КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

I0U0 0.9 0 0 7 63 “

Сафарова Ирина Ильгисовна

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ

1. ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА ИЗ ИЗОБУТИЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ
2. - Технология органических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор А. Г. Лиакумович

Казань

2009

**6**

9

9

18

26

26

32

34

36

43

43

46

47

48

50

53

53

53

54

55

56

56

**Оглавление**

**Введение**

**Литературный обзор**

Основные закономерности реакции синтеза 4.4-диметил-1,3-диоксана

**(ДМД) j**

Промышленная технология получения ДМД конденсацией изобутиле­на с формальдегидом

Основные механизмы влияния ПАВ на процесс массообмена в гетеро­генных системах «вода-углеводород»

Основы теории межфазного переноса Мицеллярный катализ

Взаимодействия и реакции в микроэмульсиях

Методы выделения изобутилена из отработанных низкоцентрирован­ных изобутиленсодержащих фракций в качестве вторичного сырья в производстве ДМД

**Характеристики сырья, методики проведения экспериментов, анализов и обработки данных**

Исходные материалы и реактивы Методики проведения экспериментов

Описание лабораторной установки периодического действия Описание лабораторной установки проточного типа Описание реакционно-ректификационной лабораторной установки Аналитические методы исследования исходных веществ и продуктов Газохроматографические методики анализов Определение состава С4-фракции

Определение состава продуктов реакций синтеза ДМД, МТБЭ, ЭТБЭ и разложения МТБЭ

Определение массовой доли воды в продуктах синтеза ДМД Титриметрические методики анализа Определение массовой доли формальдегида в исходном формалине и продуктах реакции синтеза ДМД

1. [Определение массовой доли кислоты в продуктах синтеза ДМД 57](#bookmark63)
2. Методика определения полной статической обменной емкости сульфо-

катионитов 57

1. [Методика измерения пенообразующей способности ПАВ 58](#bookmark65)
2. Методика измерения коэффициента поверхностного натяжения водных

растворов ПАВ 60

1. Методики расчета содержания компонентов в исходной реакционной

шихте и обработки результатов анализов процесса синтеза ДМД 62

1. [Методика обработки результатов анализов продуктов синтеза и разло­жения АТБЭ 64](#bookmark69)
2. [Методики расчета адсорбционных параметров ПАВ 64](#bookmark70)
3. [Определение критической концентрации мицеллообразования 64](#bookmark71)
4. [Расчет величины предельной адсорбции ПАВ на границе раздела фаз 65](#bookmark72)
5. Расчет посадочной площадки молекулы ПАВ и величины работы

адсорбции 67

**Глава 3 Исследование процесса получения ДМД в присутствии**

**поверхностно-активных веществ 68**

* 1. [Оптимизация процесса конденсации изобутилена с формальдегидом 68](#bookmark76)
     1. Температура синтеза и интенсивность перемешивания реакционной

массы 68

* + 1. [Оптимальная концентрация поверхностно-активной добавки 70](#bookmark78)
    2. [Скорость протекания процесса конденсации изобутилена с формальде­гидом в присутствии ПАВ 76](#bookmark79)
  1. Влияние типа используемого ПАВ на синтез ДМД 87
  2. [Оценка пенообразующей способности ПАВ 92](#bookmark80)

1. 4 Влияние ПАВ на процесс конденсации изобутилена с формальдегидом

в условиях моделирования промышленной технологии получения

ДМД 96

* 1. [Поверхностно-активные и адсорбционные характеристики ПАВ и ме­ханизм их воздействия на конденсацию изобутилена и формальдегида 102](#bookmark82)

**Глава 4 Извлечение изобутилена из возвратной С4-фракции синтеза ДМД 109**

**Глава 5 Технологическое оформление производства ДМД 119**

**с использованием ПАВ и дополнительного узла переработки отработанной С4-фракции**

1. [Узел синтеза ДМД 119](#bookmark88)
2. Узел синтеза и разложения МТБЭ 121
3. [Материальный баланс и расходные нормы сырья 124](#bookmark89)

[**Выводы** 129](#bookmark91)

**Список использованной литературы** 131

**Выводы**

1. Установлено, что анионактивные и неионогенные ПАВ на основе оксиэтили- рованных алкилфенолов и высших жирных спиртов, а так же сульфоэтоксилатов и олефинсульфонатов позволяют повысить скорость реакции конденсации изобутилена с формальдегидом и увеличить селективность процесса по ДМД.
2. На основе исследования поверхностно-активных свойств и адсорбционных характеристик широкого ряда ПАВ показано, что проявляемый положительный эф­фект анионактивных и неионогенных ПАВ в реакции конденсации изобутилена и формальдегида, в присутствии ортофосфорной кислоты как катализатора, хорошо со­гласуется с теорией образования микроэмульсии и мицеллярного катализа.
3. Выявлено, что диоксановые спирты, образующиеся при синтезе ДМД как побочные продукты способствуют увеличению скорости расходования реагентов при одновременном снижении селективности. Установлено, что при проведении синтеза ДМД в присутствии олефинсульфоната натрия с рециклом в реакционную среду ди­оксиновых спиртов наряду с обеспечением высокой скорости превращения реагентов наблюдается снижение выхода ВПП на 20-25 %.
4. Проведено сравнительное исследование кинетических и термодинамических параметров реакций синтеза метил- и этил-трет-бутиловых эфиров и установлено, что реакционная способность этанола и достигаемые равновесные конверсии изобутилена достаточны для организации процесса получения ЭТБЭ на установке синтеза МТБЭ.
5. На основании комплекса исследований определены оптимальные технологи­ческие параметры проведения процесса разложения МТБЭ: t — 110- 120 °С,

Р - 1,7 - 2 кгс/см2, объемная скорость - 0,75 час'1, позволяющие достигать выхода изобутилена до 78 - 79 % при селективности разложения эфира выше 98 %.

Разработана эффективная технологическая схема процесса получения ДМД, включающая: узел приготовления и подачи водного раствора олефинсульфоната на­трия; узел переработки отработанной изобутиленсодержащей С4-фракции в МТБЭ с последующим его разложением и рециклом выделенного изобутилена в реактор син­теза ДМД. Реализация данной технологии предполагает снижение расходных коэф­фициентов по сырью на 9-10 %