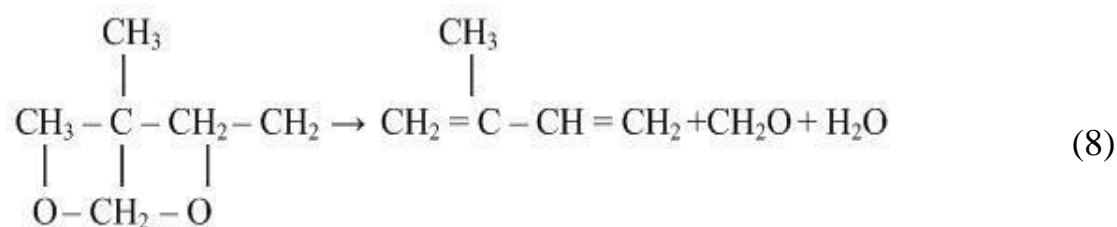
Получение изопреновых каучуков невозможно без синтеза изопрена.

«Изопрен бесцветная летучая жидкость. Является ненасыщенным углеводородом диенового ряда. Химическая формула изопрена -  $C_5H_8$ .

Процесс получения изопрена из формальдегида и изобутилена имеет двухстадийную схему. В процессе синтеза изопрена начинается конденсации изобутилена ( $C_4H_8$ ) вместе с метаналем в качестве катализатора используется щавелевая кислота. В результате этого процесса образовывается химическое соединение 4,4-диметилдиоксан-1,3»[22]:

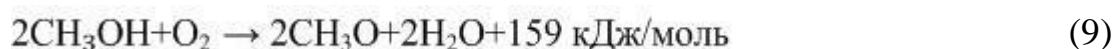


Затем происходит расщепления диметилдиоксана на изопрен и муравьиный альдегид. При этом процессе на фосфорном катализаторе происходит выделение  $H_2O$ :



Муравьиный альдегид полученный в процессе расщепления диметилдиоксана, направляется на первую стадию, в начало цикла.

«В качестве сырья при синтезе изопрена выступает формалин, т.е. водный раствор формальдегида. Еще одним сырьем является фракция C4, в которой имеется высокое содержание  $C_4H_8$ . Муравьиный альдегид синтезируют методом окисления метанола в паровой фазе в присутствии катализатора. Источником кислорода в процессе является воздух. Процесс происходит при температуре около  $600 - 700^\circ\text{C}$ . Окисление смеси паров метилового спирта и воздуха происходит в стационарных слоях катализаторов при атмосферном давлении. В процессе используется серебряный катализатор. Метилловый спирт и воздух образует взрывоопасные смеси при температуре около  $60^\circ\text{C}$  и концентрации метилового спирта от 6% до 37%. Для предотвращения взрыва процесс происходит при концентрация метилового спирта в смеси должна быть больше половины»[22]:





Высокое содержание метилового спирта в формалине, будет мешать использованию формалина. Для снижения количества метилового спирта проводят обезметаноливание формалина, в результате чего содержание метаноля повышается до 40-50%.

«Формалин это водный бесцветный раствор формальдегида (метаналь), стабилизированный метанолом.

Формалин используемый в процессе является водометанольным раствором с очень высоким содержанием метаноля. Содержание метаноля в формалине более 40%, а содержание метилового спирта в нем не должно превышать 0,6%, и почти 60% вода. Основные фракции C<sub>4</sub> для получения изобутилена (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) это продукты дегидрирования изобутана. Для этих целей подходят нефтяные фракции после крекинга и пиролиза. Для стабильного процесса C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> во фракции должен составлять как минимум 42% от общей массы.

На всех стадиях процесса происходят побочные химические реакции, в которых образуются продукты различного физико-химического состава и строения. Эти побочные продукты нежелательны и снижают эффективность всего процесса.

Выбросы газа при данном процессе имеют примерно следующий состав»[28]:

CO - 63%.

H<sub>2</sub> – 7,6%.

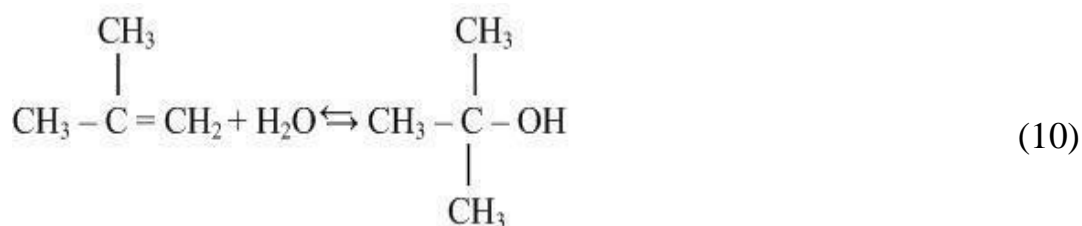
CH<sub>3</sub> – 1,3%.

Так же возможно присутствию в газах HCHO и CH<sub>4</sub>.

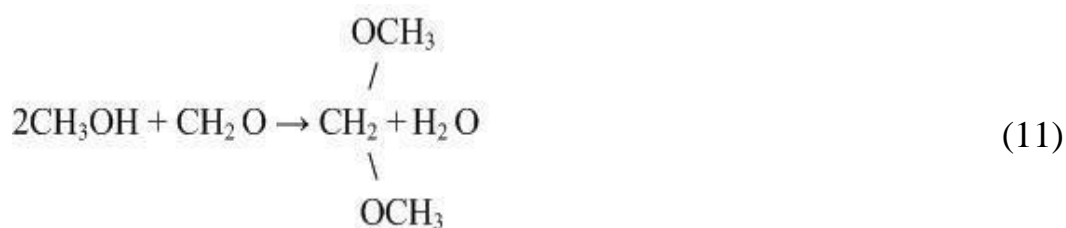
«Основным источником загрязнения сточных вод при промышленном производстве формалина, является промывочная вода скрубберов и диметиловый спирт, образующийся в качестве побочного продукта.

При конденсации метанола и изобутилена, наряду с диметилдиоксаном получается промежуточный продукт 3-метилбутандиол-1,3. При этом метилбутандиол находится в равновесии с диметилдиоксаном»[22].

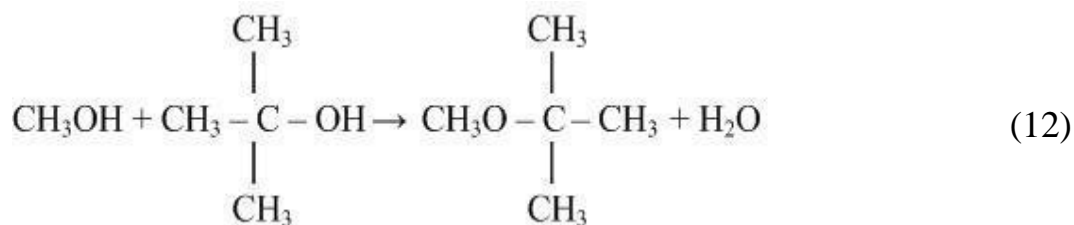
Гидратация изобутилена с получением  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  (триметилкарабинол):



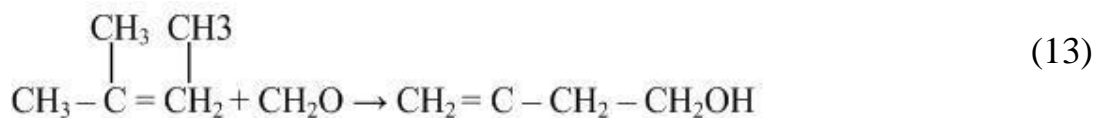
Метанол находящийся в составе формалина, вступает в реакцию с метаналем в результате синтезируется метилаль:



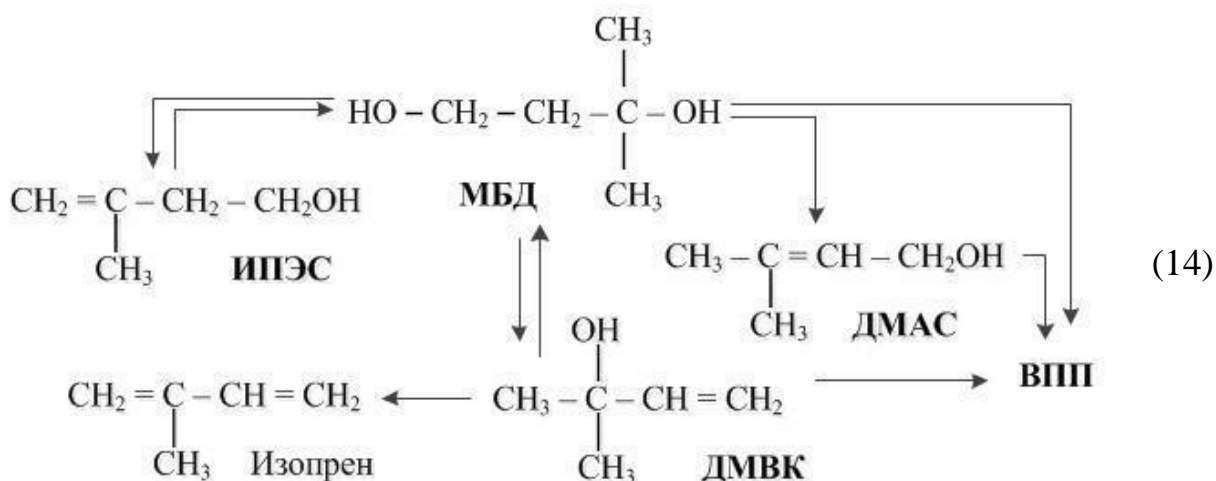
Реакция метилового спирта и  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  образует метил – трет – бутиловый эфир:



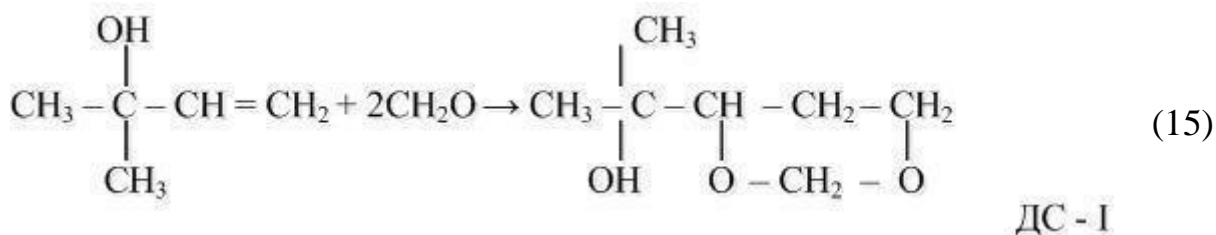
Непредельный спирт 3-метил-3-бутен-1-ола выделяется в результате реакции  $C_4H_8$  с метаналем описан формулой:

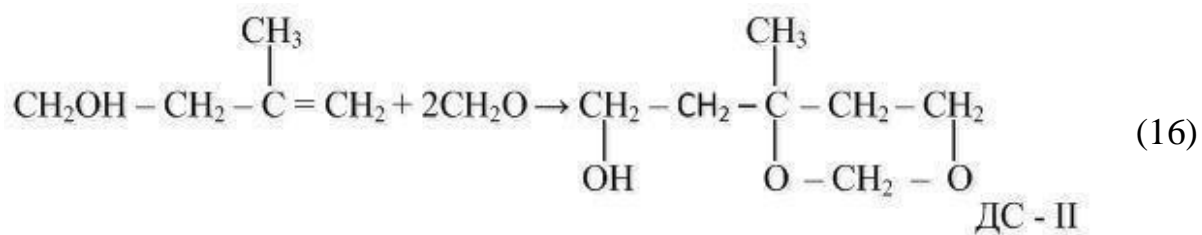


Дегидратация 3-метилбутандиола с синтезом трех изомерных непредельных спиртов  $C_5H_9OH$  и изопрена. Все эти продукты в процессе синтеза изопрена будут превращаются в изопрен на последующих стадиях процесса. Это произойдет на второй стадии процесса:

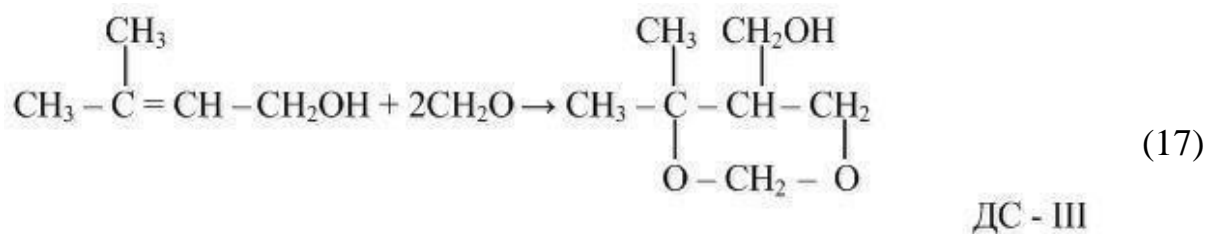


Непредельные спирты вступают в реакцию с метаналем. Результатом реакции служит образование диоксановых спиртов:

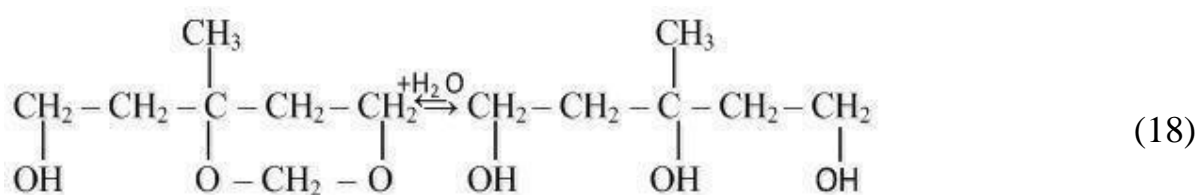




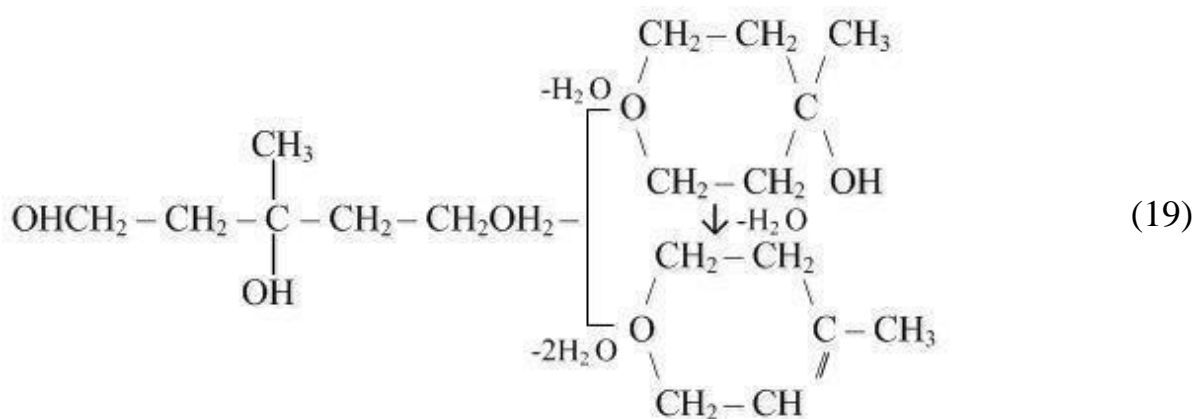
Гидролиз диоксанового спирта ДС-2 с водой и с последующим



получением трехатомного спирта 3-метилпентантриола-1, 3, 5 происходит по следующей формуле:



Неполная дегидратации триола приводит к синтезу третичного тетрагидропиранового спирта. В случае с полной дегидратацией – метилдигидропиран:



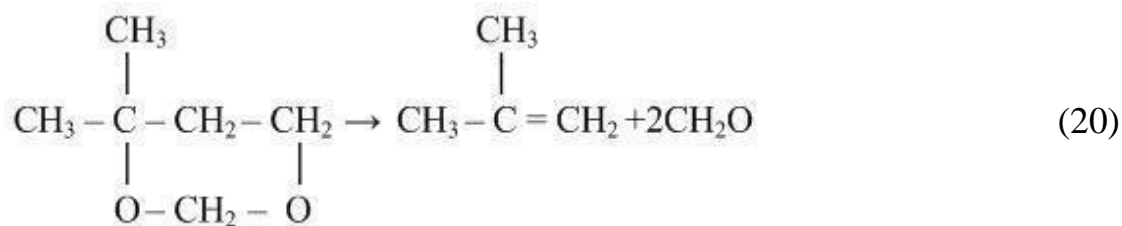
«В изобутан - изобутиленовой фракции используемой в технологическом процессе при синтезе изопрена, имеются бутадиен и бутены нормального строения. При химической реакции они взаимодействуют с муравьиным альдегидом, в результате получают изомерные диоксаны. Процесс распада изомерных диоксанов синтезирует вредные примеси. Такие как пропилен, изовалериановый альдегид (3-метилбутаналь)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$  и циклические непредельные углеводороды, относящиеся к циклопентадиенам»[28].

Очень важно избегать примесей циклопентадиена в процессе получения изопрена.

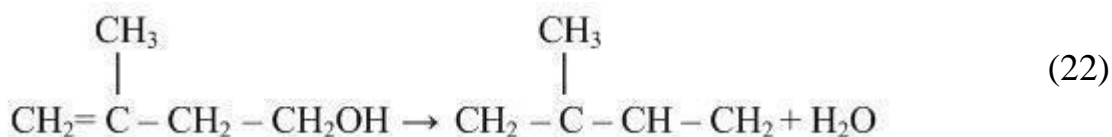
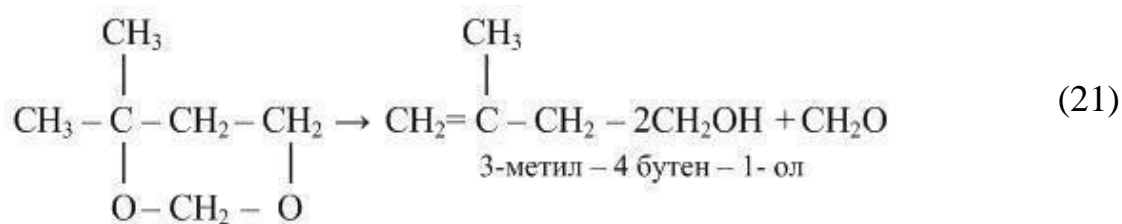
Это позволит получать изопрен высокого качества и снизить издержки. Что является немаловажным фактором, который необходимо учитывать.

Также побочные продукты получают при расщепления диметилдиоксана на изопрен и формальдегид.

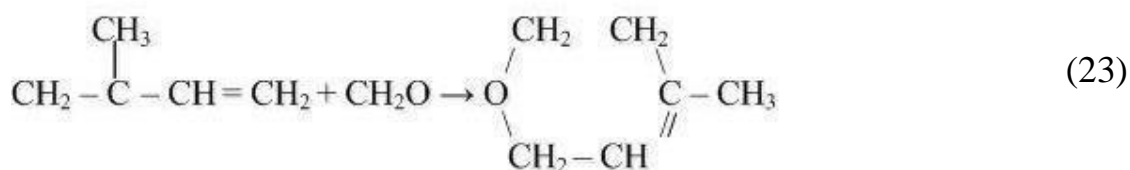
Диметилдиоксан распадается на исходные продукты:



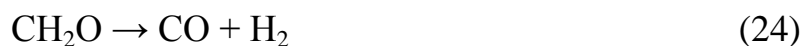
В процессе отделения молекулы муравьиного альдегида от диметилдиоксана, образуются непредельные спирты. Последующая дегидратация непредельного спирта образует необходимый продукт - изопрен:



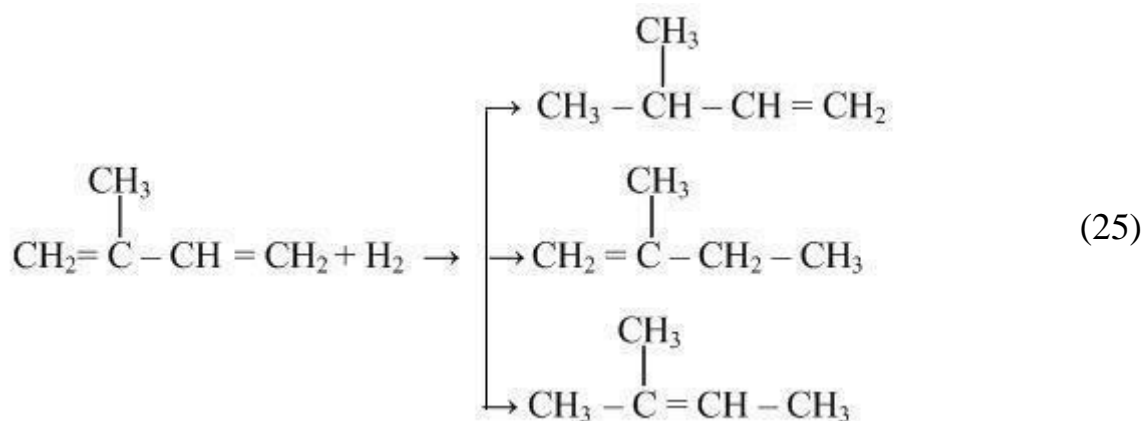
«Метилдигидропиран образуется при взаимодействии изопрена с формальдегидом»[22]:



При разложении диметилдиоксана часть формальдегида подвергается крекингу:

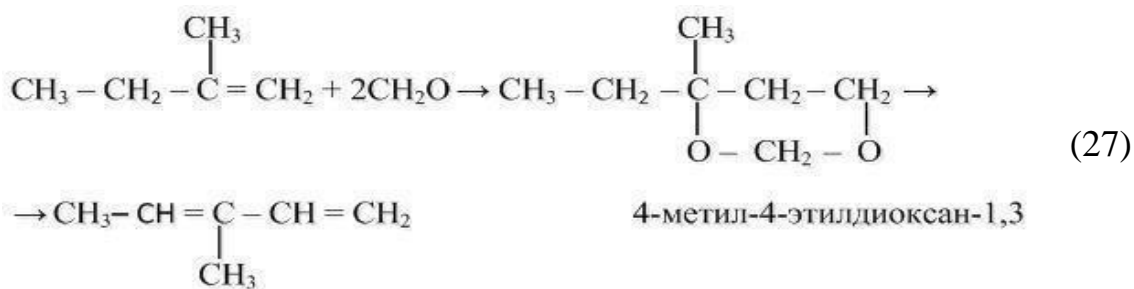
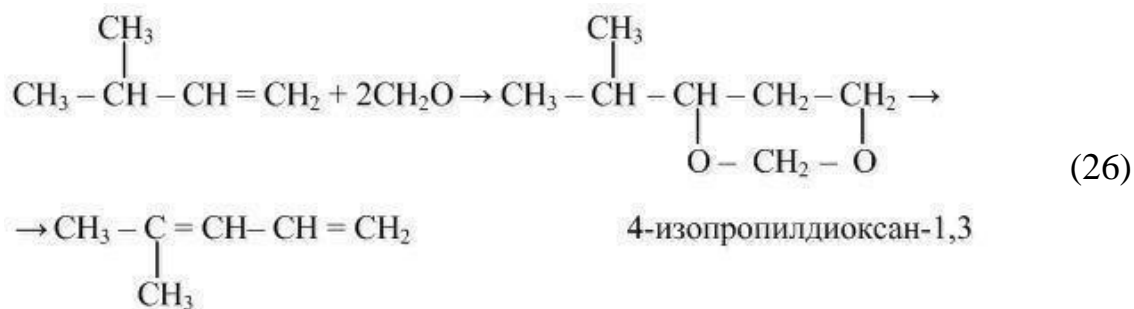


«Изопрен подвергается гидрации  $\text{H}_2$ , с выделением пентенов»[22]:

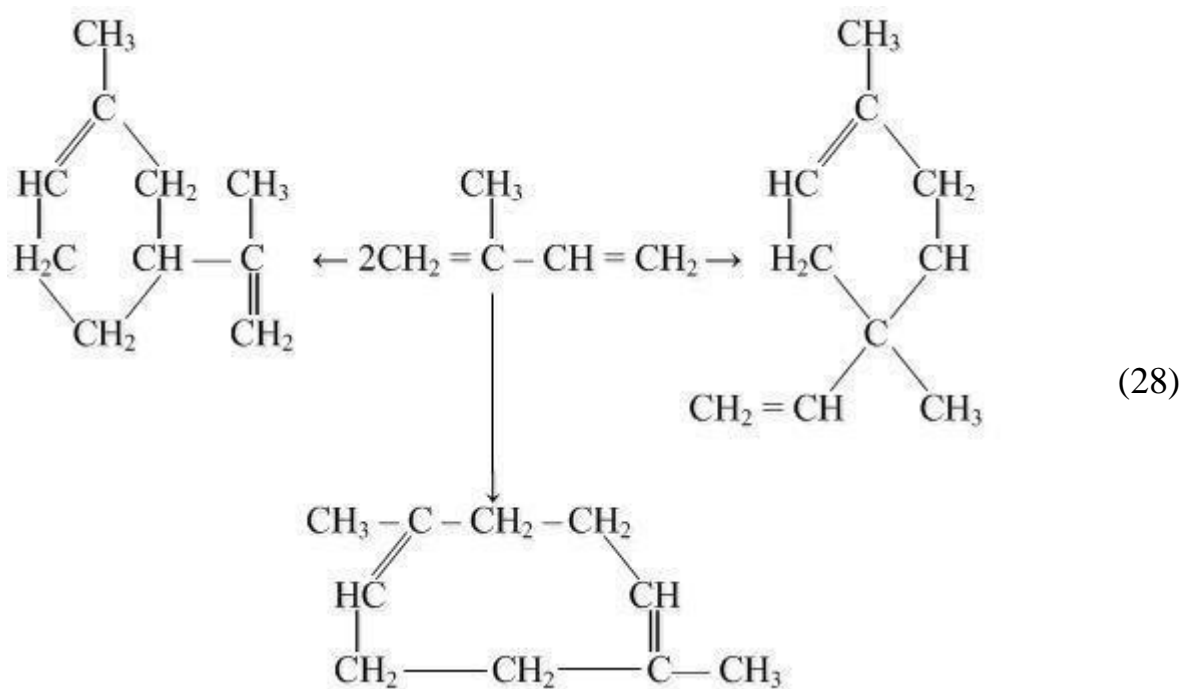


При взаимодействии пентенов с метаналем создаются диоксаны.

Диоксаны расщепляются с образованием алкадиенов с изолированными двойными связями:



«Так же идут реакций процессы которых вызваны наличием в диметилдиоксане прочих изомерных диоксанов, получаемых при взаимодействии бутенов с муравьиным альдегидом. В небольшом количестве идут реакции полимеризации изопрена, с синтезом его циклических димеров»[41]:



«Зеленое масло» в большей части является циклическим димером. Из зеленого масла в последствии получается кокс.

Образующиеся вещества в результате побочных реакций больше, чем перечислено выше. В мире ведутся изыскания наиболее эффективных способов по использованию побочных продуктов производства изопрена из изобутилена и формальдегида.

Синтез диметилдиоксана (Приложение А).

«Процесс конденсации  $C_4H_8$  с муравьиным альдегидом с образованием диметилдиоксана осуществляется в трех реакторах»[49].

Раствор муравьиного альдегида поступает в емкость 1 где происходит смешивание с водным слоем катализатора. Далее получившееся шихта



подогревается паром в подогревателе 6 и затем поступает в реактор 7. Изобутан - изобутиленовая фракция смешивается с возвратным  $C_4H_8$  и направляется в подогреватели 4 и 8. Там происходит нагрев смеси паром. Далее все поступает через распределительное устройство в реактор 7. В качестве источника нагрева используется пар. Процесс конденсации  $C_4H_8$  с метаналем проходит с выделением теплоты. Реакционная масса остывает в холодильниках 10, 11 и далее поступает на расслаивание в отстойник 12. Жидкий слой из отстойника поступает на сепарацию в сепаратор 15. Затем жидкий слой отправляется в емкость 16 и далее на переработку. «Масляный слой из отстойника поступает на очищение от муравьиного альдегида и этандиовой кислоты в скруббер 13»[49].

Водные жидкости из колонны 13 направляются в сепаратор 15, а масляный слой, очищенный от муравьиного альдегида и этандиовой кислоты, поступает в отстойник 14 и далее в емкость 16.

«Получение диметилдиоксана характеризуется:

- конверсией  $C_4H_8$  - 81%;
- конверсия метанала - 86%;
- полученный диметилдиоксан, в расчете на метаналь - 66,5%;
- полученный диметилдиоксан, в расчете на  $C_4H_8$ - 53%»[49].

Масляный слой идет на ректификацию для извлечения различных фракций:

- ректификация масляного слоя с выделением фракции  $C_4$ ;
- ректификация с выделением диметоксиметан-метанольной фракции и широкой фракции содержащей  $C_4$ , диметоксиметана,  $(CH_3)_3COH$  и возврата ее в синтез диметилдиоксана;

- вакуумная ректификация с получением фракции диметилдиоксана от высококипящих побочных продуктов.

Диметилдиоксан в результате процесса получается с концентрацией более 93%.

Полученная формальдегидная жидкость поступает на синтез диметилдиоксана.

Разложение диметилдиоксана (Приложение Б)

«Эндотермический процесс вторая часть - разложения диметилдиоксана. Процесс идет при участии  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  катализаторов. Диметилдиоксан соединяется с паром. Далее водно-газовая смесь диметилдиоксана поступает в испаритель 1. Пары шихты из испарителя перегреваются в трубчатой печи. Перегретые пары шихты поступают в реактор 3» [31,32]. «Перегретый пар поступает во все полки со слоем катализатора. Для восстановления активности катализатора на все полки вместе с паром направляется раствор из смеси  $\text{H}_3\text{VO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ »[53].

«Контактный-газ, который синтезировался в процессе, проходит утилизатор 4, а затем теплообменник 5. Охлаждение с конденсацией происходит в теплообменнике 6 и конденсаторе 7. Конденсат поступает в отстойник 10, а остальные газы, направляются на очищение от метаналя в скруббер 8. Очищенный конденсат поступает в отстойник 10. Контактный газ после очищения из скруббера 8 стекает в аммиачный конденсатор»[31,32].

В отстойнике 10 происходит расслаивание масляного и водного слоев конденсата. Масляный слой поступит на выделение изопрена, водный слой в колонну 15. Водный раствор колонны 15 направляется на переработку

Изопрен-ректификат после очистки получается с чистотой более 99,0%. Содержание примесей крайне мало.

## **2.2 Описание процесса укрепления формальдегидной воды**

В процессе укрепления формальдегидной воды используется современное оборудование. Технологический процесс контролируется датчиками и системами автоматического управления.

Персонал предприятия задействованный в процессе обучен и квалифицирован.

Технологический процесс позволяет достигать требуемых целей.

«В процессе укрепления, формальдегидная вода с содержанием формальдегида в пределах 5,0÷8,0 % масс получатся из водных растворов формальдегида»[56]:

- кубовой жидкости колонны К-33 отделения И-9 (безметанольный поток);
- дистиллята колонны К-175/1;
- слабой формальдегидной воды (рафинат) экстрактора Э - 309/1.

Укрепление формальдегидной воды осуществляется в ректификационной колонне К-210/4 (приложение В).

Кубовая жидкость колонны К-33 отделения И-9 производства изопрена и дистиллят колонны К-175/1 поступают в емкость Е-93а, откуда насосом Н-94/1-4 формальдегидная вода подается в колонну К-210/4.

Рафинат из экстрактора Э-309/1 подается в линию нагнетания насосов Н-94/1-4.

Для нейтрализации кислот, содержащихся в формальдегидной воде используют натриевую щелочь. Щелочь из емкости Е-160 насосом Н-151 или Н-161 подается на всас насосов Н-94/1-4 и далее в экстрактор Э-309/1

Показателем рН, выдерживается в пределах 4÷7 единиц.

Слабокислая среда в колоннах укрепления формальдегидной воды обеспечивает минимальное осмоление кипятильников Т-211 и внутренних устройств колонны К-210/4.

Колонна К - 210/4 обогревается паром давления 15,0 кгс/см<sup>2</sup>, который подается в межтрубное пространство кипятильников № 211/4, 4а, 4б.

Подача пара на обогрев кипятильника № 211/4 производится через клапаны регулятора давления, где пар редуцируется с давления 20,0 кгс/см<sup>2</sup> до 15,0 кгс/см<sup>2</sup>, подаваемого в кипятильники № 211/4, 4а, 4б. Предусмотрена сигнализация при снижении или завышении давления пара 15,0 кгс/см<sup>2</sup> ниже 10,0 кгс/см<sup>2</sup> или выше 14,8 кгс/см<sup>2</sup>.

Конденсат из кипятильника № 211/4,4а,4б поступает в сборник конденсата № 218/4, откуда через клапан регулятора уровня в сборнике конденсата № 218/4 выводится в емкость № 153.

Предусмотрена возможность при пуске колонны № 210/4 в работу вывод конденсата из сборника конденсата № 218/4 до получения положительных результатов анализов по качеству конденсата подавать через паросборник № 214/4 в дефлегматоры Т - 212.

Для защиты аппаратов узла колонны № К-210/4 на кипятильнике № 211/1 (211/3) и на выносной «гребенке» колонны К - 210/4 установлены предохранительные клапаны, сброс от которых производится в атмосферу.

Пары, отбираемые с верха колонны К-210/4, частично конденсируются в последовательно работающих дефлегматорах Т-212 за счет испарения парового конденсата, подаваемого в дефлегматоры Т-212.

Конденсат в емкость № 220 принимается из сборников конденсата № 147а/1, 203а, 503а/1,2 узлов обезметаноливания формалина в колоннах № 146, 502, предварительно охлаждённый в холодильнике № 159/2 оборотной водой. Часть конденсата после холодильника № 159/2 через клапан регулятора уровня поступает в емкость № 157.

Также предусмотрена возможность приема конденсата в емкость № 220 из емкости № 127 отделения И-6 и емкости № 211 отделения И-9.

Уровень в емкости № 220 выдерживается регулятором уровня, клапан которого установлен на линии подачи конденсата от насоса № 212/1-4 отделения И-9. Расход конденсата из отделения И-9 в емкость № 220 регистрируется прибором.

Предусмотрена световая и звуковая сигнализация при снижении уровня в емкости № 220 ниже 40 % шкалы прибора.

Подача конденсата из емкости № 220 на охлаждение дефлегматоров № 212 также может осуществляться через сепаратор № 214/1,4.

Расход конденсата, подаваемого в аппараты № 212 выдерживается регулятором расхода, клапан которого установлен на линии подачи конденсата от насоса № 152/1-3.

Уровень в сепараторе № 214/4 выдерживается регулятором уровня, с коррекцией по расходу, клапан которого установлен на линии подачи конденсата от насоса № 152/1-3 в дефлегматоры № 212 или паросборник № 214/4.

Уровень в сепараторах № 214/1,3 регистрируется прибором.

Предусмотрена сигнализация уровня в сепараторах № 214 ниже или выше установленных пределов с выводом показаний на прибор.

Полученный дистиллят из дефлегматоров Т-212/1,1а,1б и Т-212/2,3,3а насосом Н-215/1,2 и Н-215/3,4 подается на верхнюю тарелку колонны К-210/4 в виде флегмы, охлаждение происходит в холодильниках Т-213/1,4, в трубное пространство которых подается обратная вода.

Дистиллят из дефлегматоров Т-212/4,5 поступает в колонну № 210/3 в виде флегмы самотеком.

Расход флегмы, подаваемой в колонну К-210/4, регистрируется прибором.

Вторичный пар, образующийся в аппаратах № 212 колонны К-210/4, поступает в сепараторы № 214, откуда направляется в коллектор вторичного пара.

Для снижения уноса конденсата с вторичным паром, на выходе вторичного пара из сепараторов № 214 установлены гидроциклоны № 214а/1, 214а/4.

Давление в сепараторе № 214 выдерживается регулятором давления, клапан которого установлен на линии сброса избытка вторичного пара в атмосферу.

Для защиты сепараторов № 214 от завышения давления на линии выхода вторичного пара из сепараторов № 214 установлены предохранительные клапаны, сброс от которых производится в атмосферу.

Несконденсированные пары с содержанием формальдегида 20÷45 % из дефлегматора Т-212/1б (Т-212/5, Т-212а/3) выводятся в межтрубное пространство кипятильника Т-147/2 или в кубовую часть колонны К-146.

Кубовая жидкость колонны К-210/4 поступает в цех 102, предварительно охлаждаясь в теплообменнике Т-216/4, за счет отдачи своего тепла, поступающей в колонну К-210 формальдегидной воде, далее в теплообменнике № 28 узла выделения возвратной изобутан - изобутиленовой фракции, и в холодильнике Т-217/1,3,4, охлаждаемом промышленной водой.

Давление в кубе колонны К - 210/4 выдерживается регулятором давления, клапан которого установлен на линии подачи сетевого пара в кипятильник № 211.

Уровень в кубовой части колонны К - 210/4 выдерживается регулятором уровня, клапан которого установлен на линии вывода кубовой жидкости колонны К - 210/4 в цех 102.

Температура в кубе колонны К - 210/4 и температура кубовой жидкости колонны № 210 после аппаратов № 216 и № 217 регистрируются на приборе.

Расход кубовой жидкости колонны К - 210/4 в цех 102 регистрируется прибором.

При завышении давления в линии вывода кубовой жидкости колонны К - 210/4 в цех 102 предусмотрена возможность сброса части кубовой жидкости колонны через холодильник № 217а, охлаждаемый оборотной водой до температуры не более 40 °С, в ХЗК.

Для безаварийной работы колонн К - 210/4 предусмотрена блокировка по завышению давления верха выше 7,0 кгс/см<sup>2</sup> на колонне К - 210/4, обеспечивающая прекращение подачи пара в кипятильники № 211.

Предусмотрена сигнализация по завышению давления верха колонны К - 210/4 выше или ниже установленных пределов.

Предусмотрена сигнализация уровня колонны К - 210/4 ниже или выше установленных пределов, с выводом показаний на приборы.

Для безаварийной работы насосов № 215/3,4 предусмотрены параметры:

а) предупредительная сигнализация при:

- повышении температуры подшипников насосов до 70°C, поз. TSA 954/3,4;

б) блокировка и сигнализация на останов и запрет пуска электродвигателя насосов при:

- повышении температуры подшипников насоса до 80°C, поз. TSA 954/3,4;

- понижении давления в линии нагнетания насосов до 8,0 кгс/см<sup>2</sup>, поз. PSA 955/3,4;

- отсутствии уровня жидкости в корпусе насоса, поз. LSA 953/3,4;

### 3 Модернизация действующего производства

#### 3.1 Краткое описание существующей технологии производства

«По существующей схеме (Приложение В) подача флегмы в К-210/4 производится после холодильника Т-213 с температурой 70° С. Температура тарелки, на которую подается флегма ~160° С. Между тем охлаждение флегмы до 70° С обусловлено необходимостью предотвращения кавитации существующих насосов Н-215, марки Х80-50-200»[37]. Кавитацией является процесс образования и последующего схлопывания пузырьков вакуума в потоке жидкости, сопровождающийся шумом и гидравлическими ударами. Кавитация в насосах сопровождается вскипанием жидкости и зависит от свойства жидкости: давление, температура, парообразование. Кавитация способна вывести насосы из строя, что может вызвать аварию на производстве и остановку технологического процесса. Чем выше температура перекачиваемого продукта, тем выше шанс кавитационного процесса. «Кавитационное разрушение материалов (питтинг) происходит при длительной работе насоса в условиях кавитации в местах захлопывания пузырьков»[63].



Рисунок 1- Разрушенное рабочее колесо насос. Последствие кавитации.



Кавитация в центробежных насосах сильнее всего влияет на надежность и эффективность работы насоса. Длительная работа насоса при наличии даже незначительных кавитационных явлений, совершенно недопустима в силу разрушающего действия кавитации.

Флегма с температурой 160°C, вызывает кавитацию насосов данного типа и предварительно должна охлаждаться для предотвращения нежелательных последствий.

После охлаждения флегма нагревается паром в кипятильниках Т-211.

Охлаждение флегмовой жидкости перед подачей в К-210/4 приводит к увеличению расхода пара на кипятильник Т-211.

Очевидно что требуется найти решение, позволяющее избежать охлаждения флегмы перед подачей в насосы. Тогда на подогрев флегмы в кипятильниках Т-211 потребуется значительно меньше пара. Флегма поступающая в колонну К-210/4 будет иметь высокую температуру и её дополнительное нагревание не потребуется.

Необходимо так же избежать явления кавитации в насосах, для избежания преждевременного выхода из строя оборудования. Подобное решение снизило бы затраты на электроэнергию и потребление пара.

### **3.2 Основные условия технологического процесса**

При производстве изопрена действуют различные нормы и требования обусловленные технологическим процессом.

Основные требования к сырью и выпускаемой продукции на линии укрепления формальдегидной воды на производстве изопрена в ООО «СИБУР Тольятти» приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Требования на сырье и выпускаемую продукцию

№ п/п	Наименование сырья, материалов, полупродуктов	Государственный стандарт, СТП, технические условия, регламент	Регламентируемые показатели
1	2	3	4
1	Формальдегидная вода (210/4)	Технологический регламент (ТР-И-6-40-16) производства	- формальдегид, % масс. не более 9,0 - pH 4-7
2	Дистиллят колонны: - № 210/1,2,3,4	диметилдиоксана из изобутилена и формальдегида (раздел 8)	- формальдегид, % масс не менее 15,0
3	Кубовая жидкость колонн № 210/1,2,3,4		- формальдегид, % масс. не более 0,2 - формальдегид, мг/дм <sup>3</sup> не более 2000

Основные условия, при которых происходит технологический процесс укрепления формальдегидной воды на производстве изопрена в ООО «СИБУР Тольятти» приведены в таблице 4.

Несоблюдение их может привести к остановке процесса, некачественной продукции и аварии. Поэтому важно соблюдать что бы все показатели не выходили за установленные пределы.

Таблица 4 - Нормы технологического режима укрепления формальдегидной воды

Наименование стадий процесса, показатели режима	Ед. измерения	Допустимые пределы технологических параметров	Требуемый класс точности измерительных приборов	Способы и средства измерения, обеспечивающие контроль
1	2	3	4	5
Давление верха колонны К-210/4	кгс/см <sup>2</sup>	5,8-7,0	1,5	Регистрация Сигнализация Блокировка
Уровень в кубе колонны 210/4	% мм	20÷80 1910÷2390	1,5	Регулирование Регистрация Сигнализация
Уровень в емкости 220	мм %	не менее 1290, не менее 40 %	1,0	Регулирование Регистрация Сигнализация
Температура кубовой жидкости колонны № 210/4 на линии вывода	°С	не более 80	2,5	Регистрация
Давление пара 15,0 кгс/см <sup>2</sup> на входе в кипятильник 211	кгс/см <sup>2</sup>	10÷14,8	1,0	Регулирование Регистрация Сигнализация

В процессе укрепления формальдегидной воды важно соблюдать все технологические требования и не допускать выхода технологических

параметров за пределы допусков. Не соблюдение технологического процесса может иметь нежелательные последствия и привести к аварии.

### **3.3 Основные опасности производства**

Основные опасные факторы на узле укрепления формальдегидной воды связаны со свойствами применяемых веществ, особенностями технологического процесса и используемого в производстве оборудования..

Нарушение правил эксплуатации, технологического процесса, порядка проведения ремонтных работ может привести к разгерметизации оборудования, с последующим загрязнением атмосферы диметилдиоксаном, что является опасностью. Диметилдиоксан вызывает отравления и опасен для обслуживающего установку персонала. Необходимо тщательно следить за состоянием оборудования и трубопроводов.

1 Пожароопасность и взрывоопасность связаны с использованием в технологических процессах продуктов, способных создавать взрывоопасные концентрации газовые смеси, а также возгораться от источников искрообразования и пламени.

2 Опасность загрязнения атмосферы и отравления персонала работающего на установке связана с возможностью выброса в воздух формалиновой фракции и паров формальдегида, в случае разгерметизации оборудования, в результате нарушений правил эксплуатации, технологического процесса, порядка проведения ремонтных работ.

Факторами, обуславливающими опасность разгерметизации, являются: наличие аппаратов, емкостей, насосов и трубопроводов, находящихся под давлением и действием сильно коррозионных продуктов - формальдегида, муравьиной кислоты.

3 Формальдегид, применяемый в процессе, представляет опасность для организма человека. Формалиновая фракция по воздействию на организм человека относится к высокотоксичным веществам.

«Формалиновая фракция обладает раздражающим действием на верхние дыхательные пути, слизистые оболочки глаз, кожные покровы, действует на центральную нервную систему, печень, почки, сердечно-сосудистую систему»[45].

Низкие концентрации формалина - от 0,001 мг/л до 0,0095 мг/л - оказывают лёгкое раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. При концентрациях выше 0,02 мг/л сильное раздражение слизистых оболочек, общая слабость, потливость, головная боль, головокружение, судороги.

При воздействии на кожные покровы формальдегидная фракция вызывает зуд, возможно образование нарывов с поверхностным некрозом, образованию твердых узелковых уплотнений, образованию мокнущей экземы, заболеванию ногтей (размягчение, ломкость, болезненность ногтевого ложа). Возможно общее отравляющее действие в результате всасывания формалина через кожу.

При попадании на кожу необходимо немедленно слить большим количеством воды.

При попадании в глаза – обильное промывание водой или физиологическим раствором, холодные примочки.

Прямой контакт обслуживающего персонала с формалином должен быть исключен.

4 Опасность разгерметизации паров проводов обусловлена возможностью возникновения гидроударов в паропроводах из-за нарушения правил эксплуатации и правил приема пара в отделение.

5 Опасность поражения электрическим током при нарушении заземления, изоляции проводов.

6 Опасность получения механических травм из-за наличия вращающихся частей механизмов (насосов, вентиляторов).

Во избежание получения механических травм все движущиеся и вращающиеся части механизмов должны иметь исправное ограждение.

7 Опасность получения термических ожогов при отсутствии изоляции на трубопроводах, аппаратах с высокой температурой стенки.

8 Опасность образования параформа в местах застоя, что может привести к забивке трубопроводов, насосов, импульсных линий КИП.

9 Опасность получения химических ожогов при работе с формалиновой фракцией, парами формальдегида, щелочью.

10 Наличие других общепромышленных факторов опасности (шум, вибрация).

В силу указанных опасностей эксплуатация узла должна осуществляться в строгом соблюдении технологического процесса, соблюдении правил охраны труда и промышленной безопасности. Запрещено работать на неисправном оборудовании. Организован ежеменный контроль за состоянием оборудования.

Применяемые и перерабатываемые продукты на установке при контакте с ними оказывают токсическое действие на организм человека, а также оказывают вредное воздействие на окружающую среду. Необходимо исключать контакт продуктов применяемых в производстве и персонала. Тщательно следить за герметичностью всех трубопроводов и их соединений, исправности оборудования и соблюдения техпроцесса.

Для соблюдения установленных норм необходимо не допускать:

- отклонений технологических параметров от норм, предусмотренных регламентом и настоящей производственной инструкцией;
- нарушения герметичности оборудования и коммуникаций;
- неисправности манометров;
- неисправностей в системе сигнализации;
- попадание в систему канализации углеводородов;
- нарушений сроков осмотра и контроля состояния оборудования и коммуникаций;
- сброса промышленных стоков в фекальную канализацию.

Нельзя исключать опасность «человеческого фактора». Любая ошибка со стороны персонала может иметь самые серьезные последствия.

Персонал работающий на установке, должен быть подготовлен и обучен, знать технологический процесс, нормы и параметры используемые в процессе. Знать порядок действий при авариях, инцидентах, пожарах, несчастных случаях и других происшествиях и уметь применять их на практике.

### **3.4 Модернизация технологической схемы**

Модернизация существующей технологической схемы направлено на снижение фактического расхода пара на производстве изопрена. Добиться этого возможно за счет увеличения температуры флегмовой жидкости в колонне К-210/4 (Приложение Б).

Для этого предлагается произвести замену действующих насосов Н-215 на насосы АХО-Е-65-40-200-Е-55-У2. «Насосы данного типа имеют двойное торцевое уплотнение и позволяют перекачивать химически активные вещества с температурой до 250°С»[60,62]. Соответственно насосы данного типа по своим характеристикам способны стабильно перекачивать флегму с температурой в 160°С. Флегма с высокой температурой будет поступать в колонну К-210/4 и расходы на подогревание флегмы паром будут снижены.

Для повышения кавитационного запаса системы и стабилизации работы насосов Н-215/3,4,4а произвести монтаж флегмовой емкости Т-219/4 с регулировкой уровня дистиллята в ней.

Данные проектные решения способствуют снижению подачи пара в кипятильники Т-211 и возможности подачи флегмы с  $T \sim 160^{\circ}\text{C}$  в колонну К-210/4, минуя теплообменник Т-213/4. За счет того что, не будет необходимости предварительно охлаждать флегму и затем её нагревать, у нас снижается расход электроэнергии затрачиваемой на прокачку оборотной воды и пара.

На действующих насосах не редки случаи разгерметизации торцевого уплотнения. При разгерметизации торцевого уплотнения перекачиваемый продукт попадает в атмосферу в случае с газообразным продуктом или в сточные воды, при перекачки жидких фракций. Двойные торцевые уплотнения, используемые в насосах марки АХО-Е-65-40-200-Е-55-У2, позволяют избежать этого и тем самым снизить потери сырья и вредное воздействие на окружающую среду.

Внедрение этих решений и изменений технологической схемы будет способствовать снижению потребления пара и электроэнергии. Тем самым снижается себестоимость производства изопрена, снижается вредное воздействие на окружающую среду.



## 4 Расчет эффективности проекта

### 4.1 Расчет экономии энергопотребления и экономического эффекта

Для расчёта экономического эффекта от внедрения мероприятия сравниваем удельные расходные нормы пара на выработку изопрена за базовый и проектный периоды.

За базу берём расходные нормы по пару на выработку изопрена до реализации проекта.

За проект берём расходные нормы по пару на выработку изопрена после реализации проекта

Мониторинг эффекта по данному проекту основывается на экономии тепловой энергии в паре на выработку изопрена за счет реконструкции линии флегмы К-210/4.

Ниже приведено пошаговое описание ПИМ:

#### Экономия электроэнергии:

Алгоритм расчета экономического эффекта определяется следующей формулой:

$$(УНР_{баз} - УНР_{проект}) \times V_{проект} \times Ц_{ресурс} \quad (29)$$

Где:

$УНР_{баз}$  – фактический расход тепловой энергии в паре базового периода на выработку изопрена, Гкал/т.

$УНР_{проект}$  – фактический расход тепловой энергии в паре проектного периода на выработку изопрена, Гкал/т.

$V_{проект}$  – выпуск (объем производства) изопрена за прогнозируемый/отчетный период, т/период.

$Ц_{ресурса}$  – цена (ресурса) пара, руб./Гкал.

Информация по удельным расходным нормам до- и после- проекта берется из динамики расходных норм указано в таблице 5. Составляется

ежемесячно техниками по учету расхода сырья и энергоресурсов. Техники производства определяют фактическое потребление энергоресурсов на основании приборов учета, установленных на производстве. Ответственный за предоставление данных начальник производства и начальник планово-экономического отдела.

После реализации проекта будут внесены изменения в нормы удельного расхода пара.

Таблица 5 - Удельные нормы до и после реализации проекта

№	Технологические предпосылки	Ед.изм.	Величина	Источник информации, пояснения
1	Стоимость пара	руб./Гкал	986,5	УФСД 2018 (БП) Данные ПЭО
2	Стоимость пара	руб./Гкал	997,4	УФСД 2017 (БП) Данные ПЭО
5	Стоимость э/энергии	руб/кВт	2,99	УФСД 2018 (БП) Данные ПЭО
6	Объем производства изопрена	т/год	76 674,0	
<b>ДО проекта</b>				
7	УНР по пару на производство изопрена	Гкал/т	16,9	Фактические данные, "УНР ИЗОПРЕН, 2017"
9	УНР по электроэнергии на производство изопрена	кВт/т	321,3	Фактические данные, "УНР ИЗОПРЕН, 2017"
<b>ПОСЛЕ проекта</b>				
10	УНР по пару на производство изопрена	Гкал/т	16,8	Расчет
12	УНР по электроэнергии на производство изопрена	кВт/т	320,98	Расчет
13	<b>Экономический эффект</b>	<b>тыс.руб./год</b>	4 235	Расчет

Годовое энергопотребление при процессе укрепления формальдегидной воды до- и после- реализации проекта указано в таблице 6. Данные составлены на основе фактического потребления энергоресурсов на основании приборов учета, установленных на производстве.

Ответственный за предоставление данных начальник производства и начальник планово-экономического отдела.

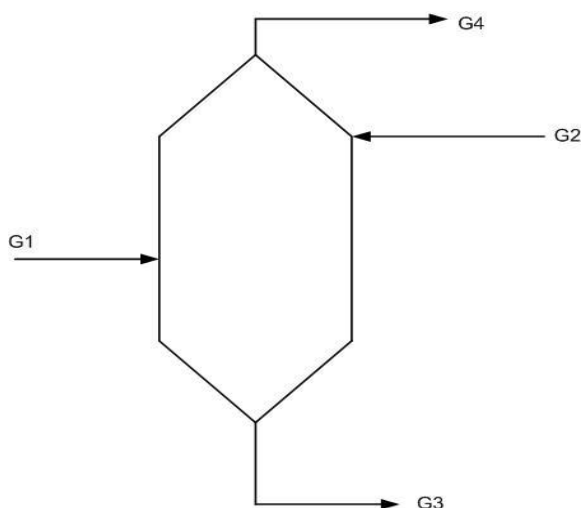
Таблица 6 - Расчет по энергопотреблению

№	Наименование	Ед.изм.	2018	2019	2020	2021
	<b>До</b>					
1	Потребление пара	Гкал/год	1295791	1353060	1409997	1428543
2	Потребление э/энергии	кВт/год	24632289	25720949	26803290	27155851
	<b>После</b>					
1	Потребление пара	Гкал/год	1292012	1349115	1405886	1424378
2	Потребление э/энергии	кВт/год	24610995	25698714	26780119	27132375
	<b>Эффект</b>					
1	Потребление пара (экономия)	Гкал/год	0	-973	-4 111	-4 165
2	Потребление э/энергии (экономия)	кВт/год	0	-5 483	-23 171	-23 476

## 4.2 Материальный баланс

На рисунке 2 показана схема материальных потоков.

Рисунок 2 - Схема материальных потоков.



G1 - сырье

G2 – флегма

G3 – кубовый продукт

G4 – ректификат

Исходные данные для материального баланса.

Производительность колонны 5 т/ч – по сырью. Производительность выбрана исходя из цеховых данных.

Состав питания колонны (% масс):

- а) изопрен – 4%;
- б) изобутилен – 1%;
- в) ЦПД – 1%;
- г) ТМК – 3%;
- д) вода – 10%;
- е) МТГП – 1%;
- ж) ДМД – 70%;
- з) Н.С 130°С (изоамиленовые спирты) - 9%.

Массу вещества определяем по формуле:

$$G=m \times w \div 10 \quad (30)$$

Где:

G – масса вещества;

$m$  – общая масса смеси;

$w$  – процентное содержание вещества в смеси.

Произведем расчет для ДМД в составе питания:

$$G_{\text{ДМД}} = 5000 * 70/100 = 3500 \text{ кг/ч} = 0,97 \text{ кг/с.}$$

Остальные вещества просчитываем аналогичным способом.

Свойства веществ заносим в таблицу 7.

Таблица 7 - Свойства веществ

Вещества	$t_{\text{кип.}}^{\circ\text{C}}$	Молярная масса, г/моль
Изопрен	34,1	68
Изобутилен	-7	56
ЦПД	42,5	66
ТМК	82,4	74
Вода	100	18
МДГП	116	74
ДМД	134	116
Ацетон	56,2	58
Н.С. 130 $^{\circ}\text{C}$	130	86

Состав кубового продукта и дистиллята определяется исходя из того, что рабочая температура составляет  $90^{\circ}\text{C}$ , продукты с температурой кипения выше этого показателя составят кубовый продукт, а с температурой ниже – дистиллят.

Составим таблицу 8 исходя из этих данных.

Процентный состав рассчитан способом приведенным выше.

Таблица 8 - Состав потоков

вещества	питание		дистиллят		куб	
	масс %	кг	масс %	кг	масс %	кг
изопрен	4	200	40	200		
изобутилен	1	50	10	50		
ЦПД	1	50	10	50		
ТМК	4	200	40	200		
вода	10	500			11,12	500
МДГП	1	50			1,11	50
ДМД	70	3500			77,77	3500
Н.С 130°C	9	450			10	450
$\Sigma$ %	100		100		100	
$\Sigma$ кг		5000		500		4500

Уравнение материального баланса имеет формулу:

$$G_f = G_p + G_w \quad (31)$$

Где:

$G_f$  – количество сырья.

$G_p$  – количество дистиллята.

$G_w$  - количество кубового остатка.

Флегмовое число составляет  $R = 0,5$ .

Найдем количество флегмы:

$$G_f = R * G_p = 500 * 0,5 = 250 \text{ кг/ч} = 0,07 \text{ кг/с}$$

Рассчитаем количество газов выходящих с верха колонны на конденсацию:

$$G_4 = G_p + G_f = 250 + 500 = 750 \text{ кг/ч} = 0,21 \text{ кг/с.}$$

Состав питания колонны вносим в таблицу 9

Таблица 9 - Состав питания

Компоненты	%, масс	Кг/ч	Кг/с
Изопрен	4	200	0,056
Изобутилен	1	50	0,0139
ЦПД	1	50	0,0139
ТМК	4	200	0,056
Вода	10	500	0,139
МДГП	1	50	0,0139
ДМД	70	3500	0,97
Н.С. 130 С°	9	450	0,125
Всего	100	5000	1,388

Состав и количество кубового продукта записываем в таблицу 10.

Таблица 10 - Состав и количество кубового продукта

Компоненты	%, масс	Кг/ч	Кг/с
ДМД	77,77	3500	0,97
Вода	11,12	500	0,139
МДГП	1,11	50	0,0139
Н. С. 130 С°	10	450	0,125
Всего	100	4500	1,25

Состав и количество дистиллята

Таблица 11 - Состав и количество дистиллята

Компоненты	%, масс	Кг/ч	Кг/с
Изопрен	40	200	0,056
Изобутилен	10	50	0,0139
ЦПД	10	50	0,056
ТМК	40	200	0,0139
Всего	100	500	0,139

Материальный баланс отражен в таблице 12.

Таблица 12 - Материальный баланс

Приход		Расход	
Компоненты	кг/ч	Компоненты	кг/ч
Сырье	5000	Кубовый продукт	4500
Флегма	250	Ректификат	750
Всего	5250	Всего	5250



## Заключение

По итогу работы можно сделать следующие заключения.

Был сделан литературный обзор и анализ процесса производства изопрена.

Был проведен анализ существующей схемы укрепления формальдегидной воды. Описаны условия в которых проходит процесс укрепления формальдегидной воды.

Описаны опасные производственные факторы в процессе укрепления формальдегидной воды.

Была определена возможность повышения общей энергоэффективности установки по укреплению формальдегидной воды, а так же модернизации существующей технологической схемы.

В процессе написания данной работы были предложены модернизации существующей производственной технологии, а именно замена действующих насосов марки X80-50-200 на насосы АХО-Е-65-40-200-Е-55-У2 позволяющие перекачивать флегмовую жидкость с температурой 160°C. Монтаж флегмовой емкости с регулировкой уровня дистиллята в ней, что повысит кавитационный запас системы и стабилизирует работу насосов.

Этим способом сокращается потребление пара и электроэнергии, а это несомненная экономия финансов.

Выполнен расчет экономического эффекта от внедрения изменения в технологической схеме.

Изменения в существующей технологической схеме позволит снизить себестоимость производства изопрена и сделать его более экономическим выгодным.

Снижается потребление электроэнергии и пара при процессе укрепления формальдегидной воды, что снижает себестоимость продукции и повышает конкурентоспособность предприятия.

На основании выше изложенного можно сделать вывод, что работа «Оптимизация работы ректификационной колонны установки И-6 производства изопрена ООО «СИБУР Тольятти»» является актуальной и имеет практическое применение.

## Список используемых источников

1. Аверко-Антонович Л.А. Химия и технология синтетического каучука. – М: КолосС, 2008
2. Айнштейн В.Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Т-1. - М.: Химия, 1999. - 657 с.
3. Альперт Л. З. Основы проектирования химических установок. Изд. 4-е перераб и доп. - М.: высшая школа, 1989. -304 с.
4. Амирасланова М.Н. Новые способы синтеза фенолформальдегидных олигомеров. – М: Издательский Дом Пластмассы, 2015 г.
5. Бошкатова Т.В., Жигалин Я.Л. Технология синтетических каучуков. - Л.: Химия, 1987 г.
6. Бурмистров, Е.Ф. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов. С : Сибирь: 2000. – 324с.
7. Вольхин В.В. Общая химия. Основной курс: учебное пособие для вузов по спец. в области техники и технологии / В.В. Вольхин. – Спб.: Лань, 2008. – 464 с.
8. Гараева Г.Т., Анисимова В.И., Суворова И.А. Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида. – К: КНИТУ, 2015
9. Гельфман М.И. Химия : учебник для вузов по техническим специальностям – Спб: Лань, 2008. – 480 с.
10. Генкин А. Э. «Оборудование химических заводов». - М.: Энергоатоминзат, 2004. Т.1. -617 с. Т.2. -423 с.
11. Герасимов, Ю. Н. «Оборудование химических предприятий» - М.: Высшая школа, 2004. -423 с.
12. Глиннка Н.Л. Общая химия/ Под ред. В.А. Рабеновича – Л:Химия, 7-719 с.
13. Глубков Ю.М., Головачева В.А., Ефимова Ю.А. Аналитическая химия. -М: Академия 2017г.

14. ГОСТ 14249-89. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность, 2001-51с.
15. Давлетбаева И.М., Григорьев Е.И. Химия и технология синтетического каучука К. КНИТУ, 2010
16. Двинин А. А., Безус А. А. Типовые центробежные насосы в нефтяной промышленности. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2010 г.
17. Jane Rawson, Formaldehyde. Seizure, 2015. – 188 с.
18. Joseph Frederic Walker, Formaldehyde. Reinhold, 1964. - 701 с.
19. Довлетбаева. И. М. Химия и технология синтетического каучука: учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений - М: изд. Колос Химия, 2008 г.
20. Дыкман. А. С., Бусыгин, В. М., Гильманов ,Х. Х., Моисеев ,И. И., Федорцова, Е. В. Перспективы производства изопренового каучука//Экономика и управление. 2011. № 8. С. 29-35.
21. Дыкман А. С., Леонтьев П. Ю., Де Векки А. В. Химизм образования побочных продуктов производства 4,4-диметил-1,3-диоксана. – СПб: Санкт-Петербургский государственный технологический институт, 2014 г.
22. Дыкман А.С., Пинсон В.В., Флегонтов А.М., Шефтер В.Е. Строение высококипящих побочных продуктов производства изопрена и химизм их образования. – М: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 2013
23. Дыкман А.С., Шарифуллин И.Г. Основные этапы развития производства изопренового каучука из изобутилена и формальдегида. – М: "Каучук и резина", 2017
24. Журавлева К.А., Назаров А.А., Поникаров С.И Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида. – Казань: КНИТУ, 2012 г.
25. Захарова, А.Б. Процессы и аппараты химической технологии./проф. А. А. Захарова.: М. издат. центр "Академия", 2006 г.
26. Зенитова Л.А., Аверьянов Д.Н., Кочне А.М., Галибеев С.С. Оборудование производств синтетического каучука – Казань: КНИТУ, 2010 г.

27. Игнатович Э. Химическая техника. Процессы и аппараты – М: Техносфера, 2007.
28. Илолов А.М., Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Лермонтов А.С. Термодинамический анализ возможности сопряженного неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид. – М: Наука, 2009 г.
29. Ильина Т.Ф., Попова Е.В., Абакачева Е.М. Химико-технологические системы. – Уфа: УГНТУ, 2012 г.
30. Касьянова Л.З., Даминев Р.Р., Исламутдинова А.А. Синтез изопрен-мономера методом двухстадийного дегидрирования изопентана. Уфа: ООО "Научно-исследовательский институт истории науки и техники", 2012 г.
31. Карпеев С. В. Снижение энергозатрат и модернизация установки разделения формальдегид-метанол-водной смеси. – К: КНИТУ, 2014 г.
32. Кипер, Р. А. Свойства веществ: Справочник, методики — Хабаровск, 2009. — 387 с.
33. Косаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: З.И. Яковлева. М: Химия, 1971. – 784 с.
34. Краснов, К. С., Филиппенко, Н. В. Постоянные органических веществ и соединений: Справочник. – Л.: Химия, 2003. – 448 с.
35. Крюкова К.А. Формальдегид. его свойства и применение. – М: Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова 2013 г.
36. Кукушкин, О. А. Процессы и аппараты химической технологии/ Кукушкин О. А., Куров В. С., Бутко Г. Ю., Завьялов М. В.: Под ред. О. А. Кокушкина - СПб, 2009г.
37. Кулак А.И. Физико-химические процессы, индуцированные кавитацией. – Минск: Krasiko-Print, 2018
38. Кутепов А.М., Баранов Д.А. (ред.) Практикум по процессам и аппаратам химической технологии - М: МГУИЭ, 2005г.
39. Лабораторная техника в органической химии. Под.ред. Б. Кейл. М.: Мир, 1999. – 751 с.

40. Липин Е. С., Акимов С. В., Панайотти С. С. Химические консольные центробежные насосы. Калуга: Манускрипт, 2017 г.
41. Литвин, О. Б. Современный промышленный синтез изопрена/О. Б. Литвин. -М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1978. -528 с.
42. Макаров, Ю.И. «Технологическое оборудование химических и нефтегазоперерабатывающих заводов» Л: ЛЕНИНГРАД, 1998. – 480 с.
43. Мартьянов А. С., Сушков В. В. Обоснование технических решений для повышения динамической устойчивости установок добычи нефти с электрическими центробежными насосами. – Омск: ОГТУ, 2017 г.
44. Муромцев, Ю. Л. Безаварийность и диагностика нарушений в химических производствах / Ю.Л. Муромцев. - М.: Химия, 2016. - 144 с.
45. Николаев, А. Б, Северененко, П. С, Лабораторные и практические занятия по неорганической и органической химии Пособие для студ. вузов. – 1-изд., М.: Дрофа, 2002. – 364 с.: ил.
46. Никольский, А.Б., Суворов, А.В. Химия, справочные данные органических веществ. - СПб., 2005. -420 с
47. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. С-Пб.: НПО «Профессионал», 2006
48. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учеб. для студ. вузов, обуч. по хим.-технол. спец. / ред. В. И. Ксензенко,. – 2-е изд., стер. – Москва: Колосс, 2003. – 328 с.
49. Овчинников Г.А., Тухватшин В.С., Горских В.А., Талипов Р.Ф. Промышленные способы синтеза изопрена – Уфа: БГУ, 2016
50. Огородников .С.К. Идлис, Г. С. Производство изопрена. Л: Химия. 1973. С. 296;
51. Основной справочник химика-технолога. Сырье и продукты. Часть 1. – СПб: мир и семья. 2002. – 1142с.
52. Павлова К.А., Сайфутдинов Т.А., Мамадиев Р.А., Исхакова Д.Р. Разработка высокоэффективных аппаратов абсорбции формальдегида в производстве формалина. - Ханты-Мансийск: ЮГУ, 2015 г.

53. Рейхсфельд В.О., Шеин В.С., Ермаков В.И. «Реакционная аппаратура и машины заводов органического синтеза и синтетического каучука» М.: Дрофа, 2002. – 401с.

54. Романов П.Г., Курочкина М.И., Мозжерин Ю.А., Смирнов Н.Н. Процессы и аппараты химической промышленности. - Ленинград: Химия, 1998 г.

55. Сергиенко А. Г. Общие понятия о химии: учебное пособие для вузов по спец. в области техники и технологии / В.В. Вольхин. – Спб.: Лань, 2008. – 440 с.

56. Соколова А.В. Бережливое производство как инструмент ресурсосбережения в химическом производстве. – Саратов: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., 2014 г.

58. Таранова Л.В. Машины и аппараты химических производств. – Пенза: «Академия Естествознания», 2011 г.

60. Технологическая инструкция ТИ-И-6-51-16 «По обслуживанию узла укрепления формальдегидной воды в колонне № 210 производства изопрена. Установка: получение диметилдиоксана и формальдегида Т.: Сибур Тольятти, 2016. - 83с.

61. Тимофеев А. Н. Справочник химика: Т.1-6. - Л.: Химия, 2006.- 321 с.

62. Тимухин С. А., Долганов А. В., Пискарев А. Н., Попов Ю. В., Салтанов Е. П. Шахтные, центробежные, секционные насосы нового поколения. – М: Горная книга, 2015 г.

63. Фурсов В. К. Центробежные насосы. Конструкция и расчет. - Комсомольск-на-Амуре: ГОУ ВПО КнАГТУ, 2005 г.

64. Чалдаева Д.А., Хусаинов А.Д. Исторические предпосылки получения, производства и использования синтетического каучука. – Казань: КНИТУ Вестник Казанского университета

65. Швиндин А.И. Кавитация в насосах нефтеперерабатывающих производств. Проблемы и решения. – СПб: «Маркет Скипер», 2015

66. Ceausescu Elena Стереоспецифическая Полимеризация Изопрена Elsevier Science & Technology Books, 1983 г. 280 стр.

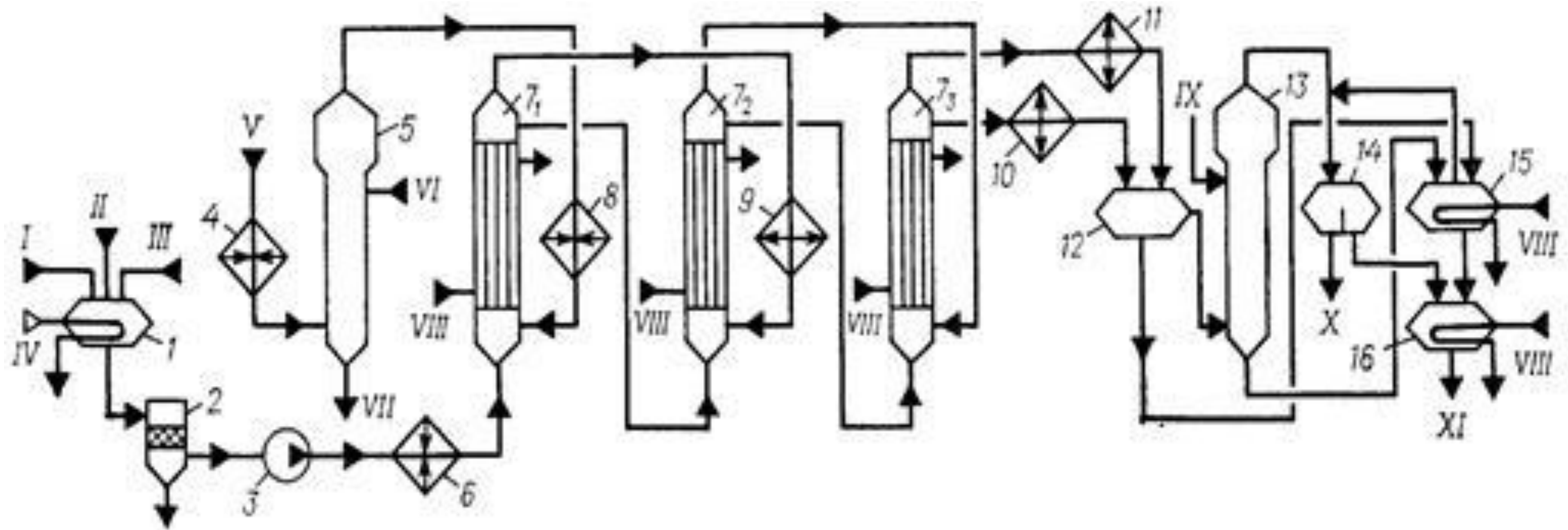
67. Шубин, В. С. Надежность оборудования химических и нефтеперерабатывающих производств / В.С. Шубин, Ю.А. Рюмин. - М.: Химия, КолосС, 2006. – 360 с.

68. Эверет, Д. Введение в химическую термодинамику / Д. Эверет. - М.: Иностранная литература, 2014. - 300 с.



## Приложение А

Схема получения диметилдиоксана

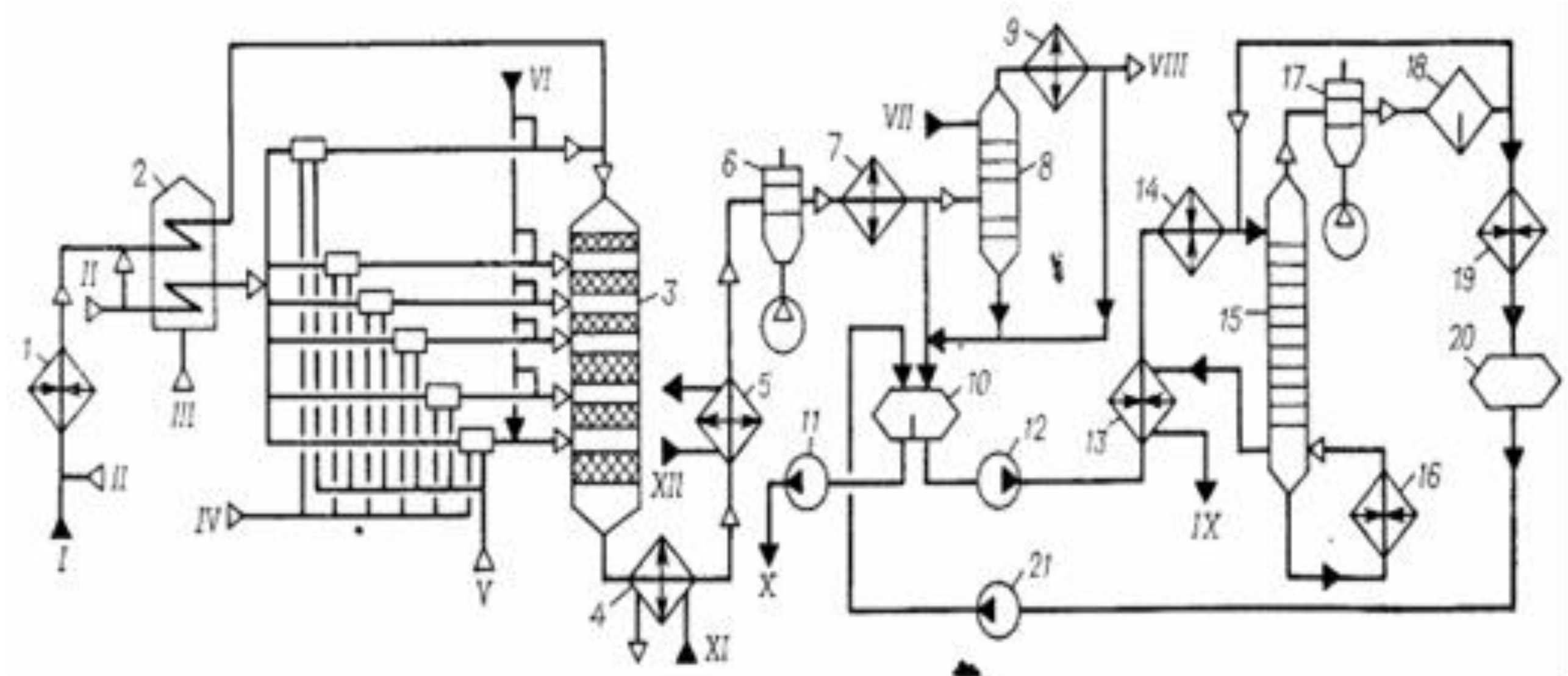


1,16 - емкости; 2- фильтр, 3 - насос; 4,6,8 - подогреватели; 5 - экстрактор; 7<sub>1</sub>, 7<sub>2</sub>, 7<sub>3</sub> - реакторы; 9,10,11 - холодильники; 12,14 - отстойники; 13 - скруббер; 15 - сепаратор.  
I - 40% формалин, II - рецикловый водный слой; III - возвратный формалин, IV - водяной пар, V - изобутан-изобутиленовая фракция, VI - дистиллят колонны, VII - водный слой на обезметаноливание, VIII - паровой конденсат. IX - H<sub>2</sub>O, X - масляный слой, XI - водный слой на переработку

Рисунок 3 – Схема получения диметилдиоксана

## Приложение Б

### Разложение диметилдиоксана



1 - испаритель; 2 - трубчатая печь; 3 - реактор; 4 - котел-утилизатор; 5,13 - теплообменник; 6 - воздушный холодильник; 7, 9 - конденсаторы; 8 - скруббер; 10 - отстойник; 11, 12, 21 - насосы; 14 - подогреватель; 15 - ректификационная колонна; 16 - кипятильник; 17 - воздушный конденсатор; 18 - сепаратор; 19 - холодильник; 20 - емкость.  
I - ДМД; II - водяной пар; III - топливный газ; IV - воздух; V - насыщенный водяной пар; VI - фосфорная кислота; VII - конденсат; VIII - отдувки на сжигание; IX - формальдегидная вода; X - масляный слой (на выделение изопрена); XI - паровой конденсат; XII - горячая вода.

Рисунок 4 - Схема разложения диметилдиоксана и отгонки органических продуктов из водного слоя

## Приложение В

Схема узла укрепления формальдегидной воды

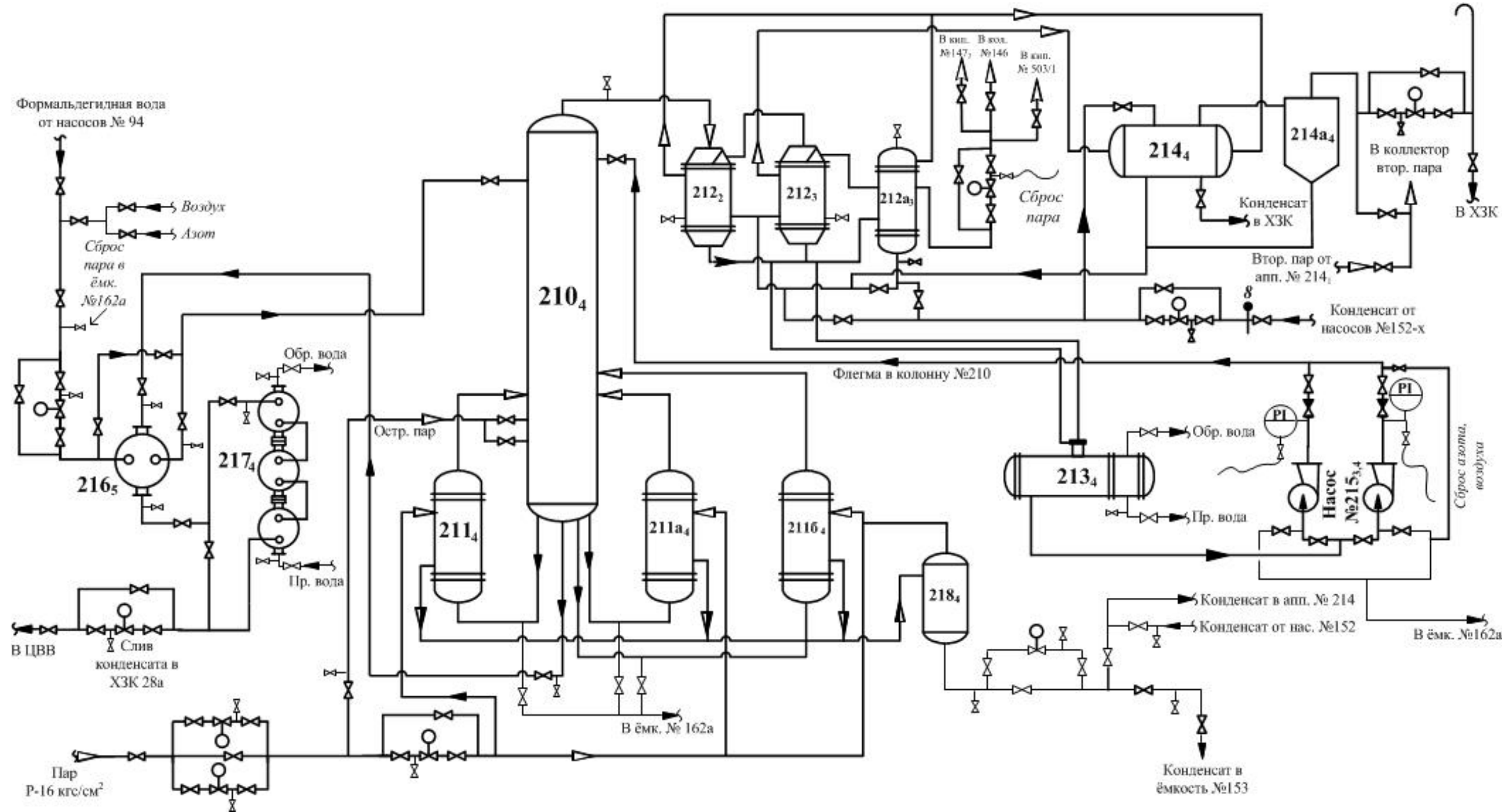


Рисунок 5 - Существующая технологическая схема узла укрепления формальдегидной воды

Приложение Г

Узел укрепления формальдегидной воды

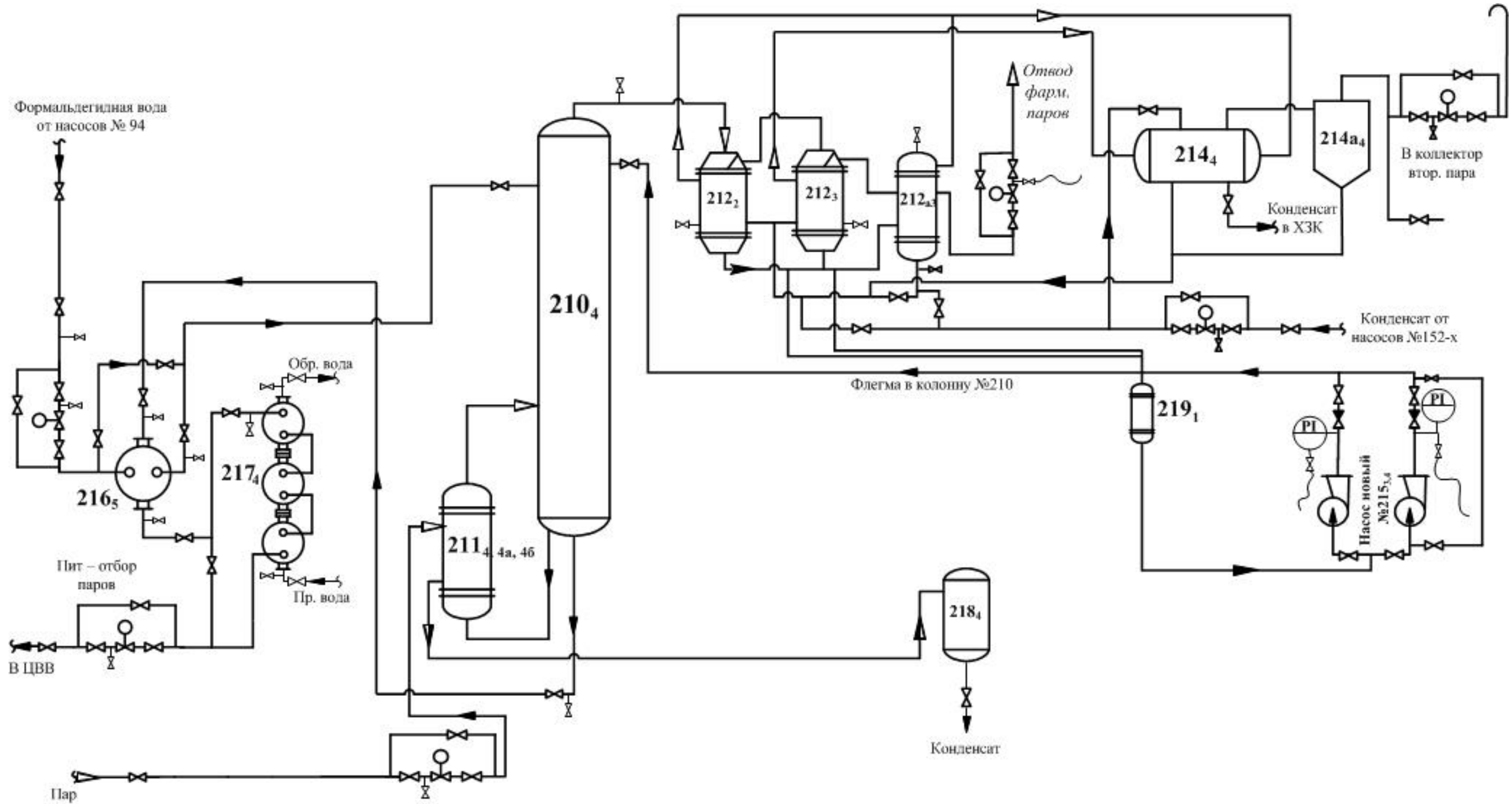


Рисунок 6 - Технологическая схема узла укрепления формальдегидной воды после модернизации

## Приложение Д

### Модернизации технологической схемы

#### ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОДАЧИ ФЛЕГМЫ В КОЛОННУ К-210/4

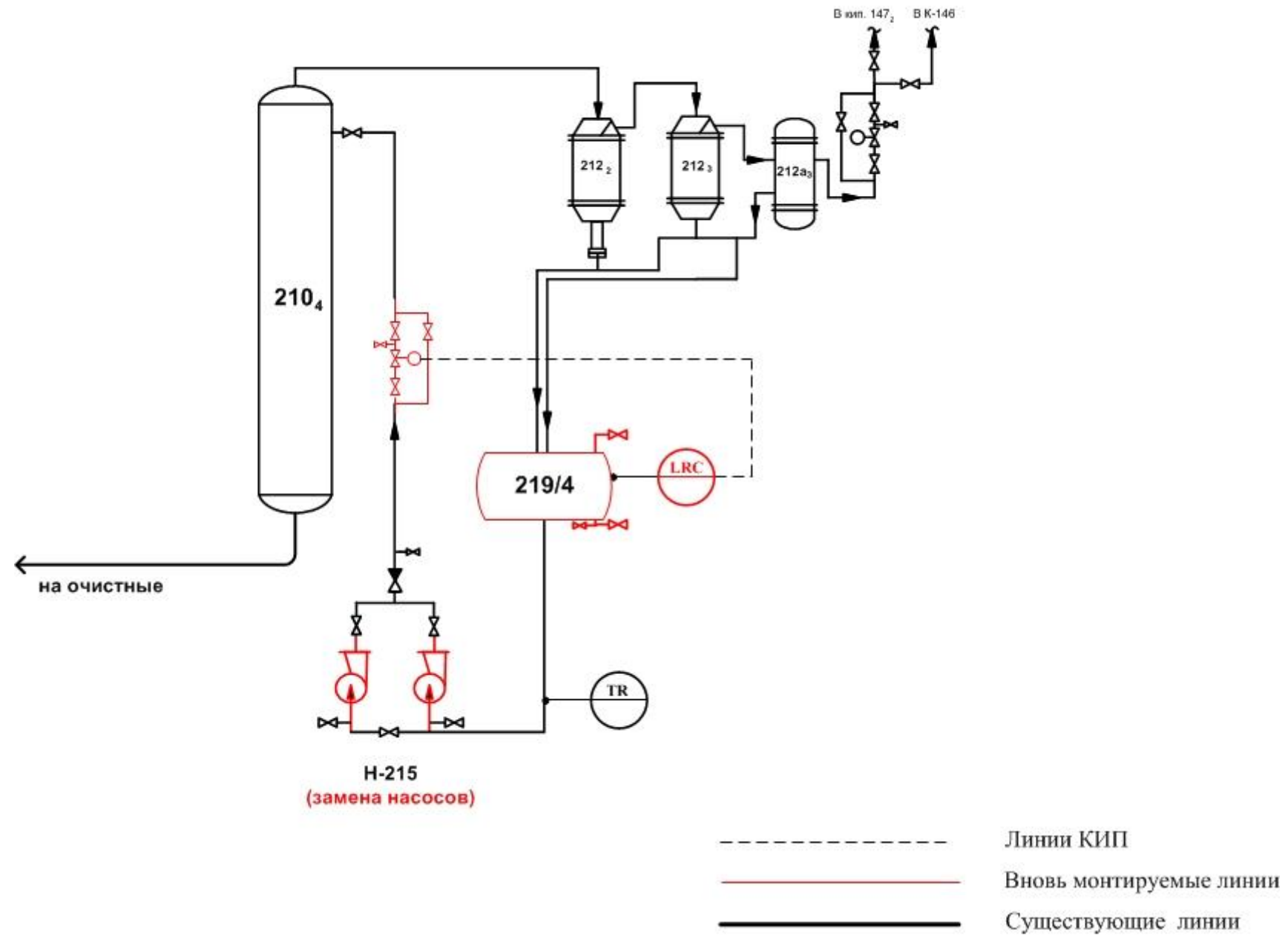


Рисунок 7 - Принципиальная технологическая схема подачи флегмы в колонну к-210/4 после модернизация

