

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Деполимеризация капролактама»

Студент

А.Т. Хабалашвили

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

П.А. Глухов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий

кафедрой д-р хим. наук профессор Г.И. Остапенко

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

(личная подпись)

«__» _____ 2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 43 с., 8 рисунков, 12 таблиц, использовано 25 источника, 5 л. графического материала.

ДОПОЛИМЕРИИЗАЦИЯ КАПРОЛАКТАМА, ОЛИГОМЕРЫ, ДИМЕРЫ, КАПРОЛАКТАМ, ФИЛЬТРАЦИЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Цель работы: модернизация технологической сехемы деполимеризации фракции рециклового капролактама.

Графическая часть работы выполнена на 5 листах и включает в себя технологическую схему процесса деполимеризации лактам-воды, фильтр, материальный баланс процесса деполимеризации, тепловой баланс процесса деполимеризации, химизм процесса.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса, в т.ч. кинетика и требования к качеству продукта деполимеризации.

В технологической части проведен анализ существующей технологии деполимеризации лактам-воды. Описана возможность модернизации процесса.

В расчетной части приведены расчеты материального и теплового балансов процесса деполимеризации, гидравлическое сопротивление фильтра.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	6
1.1 Физико-химические основы процесса	8
1.1.1 Кинетика процесса деполимеризации	12
1.2 Характеристика сырья и продуктов процесса	15
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	18
2.1 Описание технологической схемы процесса	18
2.2 Аналитический контроль процесса	19
2.3 Возможности модернизации процесса	21
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	27
3.1 Материальный баланс процесса	27
3.2 Энергетический баланс	33
3.3 Расчет гидравлического сопротивления	36
3.3 Безопасность и экологичность проекта	38
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	40
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	41

ВВЕДЕНИЕ

Мировой объем производства полиамидных материалов (пластмассы, волокна, пленки), превышает 12,45 млн. тонн в год. Стабильно занимают заметное место среди многотоннажных полимеров благодаря комплексу химических, физико-химических и технологических свойств. Основную часть полиамидов, перерабатываемых в нити (мировой объем производства в 2013г 4,2 млн т.), составляют полиамид (полиамид-6,найлон-6) и полигексаметиленадипамид (полиамид-66, найлон-66).

Этот полимер получил популярность благодаря своим выдающимся свойствам, в их число входит высокая прочность на разрыв, устойчивость к истиранию, воздействию химических веществ и тепла, а также низкий коэффициент трения.

Полиамид-6 самый широко используемый в автомобильной отрасли пластмассовый материал благодаря своей устойчивости к воздействию высоких температур и химических веществ.

На сегодняшний день ПАО «КуйбышевАзот» выпускает полиамид-6 разных диапазонов вязкости 2,7 и 3,4. В качестве сырья используют капролактамы, деминерализованную воду и стабилизатор. Полимер получают в виде гранулята, из которого производится высококачественный материал для пленок, технических и текстильных нитей. Установка получения полимера максимально автоматизирована и не требует большого количества рабочей силы для обслуживания.

Высокое качество капролактама - одна из важнейших задач, которая стоит перед производителями этого продукта, определяющего качество получаемого из него полиамида и материалов на его основе. Поэтому вопросам оценки качества товарного капролактама, а также полиамида уделяется особое внимание.

В представленной курсовой работе объектом исследования стала установка деполимеризации лактам-воды отделения регенерации рециклового капролактама.

Цель бакалаврской работы: модернизация технологической схемы деполимеризации фракции рециклового капролактама.

В связи с поставленной целью требуется решить следующие задачи:

1. Изучить физико-химические основы процесса деполимеризации молекул поликапроамида и олигомеров ϵ -капролактама; основные характеристики сырья и продуктов процесса;

2. Привести описание технологической схемы процесса деполимеризации ПАО «КуйбышевАзот»;

3. Выявить существующие недостатки и предложить возможность их устранения

3. Произвести технологические расчеты процесса.

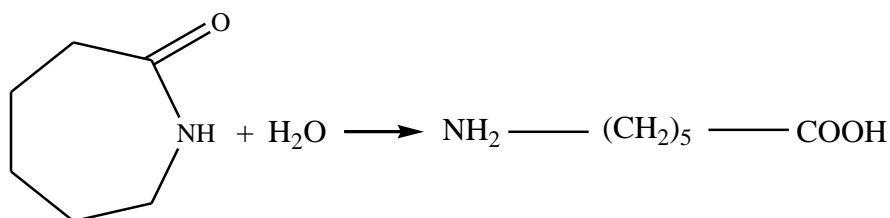
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Полимеризация капролактама представляет собой сложный процесс, протекающий одновременно по нескольким направлениям, причем значимость каждого из этих направлений в ходе процесса меняется. Так, на первой стадии полимеризации преобладают реакции присоединения лактама к тем или иным компонентам каталитической системы, а на второй стадии — процессы поликонденсации и обмена образовавшихся макромолекул друг с другом, осложненные равновесием «цикл—цепь».

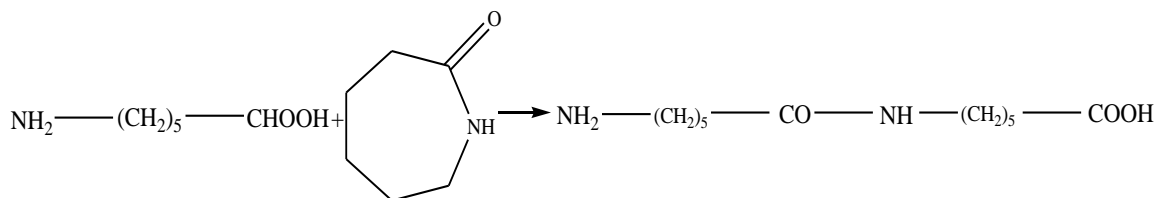
Процесс полимеризации капролактама ускоряют вода, соли аминов, гидрокси- и аминокислоты, минеральные кислоты, щелочные металлы, их соли и гидроксиды и многие другие вещества, способствующие раскрытию циклической молекулы капролактама.

Процесс полимеризации капролактама проходит по механизму гидролитической полимеризации, который включает три стадии:

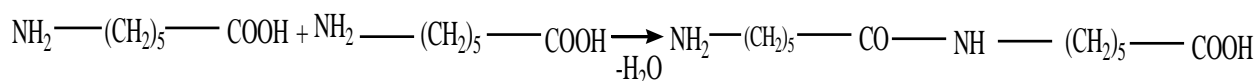
1) раскрытие цикла



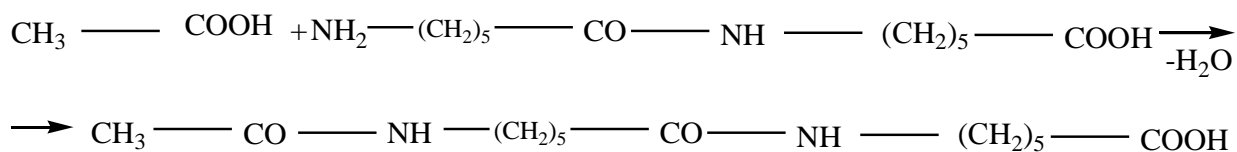
2) рост цепи



или



3) обрыв цепи



Избежать присутствия в полиамиде незаполимеризовавшегося мономера или низкомолекулярных фракций — олигомеров невозможно, причем остаточное содержание капролактама в полимере увеличивается с повышением температуры.

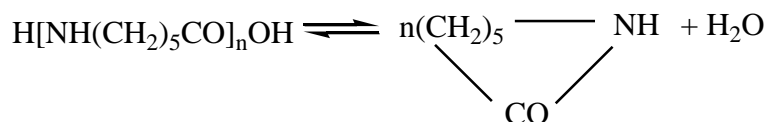
В то же время содержание капролактама в товарном полиамиде не должно превышать 3%(масс.), поэтому в технологии предусмотрена операция демомеризации, заключающаяся в отмывке (экстракции) незаполимеризовавшегося капролактама и олигомеров горячей водой.

Во фракции рециклового капролактама содержатся олигомеры и различные низкомолекулярные вещества, выделяющиеся при десорбции из полимера, поэтому особое внимание обращают на очистку рециклового капролактама от примесей.[1]

На установке синтеза поликапроамида ПАО «КуйбышевАзот» регенерация непрореагировавшего капролактама, содержащего с воем составе некоторое количество олигомеров, включает в себя стадию деполимеризации низкомолекулярных продуктов поликонденсации (димеров, тримеров и др. производных капролактама) в условиях высоких температуры и давления. В результате расщепления олигомеров образуются молекулы ε-капролактама, которые возвращаются на стадию поликонденсации. [2]

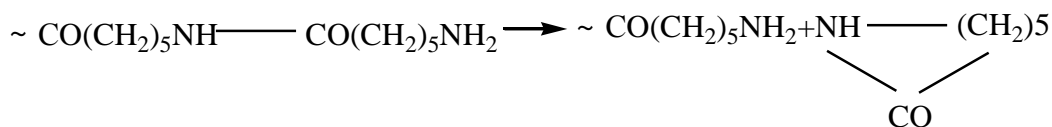
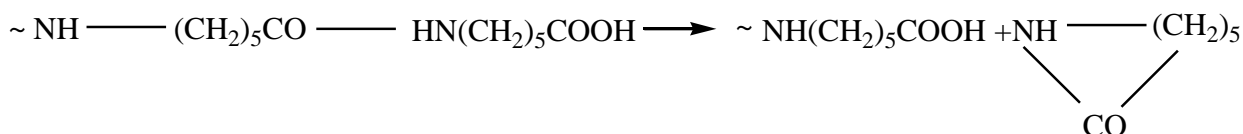
1.1 Физико-химические основы процесса

Для поликапроамида характерна реакция деполимеризации, связанная с существованием подвижного равновесия в системе:



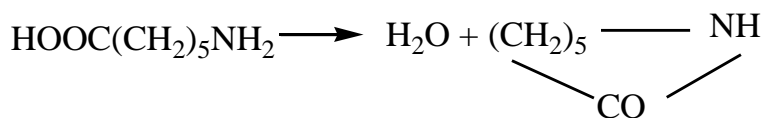
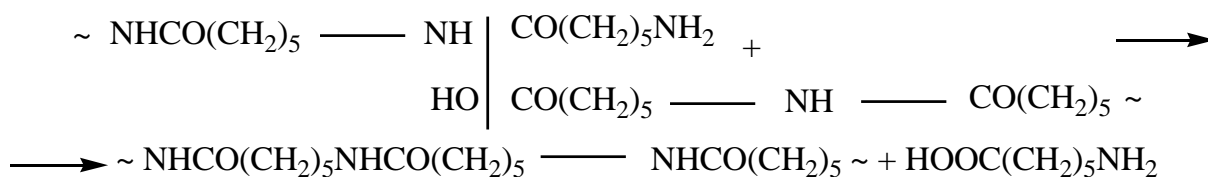
Ниже представлены основные реакции, протекающие в процессе деполимеризации поликапроамида, а также олигомеров ϵ -капролактама [3]:

1) Взаимодействие свободных концевых амино- и карбоксильных групп с последней амидной связью той же молекулы с отщеплением ϵ -капролактама (внутримолекулярный ацидолиз и аминализ):

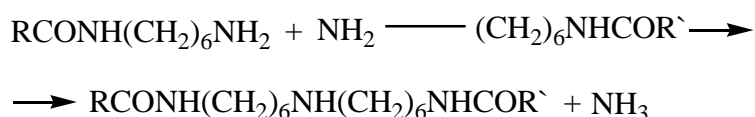


Наряду с внутримолекулярными процессами аминализа и ацидолиза возможны также и межмолекулярные процессы:

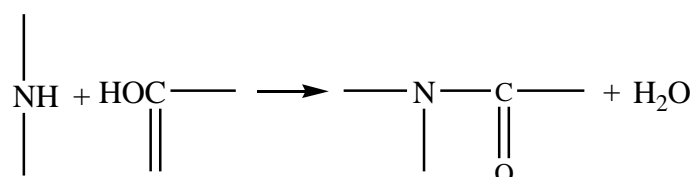
2) Межмолекулярный ацидолиз



б) взаимодействие между собой концевых аминогрупп



Эта реакция также может привести к образованию разветвленного полимера за счет взаимодействия вторичного амина с концевой карбоксильной группой.

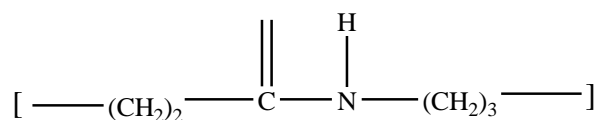


В табл. 1 представлен выход летучих соединений в процессе деполимеризации в зависимости от температуры процесса.

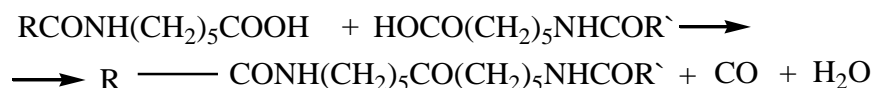
Таблица 1 – Выход легколетучих компонентов в процессе деполимеризации

Температура процесса, °С	Выход в ммоль на 113г полимера*		
	NH ₃	CO ₂	H ₂ O
305	150	116	144
270	9,6	18,8	38
257	1,8	5,5	31

* расчет велся на 113 г, поскольку это величина представляет молекулярный вес элементарного звена структурной единицы исходного полимера:



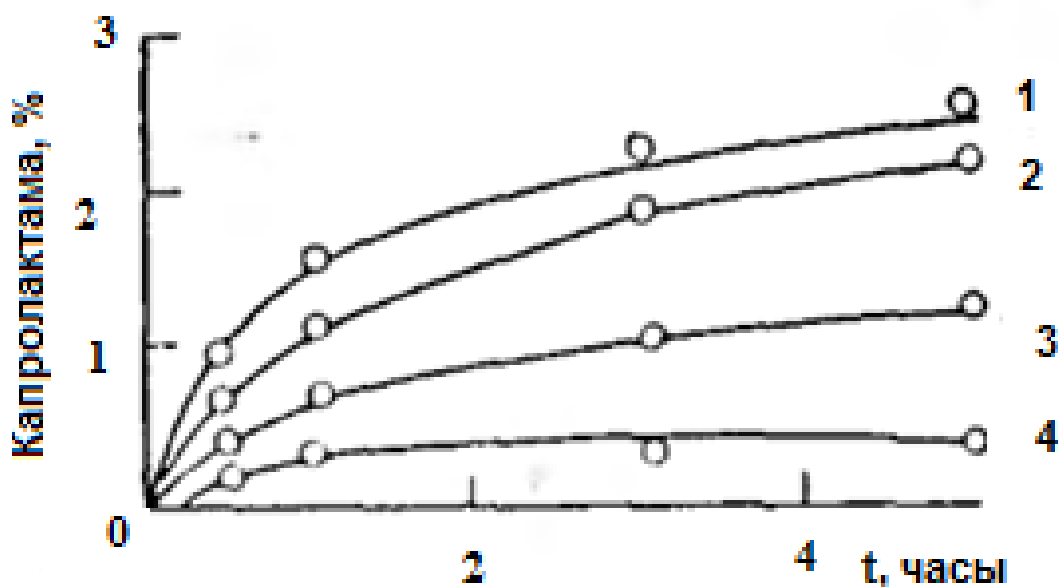
Для объяснения образования H₂O, CO₂, NH₃ в результате деполимеризации олигомеров капролактама при температурах до 300°С предложены следующие реакции:



а также реакции взаимодействия двух концевых аминогрупп с выделением NH_3 .

Скорость реакции образования низкомолекулярных соединений зависит от продолжительности выдержки реакционной массы при повышенной температуре и содержания в ней воды.

Зависимость количества ϵ -капролактама, образующегося в процессе деполимеризации поликапроамида, от времени процесса представлена на рис. 1.



1 – полимер с удельной вязкостью 0,400, 2 – 0,450, 3 – 0,612, 4 – 0,786

Рисунок 1 – Зависимость количества образующегося мономера от времени деполимеризации

Таким образом, увеличение молекулярного веса исходного полимера, т.е. уменьшение концентрации концевых групп, вызывает уменьшение скорости деполимеризации поликапроамида. Замещение концевых аминогрупп ацелированием приводит к понижению скорости деполимеризации.

Повышенное содержание воды в полимере значительно ускоряет реакцию деполимеризации. Это объясняется тем, что амидная связь в молекуле поликапроамида является поляризованной под влиянием атома кислорода, вследствие чего чувствительна к действию полярных веществ, в т.ч. воды[4].

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- 1) чем выше молекулярная масса поликапроамида, тем ниже скорость деполимеризации;
- 2) равновесное содержание низкомолекулярных соединений в поликапроамиде определяется температурой и содержанием воды;
- 3) при ацетилировании концевых групп скорость деструкции значительно снижается.

1.1.1 Кинетика процесса деполимеризации

Деполимеризация поликапроамида (ПКА) в присутствии воды является сложным процессом, который можно представить совокупностью следующих параллельных реакций:

- 1) внутримолекулярный ацидолиз или аминолиз концевой амидной связи под действием соответствующей группы той же макромолекулы с образованием ϵ -капролактама (КЛ);
- 2) межмолекулярный ацидолиз, аминолиз или гидролиз концевой амидной связи с образованием ϵ -аминокапроновой кислоты и последующей быстрой ее циклизацией;
- 3) внутримолекулярное переамидирование (выделение КЛ из любого участка цепи).

В присутствии карбоксильных групп реакции гидролиза и аминолита существенно ускоряются, тогда как вклад катализируемого ацидолиза и внутримолекулярного переамидирования, по-видимому, пренебрежимо мал. Об этом свидетельствует тот факт, что скорость деполимеризации ПКА, имеющего только карбоксильные группы, подчиняется линейному уравнению:

$$\frac{d[\text{КЛ}]}{dt} = k_0 \text{NH}(\text{CH}_2)_5 - \text{CO} + k_c \text{COOH} ,$$

а константа скорости внутримолекулярного переамидирования k_0 не зависит от природы концевых групп ПКА. С учетом сказанного, общее выражение для скорости деполимеризации ПКА в присутствии воды имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{КЛ}]}{dt} = & k_0 [-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-] + k_0 [-\text{COOH}] + k_a [\text{NH}_2] + k_{ac} [-\text{NH}_2] [-\text{COOH}] + \\ & + k_{\text{H}_2\text{O}} ([-\text{NHCO}-]_{ka} + [-\text{NHCO}-]_{kc}) \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k'_{\text{H}_2\text{O}} ([-\text{NHCO}-]_{ka} + \\ & + [-\text{NHCO}-]_{kc}) \cdot [\text{H}_2\text{O}] [-\text{COOH}] + k'_a [-\text{NHCO}-]_{kc} [-\text{NH}_2] + k'_{ac} [-\text{NHCO}-]_{kc} \\ & [-\text{NH}_2] [-\text{COOH}] + k'_c [-\text{NHCO}-]_{ka} [-\text{COOH}], \end{aligned}$$

где k_0 , k_c , k_a и $k_{\text{H}_2\text{O}}$ – константы скоростей некатализируемых реакций переамидирования, внутримолекулярного ацидолиза, аминолита и гидролиза концевой амидной связи; k'_a , k'_c – константы скоростей некатализируемых реакций межмолекулярного аминолита и ацидолиза; k_{ac} , k'_{ac} и $k'_{\text{H}_2\text{O}}$ – константы скоростей катализируемых реакций внутри- и межмолекулярного аминолита и гидролиза; $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]$, $[-\text{NHCO}-]_{ka}$, $[-\text{NHCO}-]_{kc}$, $[-\text{NH}_2]$, $[-\text{COOH}]$, $[\text{H}_2\text{O}]$ – концентрации внутримолекулярных элементарных звеньев, концевых амидных связей, соседних с амино- и карбоксильными группами, концевых амино- и карбоксильных групп и воды соответственно.

Константы скоростей в условиях 250°C имеют следующие значения:

$$k_0 = 1,06 \cdot 10^{-4};$$

$$k_a = k_c = 2,44 \cdot 10^{-2};$$

$$k_{ac} = 40;$$

$$k_{H_2O} = 2,5 \cdot 10^{-3};$$

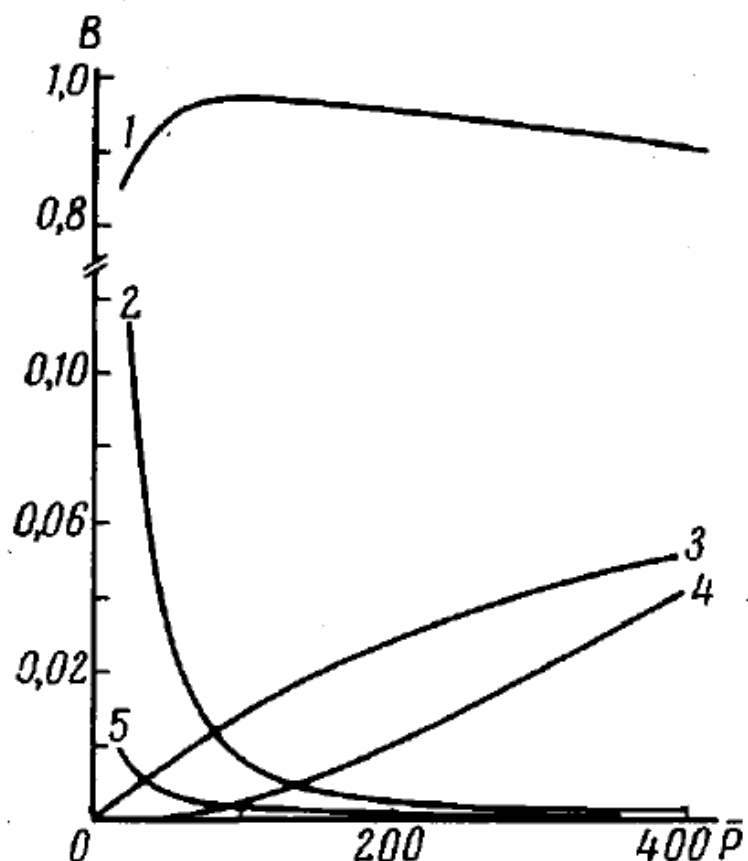
$$k'_{H_2O} = 0,18.$$

Таким образом, решающее значение при деполимеризации ПКА в присутствии воды имеет катализируемый внутримолекулярный аминолиз концевой амидной связи (до 95-97%). При этом общая скорость обратимой деполимеризации может быть описана простым кинетическим уравнением:

$$\frac{d \text{КЛ}}{dt} = k_{ac} [-NH_2] [-COOH] - k'_{ac} [-NH_2] [-COOH] [\text{КЛ}]$$

где k'_{ac} - константа скорости катализированного аминолиза КЛ.

На рис. 2 приведена зависимость вклада отдельных реакций в общую скорость деполимеризации ПКА (В) от степени полимеризации исходного полимера. [5]



1 – катализированный внутримолекулярный аминолиз; 2 – катализированный гидролиз и межмолекулярный аминолиз; 3 – некатализированный внутримолекулярный аминолиз и ацидолиз; 4 – внутримолекулярное переамидирование; 5 – некатализированный гидролиз и межмолекулярный аминолиз и ацидолиз

Рисунок 2 – Зависимость вклада отдельных реакций в общую скорость процесса

1.2 Характеристика сырья и продуктов процесса

Сырьем стадии деполимеризации является лактамная вода, с содержанием лактама до 80 % (остальное вода). Органические компоненты примерно на 75% состоят из ϵ -капролактама и на 25% из олигомеров, значительная часть которых представлена циклическими димерами,

тримерами и пентамерами.[6] Содержание высших соединений – гексамеров и гептамеров – значительно ниже. Химические формулы описываемых олигомеров представлена в табл. 2.

Таблица 2 – Олигомеры капролактама

Название	Формула
Мономер (ε-капролактама)	$\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$
Димер	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$
Тример	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$
Тетрамер	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$
Пентамер	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$
Гексамер	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$
Гептамер	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$

В процессе деполимеризации происходит разрушение цикла под действием температуры и воды, при этом молекулы олигомеров превращаются в исходный мономер. Наиболее устойчивым к процессу деполимеризации является димер. С возрастанием количества структурных звеньев в молекулах олигомеров уменьшается их устойчивость к действию повышенных температур.

Целевым продуктом процесса деполимеризации является лактамная вода (табл. 3), основным компонентом которой является ε-капролактама. Количество димеров капролактама в полученной смеси не превышает 3%. [7]

Таблица 3–Характеристика продукта [2]

Наименование сырья, материалов, полупродуктов.	ГОСТ, СТП, ТУ, регламент или методика на подготовку сырья	Показатели, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели
Лактам регенерированный	Настоящий регламент[4]	Концентрация лактама	78÷82 %

Побочными продуктами процесса деполимеризации являются низкомолекулярные компоненты: NH_3 , CO_2 . Данные компоненты отводятся из реакционной зоны в составе отдувок, количество которых не превышает 7% всей реакционной массы.

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Описание технологической схемы процесса

Регенерированный лактам из емкости регенерированного лактама поз. В18620 насосом поз. Р18620 с расходом не более 800 кг/ч и температурой не более 150 °С, подается на всас поршневого мембранного насоса поз. Р18630.

Обогрев лактамных трубопроводов от участка регенерации до обратного клапана на нагнетании насоса поз. Р18630 осуществляется жидким динилом. Не допускается снижение температуры потока ниже 110 °С. Оптимальным является диапазон температур от 110-150 °С.

Перед поступлением регенерированного лактама в деполимеризатор поз. С13100 производится подогрев его в теплообменнике поз. W13110. Подогрев производится парами динила до температуры 210 ÷ 275 °С. Часть потока регенерированного лактама направляется в трубопровод подачи лактама, минуя подогреватель поз. W13110.

Прежде, чем регенерированный лактам поступит в предварительный полимеризатор поз. С13200, в деполимеризаторе поз. С13100 происходит снижение количества олигомеров в результате реакции гидролиза амидной связи и смещения термодинамического равновесия в сторону образования мономера за счет высокой температуры и повышенного давления. Процесс деполимеризации проходит при температуре 100 ÷ 300 °С и давлении (изб) 15 ÷ 31,5 бар.

Реакционная смесь, содержащая лактам и воду, необходимую для инициирования реакции полимеризации, поступает в реактор предварительной полимеризации поз. С13200. [2]

2.2 Аналитический контроль процесса

Для определения капролактама наиболее распространены физико-химические хроматографические методы, а именно метод газожидкостной хроматографии и метод хромато-масс-спектрометрии. Для определения капролактама в водных средах газохроматографическим методом установлено МУК 4.1.1209-03 «Газохроматографическое определение ϵ -капролактама в воде». Определение количества аналита основано на капиллярном газохроматографическом анализе воды с азотно-фосфорным детектором, идентификации по времени удерживания и методом абсолютной градуировки определения количества.

Присутствие спиртов и углеводов не мешают определению. Из-за того, что колонки быстро выходят из строя газохроматографический метод анализа весьма ограниченно применяется в производстве капролактама; также недостатком является размытость, несимметричность пика капролактама из-за его высокой полярности.

Хромато-масс-спектрометрический анализ с высокой точностью проводит идентификацию и количественную характеристику вещества, недостатком метода, является использование оборудования. Хроматографию и хромато-масс-спектрометрию в большинстве своем используют при проведении научных исследований, а не при промышленном получении капролактама.

Метод тонкослойной хроматографии определяет капролактамы в присутствии аминокaproновой кислоты, однако для определения требуется длительная пробоподготовка, недостатком метода, является значительная погрешность.

На предприятиях нефтехимической отрасли в настоящее время капролактамы определяют, хроматографическим методом, а именно рефрактометрическим или спектрофотометрическим методом, однако они не

позволяют получить достаточно точный результат, это происходит из-за того, что обычно объекты анализа - смеси различных веществ, многие из которых (аминокапроновая кислота, линейные и циклические олигомеры капролактама, фенолы) мешают определению.

Аналитическое определение олигомеров капролактама является более сложной задачей, из-за того, что олигомеры имеют различную степень полимеризации, а также имеют либо линейную, либо циклическую структуру. Применяют рефрактометрию и формольное титрование для определения суммарного содержания капролактама и его олигомеров. Для того, чтобы определить содержания отдельных компонентов в капролактамолигомерной смеси, необходимо их предварительно разделить, вследствие близости их химического строения. Методы разделения капролактама и его олигомеров основаны на различиях в растворимости, температурах кипения и хроматографических характеристиках. Различия в растворимости помогают разделять капролактамы и олигомеры. Труднорастворимые олигомеры осаждаются из водного раствора, а затем удаляются при помощи фильтрации или экстракцией капролактама из смеси с олигомерами органическим растворителем. Далее проводят определение капролактама известными методами.

Метод тонкослойной хроматографии используют для полуколичественного определения состава смеси, в которой содержатся мономеры и олигомеры. Анализ содержания олигомеров капролактама возможен с помощью обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии, недостатком является использование сложного оборудования. [12-15]

2.3 Возможности модернизации процесса

Содержание в лактам-воде крупных полимерных частиц приводит к частому забиванию трубопроводов, особенно в местах установки расходомеров. Это, в свою очередь, приводит к остановке подачи сырья на установку и потере как материальных, так и энергоресурсов установки.

В связи с этим в данной работе предлагаем установку на трубопровод подачи сырья фильтра, конструкция которого отражена на рис. 3-б.



Рисунок 3 – Фильтр, общий вид сбоку



Рисунок 4 – Фильтр, общий вид сверху



Рисунок 5 – Фильтр в разборе, вид сбоку



Рисунок 6 – Фильтр в разборе, вид сверху

Характеристики фильтра:

1. Материал нержавеющей сталь 12С18Н10Т;
2. Два фланца с наружным диаметром 140 мм, внутренним – 60 мм;
3. Катушка диаметром 76 мм, длиной 100 мм;
4. Фильтрующий элемент – сетка конусообразная с диаметром отверстий 0,7 мм.
5. Шпильки 4 шт, гаек 8 шт.;
6. Две прокладки Graflex.

Длина цилиндрической части аппарата 100 мм.

Помимо установки фильтра предлагается организовать бай-пас потока, на участке которого также будет установлен фильтр. В случае забивки одного аппарата, поток направляется на бай-пас и проходит второй фильтр.

Предлагаемое решение повысит производительность установки за счет снижения числа остановок из-за налипания полимерных частиц внутри трубопровода.

Предполагаемое место установки фильтра представлено на рис. 7.

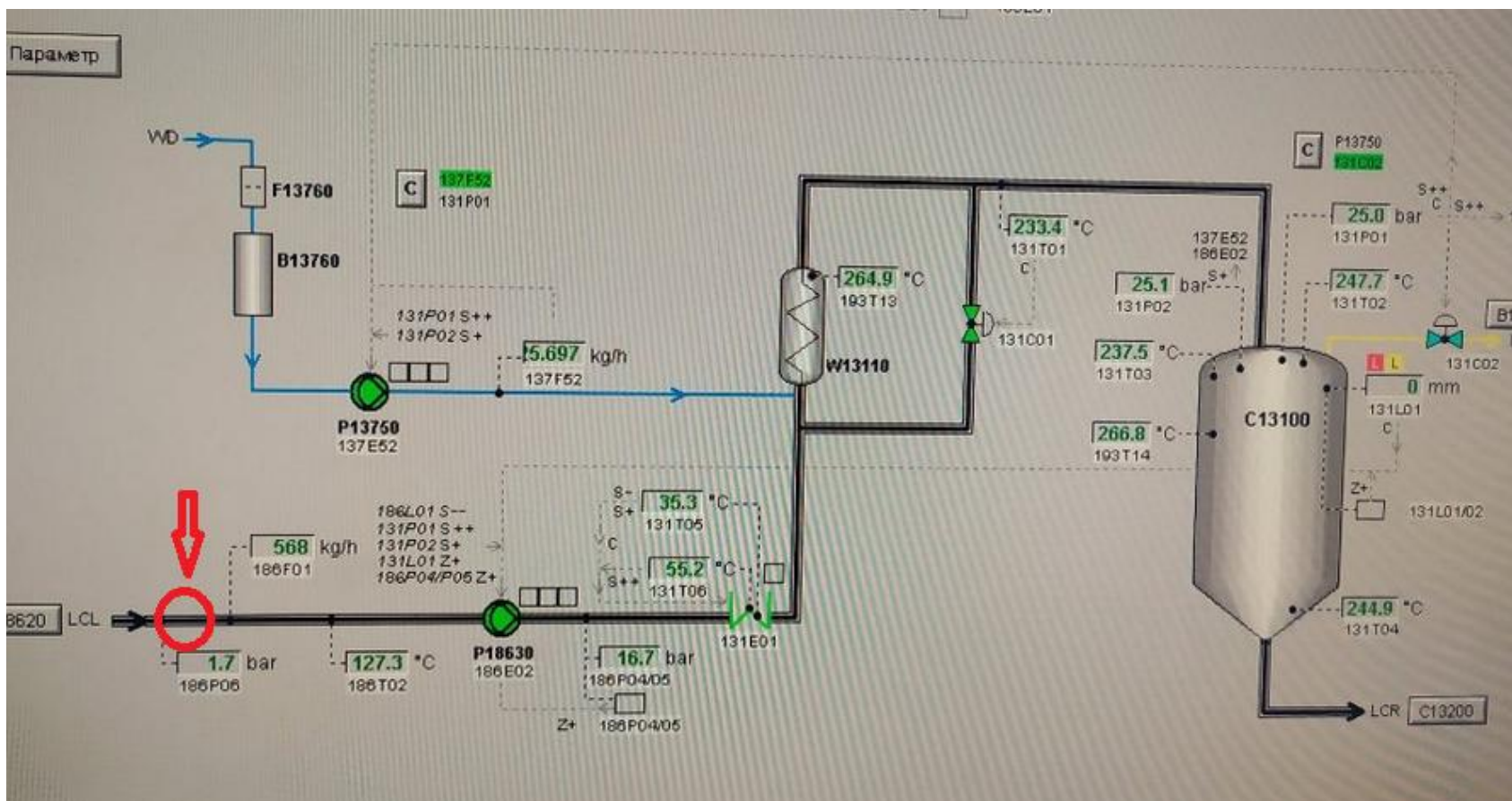
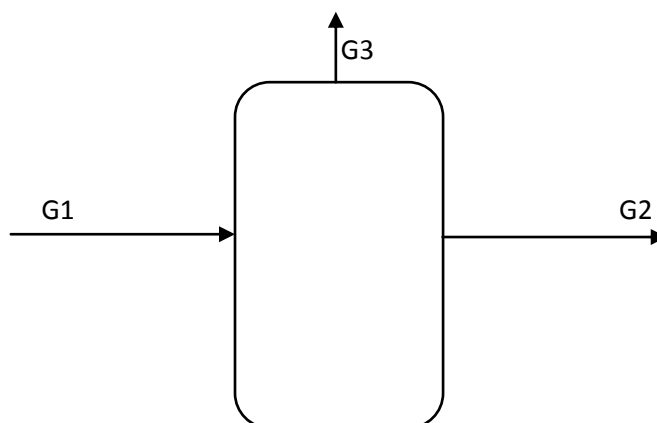


Рисунок 7 – Место установки фильтра

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс процесса

Схема материальных потоков представлена на рис. 6.



G1 – лактам вода на деполимеризацию, G2 – продукт деполимеризации,
G3 - отдувки

Рисунок 8 – Схема материальных потоков

Исходные данные к расчету:

1. Производительность по сырью $P=10,8$ т/сут;
2. Содержание воды в сырье 20 %;
3. Состав и содержание мономера и олигомеров в потоках G1 и G2 представлен в табл. 4;
4. Количество отдувок (низкомолекулярных продуктов деполимеризации) 5%;
5. Состав отдувок в табл. 5.

Таблица 4 – Состав органических компонентов потоков G1 и G2 [4]

Компонент	Содержание, % масс	
	G1	G2
Мономер (ε-капролактам)	80	97
Димер	10	3
Тример	7	
Высшие	3	

Таблица 5 – Состав отдувок

Компонент	Содержание, % масс.
NH ₃	36,5
CO ₂	28,3
H ₂ O	35,2

Часовая производительность деполимеризатора:

$$G_1 = \frac{П \cdot 1000}{24}$$

$$G_1 = \frac{10,8 \cdot 1000}{24} = 450 \text{ кг/ч}$$

Содержание воды в потоке:

$$G_{H_2O}^1 = \frac{G_1 \cdot W_{H_2O}}{100\%},$$

где W_{H_2O} – массовая доля воды в исходном потоке, %.

$$G_{H_2O}^1 = \frac{450 \cdot 20}{100\%} = 90 \text{ кг/ч}$$

Мольный расход воды в составе потока G2:

$$g_{H_2O}^1 = \frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}},$$

где M_{H_2O} – молярная масса воды, кг/кмоль.

$$g_{H_2O}^1 = \frac{90}{18} = 5 \text{ кмоль/ч}$$

Количество органических соединений в потоке G1:

$$G_{\text{лактам}}^1 = G_1 - G_{H_2O}^1$$

$$G_{\text{лактам}}^1 = 450 - 90 = 360 \text{ кг/ч}$$

Компонентный состав лактама потока G1 находится из пропорции:

$$G_i^1 — x \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{лактам}}^1 — 360 \text{ кг/ч}$$

где G_i^1 – олигомер в составе лактама.

Результаты расчета состава лактама потока G1 приведены в табл. 6.

Таблица 6 – Состав лактама

Компонент:	Содержание, % масс	G_i , кг/ч	M_i , кг/кмоль	g_i , кмоль/ч
Мономер (ε-капролактам)	80	288	113	2,55
Димер	10	36	226	0,16
Тример	7	25,2	339	0,074
Высшие	3	10,8	621,5	0,017
Итого:		360		2,801

Согласно основному уравнению материального баланса:

$$G_1 = G_2 + G_3$$

Тогда:

$$G_3 = 0,05 \cdot G_1$$

$$G_3 = 0,05 \cdot 450 = 22,5 \text{ кг/ч}$$

Результаты расчета состава отдувок представлены в табл. 7.

Расчет проводился согласно пропорции:

$$G_3^i \text{ — } y \text{ кг/ч}$$

$$G_3 \text{ — } 22,5 \text{ кг/ч}$$

Таблица 7 – Состав потока G3

Компонент:	Содержание, % масс	G_i , кг/ч	M_i , кг/кмоль	g_i , кмоль/ч
NH_3	36,5	8,21	17	0,483
CO_2	28,3	6,37	44	0,144
H_2O	35,2	7,92	18	0,44
Итого:		22,5		1,067

Вода, входящая в состав потока G1, не расходуется в процессе деполимеризации. Следовательно:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^1 = G_{\text{H}_2\text{O}}^2 = 90 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{H}_2\text{O}}^1 = 5 \text{ кмоль/ч}$$

Тогда количество лактама в потоке G2:

$$G_{\text{лактама}}^2 = G_1 - G_3 - G_{\text{H}_2\text{O}}^2$$

$$G_{\text{лактама}}^2 = 450 - 22,5 - 90 = 337,5 \text{ кг/ч}$$

Содержание ϵ -капролактама:

$$G_{\epsilon\text{-кл}}^2 = 0,97 \cdot 337,5 = 327,375 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\varepsilon\text{-кл}}^2 = \frac{327,375}{113} = 2,9 \text{ кмоль/ч}$$

Содержание димера:

$$G_{\text{димер}}^2 = 0,03 \cdot 337,5 = 10,125 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\varepsilon\text{-кл}}^2 = \frac{10,125}{226} = 0,044 \text{ кмоль/ч}$$

Материальный баланс процесса представлен в табл. 8.

Таблица 8 – Материальный баланс процесса

Компонент	Приход			Компонент	Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	%		кг/ч	кмоль/ч	%
<i>Лактам-вода на деполимеризацию:</i>				<i>Деполимеризированный продукт:</i>			
Вода	90	5	20,01	Вода	90	5	20,01
Мономер (ε-капролактam)	288	2,55	63,99	ε-капролактam	327,375	2,9	72,74
Димер	36	0,16	8,00	димер	10,125	0,044	2,25
Тример	25,2	0,074	5,60	<i>Отдувка:</i>			
Высшие	10,8	0,017	2,40	NH ₃	8,21	0,483	1,83
				CO ₂	6,37	0,144	1,41
				H ₂ O	7,92	0,44	1,76
ИТОГО:	450	7,801	100,00	ИТОГО:	450	9,01	100,00

3.2 Энергетический баланс

Исходные данные к расчету:

1. Температура потока G1 на входе в деполимеризатор 250°C;
2. Температура потоков, выходящих из деполимеризатора, 300°C; [2]

Основное уравнение теплового баланса процесса деполимеризации:

$$Q_{G1} + Q_{\text{динил}} = Q_{G2,3} + Q_p + Q_{\text{потерь}},$$

где Q_{G1} – физическое тепло компонентов потока G1, кДж/ч;

$Q_{G2,3}$ – физическое тепло компонентов потоков G2 и G3, кДж/ч;

Q_p – количество теплоты, поглощаемое в процессе деполимеризации, кДж/ч;

$Q_{\text{динил}}$ – тепло вносимое в систему вместе с парами теплоносителя – динила, кДж/ч;

$Q_{\text{потерь}}$ – потери тепла в окружающую среду, кДж/ч.

Физическое тепло компонентов потоков G1, G2, G3 рассчитывается по формуле:

$$Q_i = G_i \cdot C_i \cdot T,$$

где G_i – массовый расход компонента, кг/ч;

C_i – теплоемкость компонента, кДж/(кг·К);

T – температура потока, К.

или

$$Q_i = g_i \cdot c_i \cdot T,$$

где g_i – мольный расход компонента, кмоль/ч;

c_i – молярная теплоемкость компонента, кДж/(кмоль·К).

Молярная теплоемкость компонентов может быть рассчитана по формуле (для неорганических соединений):

$$c_i = a + bT + c/T^2$$

где a , b , c – коэффициенты [8].

Результаты расчета теплоемкостей компонентов отдувок, а также воды потоков G1 и G2 представлен в табл. 9.

Таблица 9 – Расчет теплоемкостей компонентов потока G3

Компонент	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	T, К	c_i , кДж/кмоль*К
NH ₃	29,80	25,48	-1,67	573	43,89
CO ₂	44,14	9,04	-8,53		46,72
H ₂ O	30	10,71	0,33		36,24

Данные по теплоемкостям лактам воды на входе и выходе из деполимеризатора представлвены в табл. 10.

Таблица 10 – Теплоемкости компонентов потоков G1 и G2

	C_i при T=523К	C_i при T=573К
Вода	4,601	4,763
ε-капролактамы [9]	2,38	
Олигомеры	2,5	

Ввиду отсутствия данных, значение теплоемкости олигомеров ε-капролактама принимаем равным теплоемкости поликапроамида [10], т.к. разница в значениях данного показателя у мономера и полимера незначительна.

Расчет физического тепла компонентов входящего и выходящих потоков представлен в табл. 11.

Таблица 11 – Результаты расчета физического тепла компонентов смеси

Компонент	G_i , кг/ч (g_i , кмоль/ч*)	C_i , кДж/кг·К (кДж/кмоль·К*)	T, К	Q_i , кДж/ч
<i>Поток G1:</i>				
Вода	90	4,601	523	216569
Мономер	288	2,38		358485
Олигомеры	72	2,5		94140
<i>Поток G2:</i>				
Вода	90	4,763	573	245627
Мономер	327,375	2,38		446454
Олигомеры	10,125	2,5		14504
<i>Поток G3*:</i>				
NH ₃	0,483	43,89	573	12146
CO ₂	0,144	46,72		3855
H ₂ O	0,44	36,24		9136

$$Q_{G1} = 216569 + 358485 + 94140 = 669194 \text{ кДж/ч}$$

$$\begin{aligned} Q_{G2,3} &= 245627 + 446454 + 14504 + 12146 + 3855 + 9136 \\ &= 731722 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Тепловой эффект эндотермической реакции деполимеризации находится в диапазоне от 75 до 150 кДж/моль мономера [11]. Примем $q_p = 120$ кДж/моль. Тогда:

$$Q_p = q_p \cdot (g_{\varepsilon\text{-кл}}^2 - g_{\varepsilon\text{-кл}}^1)$$

$$Q_p = 120 \cdot 327,375 - 288 \cdot 1000 = 4725000 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла примем 2% от прихода тепла. Исходя из этого рассчитаем количество теплоты, подводимое теплоносителем:

$$669194 + x = 731722 + 4725000 + 0,02 * (4669194 + x)$$

$$098 \cdot x = 24800912$$

$$x = Q_{\text{динил}} = 24898890$$

Тепловой баланс процесса деполимеризации представлен в табл. 12.

Таблица 12 – Тепловой баланс процесса

Приход:	кДж/ч	%	Расход:	кДж/ч	%
Физическое тепло компонентов потока G1	669194	12,0204595	Теплота эндотермической реакции	4725000	84,86
Тепло от теплоносителя	4898890	87,9795405	Физическое тепло продуктов (потoki G2. G3)	731722	13,14
			Потери тепла	111361	2,00
Итого:	5568084	100	Итого:	5568084	100,00

Количество динила для поддержания требуемой температуры реакции:

$$G_{\text{динил}} = \frac{Q_{\text{динил}}}{c_{\text{динил}} \cdot (T_{\text{нач}} - T_{\text{кон}})}$$

$$G_{\text{динил}} = \frac{4898890}{2,68 \cdot 50} = 36559 \text{ кг/ч}$$

3.2 Расчет гидравлического сопротивления

Потери напора при входе в фильтр:

$$\Delta p_{\text{вх}} = 1 - \frac{0,78d^2}{D \cdot H} 0,8114 \frac{\rho Q^2}{d_{\text{вх}}^4}$$

где D – диаметр фильтра;

H – рабочая высота фильтра.

$$\Delta p_{\text{вх}} = 1 - \frac{0,78 \cdot 0,06^2}{0,76 \cdot 0,1} 0,8114 \frac{1010 \cdot 0,15^2}{0,06^2} = 5,107 \text{ Па}$$

Сопротивление корпуса фильтра в рабочей зоне:

$$\Delta p_{\text{раб}} = 46,5 \cdot \frac{Q^{1,75}}{D^{4,75}} \vartheta^{0,25} \rho l$$

где ϑ – скорость движения топлива в трубке, м/с;

l – длина тока жидкости;

$$\Delta p_{\text{раб}} = 46,5 \cdot \frac{0,15^{1,75}}{0,76^{4,75}} 0,0004^{0,25} 1010 \cdot 0,1 = 0,088 \text{ Па}$$

Сопротивление сетке фильтра:

$$\Delta p_{\phi} = \frac{A \pi d_o}{4Q} + 1 \frac{\rho Q^2}{d_o^4 n 2 \mu^2}$$

где A – коэффициент от геометрии отверстия;

d_o – диаметр отверстия;

μ – коэффициент, зависящий от кромок отверстий;

n – число отверстий.

$$\Delta p_{\phi} = \frac{70 \cdot 3,14 \cdot 0,007}{4 \cdot 0,15} + 1 \frac{1010 \cdot 0,15^2}{0,07^4 50 \cdot 2 \cdot 1} = 33,735 \text{ Па}$$

Потери трения на выходном патрубке:

$$\Delta p_{\text{вых}} = 0,2416 \frac{\vartheta^{0,25} \rho l Q^{1,75}}{d_{\text{вых}}^4}$$

$$\Delta p_{\text{вых}} = 0,2416 \frac{0,0004^{0,25} 1010 \cdot 0,1 \cdot 0,15^{1,75}}{0,06^{4,75}} = 79,409 \text{ Па}$$

Полное сопротивление фильтра определяется суммой полученных потерь напора:

$$\Delta p = 5107 + 88,42 + 33735 + 79409 = 118,339 \text{ Па}$$

3.4 Безопасность и экологичность проекта

Основная опасность производства поликаприама для обслуживающего персонала обусловлена тем, что в процессе используются горючие и пожароопасные вещества, дифенильная смесь, капролактан, уксусная кислота, щелочные металлы и их соединения.

Капролактан – горючее, едкое вещество с температурой вспышки 135°C и температурой самовоспламенения 400°C. ПДК р.з. не более 10 мг/м³. Капролактан разъедает кожные покровы и приводит к образованию язв.

Применяемая в качестве теплоносителя для обогрева аппаратуры дифенильная смесь токсична, пожароопасна, а при небольших содержаниях пара в воздухе – и взрывоопасна. Тщательно необходимо следить за содержанием воды в дифенильной смеси. Перед подачей смеси в циркуляционный цикл она должна быть тщательно освобождена от воды.

При прокладке трубопроводов, транспортирующих дифенильную смесь, необходимо исключить всякую возможность нарушения сварных швов, а также возможность контакта этих трубопроводов с водой из-за возможного взрыва.

Необходимо следить за накоплением коксуемых примесей в дифенильной смеси и при достижении их предельного содержания заменить

смесь. Иначе смолистые вещества могут забить предохранительную аппаратуру.

Производство поликапроамида относится к числу вредных, пожароопасных и требующих соблюдения определенных правил эксплуатации производств. При тщательном соблюдении этих правил могут быть гарантированы надежная работа оборудования и безопасные условия труда. [16]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной дипломной работе была рассмотрена возможность модернизации промышленного процесса деполимеризации рецикловой фракции капролактама производства поликапроамида ПАО «КуйбышевАзот».

Результаты проделанной работы заключаются в следующем:

1. Рассмотрены физико-химические основы процесса, в том числе вопросы кинетики деполимеризации, характеристики сырья и продуктов процесса;

2. Приведено описание технологической схемы деполимеризации лактам-воды, реализованной на промышленной площадке ПАО «КуйбышевАзот»;

3. Выявлены недостатки в работу действующей установки. Предложен метод по их устранению.

4. Предложена установка фильтра на трубопровод подачи сырья на установку с целью сокращения числа и продолжительности остановок производства за счет засорения трубопровода крупными частицами полимера.

5. Рассчитан тепловой баланс процесса. Определено количество теплоносителя – динила, необходимого для подогрева реакционной массы до заданной температуры реакции.

6. Рассчитано гидравлическое сопротивление предлагаемого фильтра.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. С. Я. Карасёва, Е. Л. Красных, С. В. Леванова. К вопросу о качестве капролактама и полиамида. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2006, т. L, № 3. С. 54-58.
2. Постоянный технологический регламент ТР-77-2 получения гранулята ПА 6 цеха №77 производства полиамида. ПАО «КуйбышевАзот», Тольятти.
3. М.Б. Нейман. Старение и стабилизация полимеров. Под ред.: Б.М. Коварская. –М.: Наука, 1964.
4. С. Мадорский. Термическое разложение органических полимеров. Под ред.: Р.И. Краснова. – М.: Мир, 1967.
5. Л.Н. Мизеровский, Ю. М. Базаров., В.М. Харитонов. Кинетика деполимеризации поликапроамида в присутствии воды/ Высокомолекулярные соединения Т. 16, Иваново, 1974.
6. Вольв Л.А., Хайтин Б.Ш. Производство поликапроамида. – М.: Химия, 1977.
7. Rudolf Puffr, Vladimir Kubanek. Lactam-based Polyamides: Polymerization Structure. USA, 1991.
8. Краткий справочник физико-химических величин/ Под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр.
9. Бадриан А.С., Кокоулин Ф.Г., Овчинников В.И. и др. Производство капролактама/Под ред. В.И. Овчинникова и В.Р. Ручинского. - Москва : Химия, 1977. - 263 с.
10. Электронный ресурс: <http://www.kaprolon-alvis.ru/info/info5.html> Теплофизические свойства капрона и капролона
11. D. B. Patil, S. V. Madhamshettiwar. Kinetics and Thermodynamic Studies of Depolymerization of Nylon Waste by Hydrolysis Reaction. Journal of Applied Chemistry, Volume 2014.
12. О.Н. Понаморева. Методы определения капролактама и олигомеров в водных средах. Известия ТулГУ. Естественные науки. 2017. Вып. 1.

13. Developmental toxicity studies of caprolactam in the rat and rabbit / S.C. Gad, K. Robinson, D.G. Serota [et al.] // *J Appl Toxicol.* 1987. V.7. P. 317-326.
14. Газохроматографическое определение ϵ -капролактама в воде. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения. МУ 4.1.1209-03 / Сборник методических указаний. Выпуск 3. Минздрав России, Москва. 2004. 7 с.
15. Nylon oligomer degradation gene, nylC, on plasmid pOAD2 from a *Flavobacterium* strain encodes endo-type 6-aminohexanoate oligomer hydrolase: purification and characterization of the nylC gene product / S. Kakudo, S. Negoro, I. Urabe [et al.] // *Applied and environmental microbiology.* 1993. V.59(11). P. 3978-3980.
16. Subchronic inhalation toxicity study of caprolactam (with a 4-week recovery) in the rat via whole-body exposures / R.W. Reinhold, G.M. Hoffman, H.F. Bolte [et al.] // *Toxicol Sci.* 1998. V.44(2). C. 197-205.
17. Капролактамы. Паспорт безопасности.
18. Методические указания по курсовому проектированию / ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17 с.
19. Эпова Т.И., Пономарева Н.Н. Методические указания к выполнению курсовой работы по общей химической технологии – Тольятти, ТГУ, 2006. – 98 с.
20. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
21. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
22. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. Учебник для ВУЗов. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та. М.: Изд-во «Академия», 2003, 368 с.
23. Коршак В.В., Хайтин Б.И. Синтетические гетероцепные полиамиды. М.: Изд-во АН СССР, 1962, 489 с.

24. Принципы создания композиционных полимерных материалов. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. М.: Химия, 1990.
25. Методы синтеза мономеров для гетерогенных волокнообразующих полиимидов. М.: ВЦНИТИ, 1961, с. 3—51.