

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: «Оптимизация технологического процесса синтеза бутилкаучука в ООО  
«Тольяттикаучук»

Студент

В.В. Митрофанов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, Ю.Н. Орлов

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

Консультант

И.Ю. Усатова

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

Тольятти 2020

## Аннотация

Выпускная квалификационная работа (ВКР) состоит из 51 страниц, 7 рисунков, 13 таблиц, 25 источников литературы, из них 5 на английском языке, 6 плакатов формата А1.

Цель работы: оптимизировать процесс синтеза бутилкаучука в ООО «Тольяттикаучук».

Исследуемый объект: установка полимеризации синтеза бутилкаучука.

Графическая часть выполнена в программе «Компас-3D» версией 18.1, состоит из 6 плакатов: химизм процесса, технологическая схема синтеза бутилкаучука, модернизированная технологическая схема синтеза бутилкаучука, чертеж теплообменника «труба в трубе», таблица материального баланса, таблица теплового баланса.

В теоретической части были рассмотрены способы получения бутилкаучука, физико-химические свойства процесса в растворе, механизм полимеризации и катализаторы, также произведен патентный поиск.

Для оптимизации процесса синтеза бутилкаучука был предложен теплообменник для стабилизации условия хранения катализаторного раствора.

В технологической части была описана характеристика сырья и продуктов и дано описание технологической схемы.

В расчетной части был составлен материальный и тепловой балансы синтеза бутилкаучука.

В конструкторской части были рассчитаны 2 вида теплообменников и был выбран как наиболее выгодный по технологии «труба в трубе».

Также был рассмотрен аналитический контроль производства, безопасность и экологичность производства.

Эта работа была выполнена в программе Microsoft Office 2016.

## **Abstract**

This graduation work is devoted to optimization of the technological process for the synthesis of butyl rubber.

The object of the bachelor's thesis is the polymerization of butyl rubber.

The work consists of an explanatory note on 51 pages, including 7 figures, 13 tables, the list of 25 references, including 5 foreign sources, and the graphic part on 6 A1 sheets.

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

We first describe methods synthesis of butyl rubber, then physic-chemical properties process in the solution, mechanism, catalysts, consider the patent search.

In the technological parts we dealt with the characteristics of the raw materials and products and the description of the technological scheme was given, presented material balance and energetic balance.

In the end all parts we feature results of calculation heat exchangers. The comparison of numerical results shows that most suitable from the point of view of both economy and technology is the element heat exchanger.

The graphic part is made on 6 sheets and includes the chemical reaction of synthesis butyl rubber, the technological scheme of the synthesis, the optimized scheme of the synthesis, material and energetic balances, heat exchanger drawing.

It can be concluded that such optimization will help to save the action of catalyst in the summer time.

## Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть.....	7
1.1 Бутилкаучук.....	7
1.2 Способы получения бутилкаучука.....	9
1.2.1 Технология получения бутилкаучука в суспензии .....	10
1.2.2 Технология получения бутилкаучука в растворе .....	16
1.3 Физико-химические свойства процесса в растворе.....	21
1.3.1 Механизм полимеризации .....	21
1.3.2 Катализаторы.....	23
1.4 Патентный поиск.....	26
2 Технологическая часть .....	28
2.1 Характеристика сырья и продуктов .....	28
3 Расчётная часть.....	34
3.1 Материальный баланс.....	34
3.2 Тепловой баланс .....	37
4 Конструкторская часть .....	43
4.1 Расчёт кожухотрубчатого холодильника .....	43
5 Аналитический контроль производства .....	51
6 Безопасность и экологичность производства.....	52
Заключение .....	53
Список используемой литературы и используемых источников.....	54

## Введение

Бутилкаучук (БК) образуется при проведении катионной полимеризации в растворе смеси изобутилена с небольшим содержанием изопрена (1-5 % мас.) [1]-[3]. Первый эксперимент, когда был получен бутилкаучук, приписывают Р.М. Томасу и Дж. Спарксу. Он был проведён в США в 1937 г. в лабораторных условиях, а промышленное производство было запущено всего лишь через 4 года. В Советском Союзе производство было начато в 1956 г.

В России в 2011 г. было произведено 193 тыс. т/год этого каучука. В мире его основными производителями являются США, Япония, Англия, Франция, Канада.

Большая часть мощностей находится в Европе - около 42 %, 1/3 – в Северной Америке и примерно 1/4 – в странах Азии.

На рисунке 1 показано распределение мировых производств БК на 2010 год.

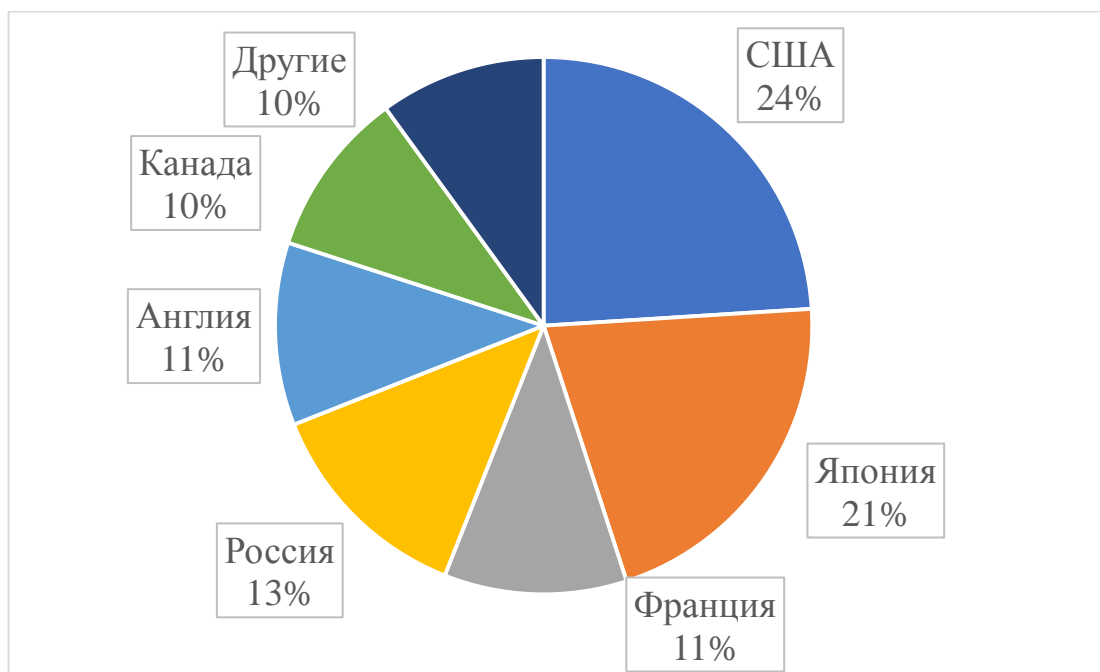


Рисунок 1 – Распределение мировых производств БК на 2010 год

В 2012 году на «Нижекамском нефтехимическом комбинате» достигнутая мощность составляет более 200 тыс. т/год [2].

На предприятии ООО «Тольяттикаучук» (ранее ООО «СИБУР Тольятти») осуществляется производство бутилкаучука, получаемого сополимеризацией изобутилена с изопреном в среде хлористого этила и изопентана с применением водной дегазации для удаления растворителя и незаполимеризовавшихся мономеров.

Проектная мощность составляет 35 тысяч тонн в год.

В 2010 г. компания разработала проект с наращением мощности до 53 тыс. т/год.

В 2013 г. увеличили мощность до 58 тыс. т/год.

В 2014 г. довели выработку бутилкаучука до 60 тыс. т/год.

В 2017 г. выработка бутилкаучука составляла до 66 тыс. т/год.

Достигнутая мощность производства за 2019 г. – 70000 т/год [3].

## 1 Теоретическая часть

### 1.1 Бутилкаучук

Бутилкаучук – полимер, который получают взаимодействием изобутилена с небольшим содержанием изопрена (1-5 % мас.) в присутствии хлорида алюминия в среде метилхлорида или протонированного комплекса этилалюминиядесквилхлорида (ПК ЭАСХ) в среде изопентана и этилхлорида. На рисунке 2 приведена схема проведения реакции синтеза бутилкаучука [1,3].

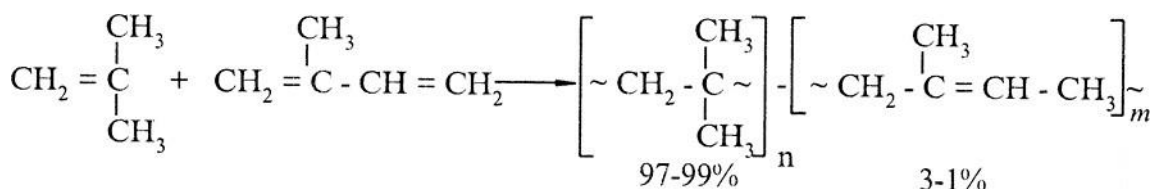


Рисунок 2 – Схема проведения реакции бутилкаучука

Для сополимеризации по катионному механизму необходимо, чтобы карбокатион обладал наибольшей электронной плотностью. Поэтому нахождение электронодонорных заместителей в мономере сильно повышает присоединение к образующейся цепи, и наоборот, наличие электроноакцепторных лишь тормозит реакцию [1,4]

В своём составе БК имеет макромолекулы, в которых звенья изопрена находятся в положении транс–1,4, а циклизация практически неосуществима по причине того, что в составе большое содержание таких звеньев. В присутствии хлорида алюминия и хлористого метилена получают линейный полимер, на концах которого находятся звенья изопрена. У такого полимера молекулярная масса колеблется в пределах от 200000 до 700000 г/моль [4].

При увеличении ненасыщенности (более 1 %) кристаллизация БК уменьшается. При содержании менее 1 % двойных связей склонность к кристаллизации сильно возрастает [3,4].

Бутилкаучук хорошо растворим в парафиновых углеводородах, не растворим практически в спиртах, эфирах и многих других органических растворителях. Высокие диэлектрические свойства и стойкость к проникновению озона, а также иных газов отличает этот каучук от других, вследствие большой плотности упаковки его.

Для того, чтобы различать наименования российских каучуков, необходимо разобраться в аббревиатуре. Первые 2 цифры отвечают за ненасыщенность полимера в десятых долях молярных процентов, соответственно последние 2 – это вязкость по Муни при 100 °С [4].

Характеристика марок бутилкаучука в России представлена ниже [1,2]:

Марка БК-1040Т:

Вязкость по Муни составила  $42 \pm 4$ ; ненасыщенность -  $1 \pm 0,2$  % (мол.).

Такая марка каучука применяется в производстве резиновых изделий.

Марка БК-1675Т(Н):

Вязкость по Муни составила  $75 \pm 5$ ; ненасыщенность  $1,6 \pm 0,2$  % (мол.).

Такая марка применяется в производстве автомобильных камер.

Марка БК-2045Т(Н):

Вязкость по Муни составила  $45 \pm 4$ ; ненасыщенность  $2 \pm 0,2$  % (мол.).

Такая марка применяется в медицине и пищевых отраслях.

В таблице 1 имеются наименования марок бутилкаучука в зарубежных странах.

Таблица 1 – Торговые марки бутилкаучука в зарубежных странах [1]

Наименование	Полисарбутил (Канада)	Бюкарбутил (США)	Вязкость по Муни	Ненасыщенность, моль %
1	2	3	4	5



БК-0845Т	100	100S	45±4	0,8±0,2
БК-0845Н	-	100NS	45±4	0,8±0,2
БК-2045Т	400	6000S	45±4	2,0±0,2

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
БК-2545Н	402	-	45±4	2,5±0,2
БК-1675Н	301	5000NS	75±5	1,6±0,2

В полученных наименованиях буквы Т и S обозначают за содержание окрашивающего антиоксиданта а каучуке, а N, H, NS – неокрашивающийся антиоксидант [1,4].

## 1.2 Способы получения бутилкаучука

В мире бутилкаучук получают 2-мя способами:

Первый метод, который используют многие страны, нашёл большое применение в производстве. Особенность такого способа заключается в сополимеризации мономеров в растворителе (хлористый метил или этил), который не способен растворить каучук. Получаемая дисперсия каучука в растворителе имеет более низкую вязкость, чем раствор каучука при той же концентрации. И таким образом, появляется возможность применять повышенную концентрацию изобутилена с изопреном в подаваемой шихте, около 25 % – 35 % (мас.) [4,5].

С помощью аналитических данных было выявлено, что при уменьшении температуры проводимого процесса молекулярная масса получаемого бутилкаучука возрастает. Поэтому процесс лучше всего проводить при как можно низких показателях температуры (от -90 °С до -100 °С) [5,6].

Второй способ, разработанный в России, основан на полимеризации изобутилена с изопреном с алюминийорганическим катализатором в смеси изопентана с хлористым этилом, которая растворяет каучук. В качестве сокатализатора применяют небольшие количества воды [4]-[6].

В таком способе не происходит достижения большой концентрации полимера в растворе (не более 12% мас.). Преимуществом данного способа перед суспензионным является возможность проведения процесса при более высоких температурах, от -70 °С до -90 °С (рисунок 3). Кроме того, регулируется молекулярная масса и существенно, до 10 суток, увеличивается время непрерывной работы полимеризатора по сравнению с 1 сутками в суспензионном методе [4,6,7].

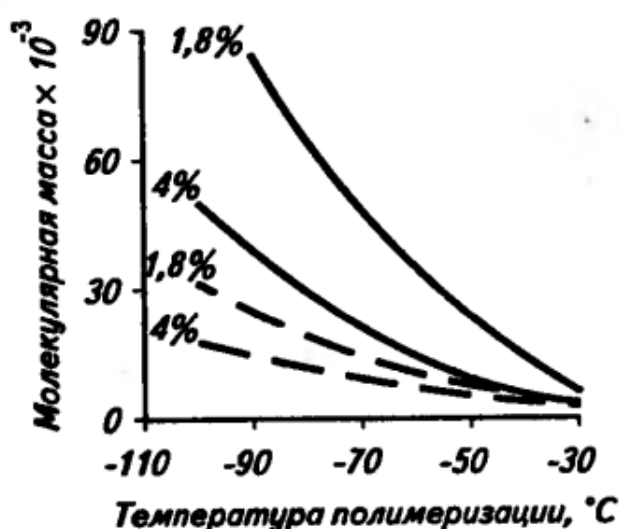


Рисунок 3 – Зависимость молекулярной массы сополимера от температуры полимеризации

### 1.2.1 Технология получения бутилкаучука в суспензии

Мономеры – изопрен и изобутилен тщательно очищают от примесей путём азеотропной осушки и ректификации. Растворитель также проходит очистку от примесей [4,6].

Мольное соотношение катализатор : сокатализатор = 1:1. При таком соотношении достигается максимальная иницирующая активность комплекса. При большом избытке воды процесс сильно тормозится, что приводит к малому выходу продукта. Максимальная молекулярная масса каучука возникает при содержании воды 0,01 % в шихте. Такое содержание поддерживается соотношением хлорид алюминия : вода. Наличие кислорода и серосодержащих веществ снижает молекулярную массу [5].

Примесями, которые снижают скорость реакции, являются н-бутилены и соответственно изоамилены. Состав изобутилена приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав изобутилена [1,4]

Наименование	Содержание, % мас.
Изобутилен	99,8
н-бутилены	0,2

Состав изопрена приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Состав изопрена [1, 4]

Наименование	Содержание, % мас.
Изопрен	99
Изоамилен	1

При проведении процесса на хлориде алюминия в хлористом метиле относительные константы скорости полимеризации составляют:  $r_1$  (изобутилен) = 2,25 и  $r_2$  (изопрен) = 0,40. Содержание изобутилена в шихте быстро снижается с проведением реакции, чем содержание изопрена. Такая зависимость приводит к увеличению ненасыщенности сополимера с увеличением конверсии мономеров (рисунок 4) [1,5].



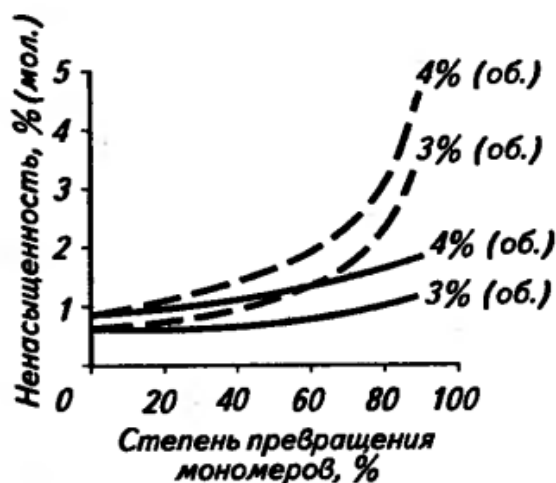


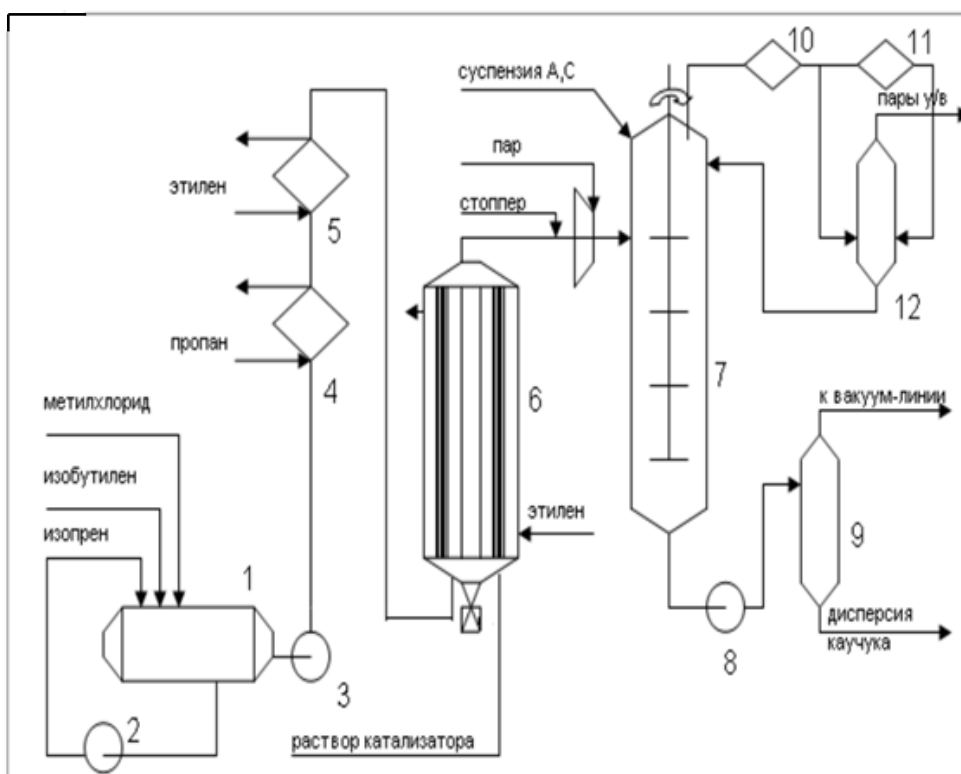
Рисунок 4 – Зависимость ненасыщенности сополимера от степени превращения мономеров

Увеличение содержания изопрена в шихте приводит к снижению молекулярной массы бутилкаучука, т.к. изопрен участвует в реакциях обрыва растущей цепи (рисунок 5). Поэтому дозировка изопрена не превышает 4 % к изобутилену.



Рисунок 5 – Зависимость ненасыщенности сополимера и молекулярной массы от содержания изопрена

На рисунке 6 представлена принципиальная технологическая схема получения БК суспензионным методом [4].



1 – емкость, 2,3,8 – насосы, 4,5,10,11 – теплообменники, 6 – полимеризатор, 7 – дегазатор, 9,12 – вакуумные дегазаторы

Рисунок 6 - Принципиальная технологическая схема получения БК суспензионным методом

Шихту получают путем смешения изобутилена, изопрена и возвратной изобутилен – метилхлоридной фракции в ёмкости 1 насосом 2. Состав зависит от марки каучука и регулируется с помощью хроматографических приборов. Приготовленная шихта с помощью насоса 3 поступает в теплообменники 4 и 5, в которых имеются в межтрубных пространствах пропан и этилен соответственно. Охлаждаются до 176 К и направляется в полимеризатор 6 [6].

Этот аппарат вертикального цилиндрического строения смешения. В «рубашку» аппарата подаётся этилен. Через верхнюю часть полимеризат выводится. Шихта и раствор катализатора непрерывно подаются в нижнюю часть.

За счёт постоянного перемешивания в полимеризаторе происходит равномерный съём тепла в ходе реакции и перемещение полимеризата в верхнюю часть.

Процесс полимеризации длится от 30 до 60 с, степень превращения 70-75 % по изобутилену. Полученная дисперсия продолжает находиться в среде растворителя 30-60 минут. Температура регулируется давлением испарения этилена или подачей катализатора. Рассчитанное количество полимеризата постоянно выводится из верхней части полимеризатора [2]-[4].

В ходе реакции на стенках аппарата откладывается полимер, который необходимо убирать после процесса. Полимеризатор находится в циклическом состоянии: 24-40 ч работает, еще 16 ч происходит очистка. Очищается с помощью подачи растворителя и снова готовится к работе.

Продукт, который содержит непрореагировавшие мономеры, растворитель, выводится и смешивается со стоппером (метиловый спирт) для прекращения реакции. Поступает затем в крошкообразователь, где происходит подача острого пара сверху вниз. Таким образом удаляются растворитель и мономеры [4,6].

В дегазаторе 7 вводят антиагломератор (стеарат кальция) и стабилизатор (антиоксидант). Пары мономеров и растворителя проходят через холодильники 10 и 11, где они конденсируются, сжимаются в компрессоре, разделяются.

После дегазатора первой ступени пульпа, содержащая 3 % полимера, насосом 8 подаётся в вакуумный дегазатор 9, где происходит окончательная очистка каучука от остатков мономера и растворителя, при давлении меньшем атмосферного (около 30 кПа) с помощью вакуум – насоса. Затем из вакуум – дегазатора каучук в воде выделяют, сушат и упаковывают [2].

Сушка происходит при 210-230 °С на червячных отжимных аппаратах для получения каучуков общего назначения.

### 1.2.2 Технология получения бутилкаучука в растворе

Впервые такую технологию запустили в г. Тольятти в 1982 г. Процесс проводят в смеси изопентана с хлористым этилом при температуре от  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  с комплексным катализатором алюминийорганического соединения [1,4].

Применение хлористого этила в качестве соразтворителя увеличивает полярность среды, в которой соотношение констант скоростей роста, обрыва и передачи цепи сохраняется оптимальным и способствует снижению расхода катализатора.

Трудность в технологии заключается в том, что необходимо выбирать такой катализатор, который будет как долго храниться, так и быть термостабильным, так как его реакционная способность зависит от этих параметров [4].

Применение таких комплексов требует предварительной очистки мономеров и растворителей, которые используют в синтезе, от примесей.

Каталитические яды отравляют катализатор, делая неактивным его, и снижают выход продукта. Также яды могут вызвать снижение молекулярной массы полимера. Они могут быть как ядами, так и участвовать в передаче цепи. Примеры таких примесей приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Вещества, отравляющие катализатор [3]

Наименование	Допустимое содержание в катализаторе, % мас.
Ацетонитрил	$2 \cdot 10^{-4}$
МТБЭ	$2 \cdot 10^{-5}$
Этанол	$2 \cdot 10^{-4}$
Метанол	$5 \cdot 10^{-4}$



Примеры веществ, участвующих в передаче цепи, приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Агенты передачи цепи [3]

Наименование	Допустимое содержание, % мас.
Хлористый водород	$5 \cdot 10^{-4}$
2-хлор-2-метилпропан	$2,5 \cdot 10^{-4}$
2,4,4-триметилпентен-1	$5 \cdot 10^{-3}$

Некоторые примеси оказывают очень серьёзное воздействие на ход реакции. Они могут как отравлять катализатор, так и быть агентами передачи цепи, тем самым снижают молекулярную массу продукта и выход. При завышении их допустимых количеств в реакционной массе происходит прекращение реакции [4, 5].

При сополимеризации в растворе так же, как и в суспензии, молекулярная масса напрямую зависит от количества подаваемого изопрена в шихту, и, соответственно, от неопределённости продукта.

Применение растворителей нормального строения цепи больше способствует достижению требуемой ненасыщенности, нежели в процессе с хлористым алюминием в среде метилхлорида. Так, если процесс проводится в изопентане, неопределённость не зависит от конверсии мономеров, в отличие от сополимеризации в суспензии [3,4].

Реакционная смесь в виде изобутилена, изопрена и изопентана подаётся вместе с приготовленным катализаторным раствором в низ полимеризатора. Температура проведения реакции составляет  $208 \pm 5$  К [1,4].

Сополимеризация проводится в реакторе с мешалкой, в рубашку которого подается жидкий этилен для съёма тепла. В полимеризат, выходящий из усреднителя, подаётся стоппер для дезактивации катализатора.

Далее полимеризат подаётся на дегазацию, куда поступает пар и горячая вода. Там образующаяся крошка всплывает, её собирают и отправляют на концентрирование и сушку [5].

Водная дегазация помогает осуществить более полное разделение каучука и растворителя. В таком процессе каучук выделяется в форме крошки, которая в виде суспензии отправляется по трубам. Вода, как наиболее дешёвый и безвредный теплоноситель, очень хорошо отделяет растворитель и мономер, так как практически растворители и мономеры не могут раствориться до конца [4].

Образование пористых частиц – крошки осуществляется после отгонки растворителя и мономеров. После чего крошку отправляют на переработку. Тепло к воде подводится с помощью пара, пропускаемого через водную дисперсию. Температура кипения изопентана выше, чем у изобутилена, и поэтому дегазация лимитирована отгонкой растворителя.

Дегазацию могут проводить в одном или даже нескольких аппаратах. Мономеры и растворитель имеют небольшие температуры кипения и давления паров, когда осуществляется дегазация. И в идеальном случае при дегазации остаётся малая часть растворителя в одном аппарате [5,6].

Блок выделения имеет ряд преимуществ: эффективное удаление растворителя и мономеров и перемещение пульпы на сушку. Водная дегазация в себя включает отгонку мономеров и растворителя, а также блоки выделения и промывки крошки.

Главная задача водной дегазации – очистить крошку от мономеров и растворителя, при этом как можно более минимизировать этот процесс по энергоресурсам с сохранением молекулярной массы [4,5].

На скорость дегазации влияет температура процесса. При её увеличении очистка крошки происходит быстрее. Однако, при повышении температуры более 100 °С, процесс ведут под давлением. Также повышенная температура оказывает влияние на качество каучука. Так, при образовании

крошки может происходить небольшая деструкция, что уменьшает молекулярную массу.

При слишком большом увеличении температуры начинается деструкция, которая приводит к разрушению каучука.

При проведении дегазации формируются частицы стандартных размеров, которые не способны к слипанию. Чтобы удалить растворитель, необходимо получать крошку с минимальными размерами, для обеспечения испаряемости растворителя. Получение частиц с очень маленькими размерами не целесообразно по той простой причине, что на стадии отделения каучука от воды теряется часть крошки. Поэтому оптимальное значение размеров частиц составляет 5-7 мм [1,5].

Для того, чтобы уменьшить слипание частиц, в полимеризат добавляют воду с поверхностно-активными веществами (ПАВ) и антиагломераторами. Часть воды после отделения от каучука возвращают на стадию дегазации.

Наиболее часто используют антиагломераторы в виде стеаратов кальция. Их получают взаимодействием стеариновой кислоты с хлористым магнием в щелочном растворе [4, 5]. После водной дегазации пульпу отделяют от воды на шнековом прессе и высушивают. Для снижения содержания воды в крошке используют механический отжим. Крошку загружают в шнек, где происходит захват её вращающимся червяком, продвижение по каналам и перемешивание. Далее она сжимается, и влага удаляется из массы. Вода стекает в сборник, затем её периодически удаляют.

Окончательно высушивают каучук в сушилках путём подачи горячего воздуха или перегретого пара. Каучук на этом этапе имеет свойство прилипать на транспортерную ленту. Поэтому процесс проводят с помощью псевдоожиженного слоя, где происходит сушка по всему объёму [4]-[6].

После сушки крошка поступает на вибротранспортёр, в камеру которого подаётся воздух. Далее идёт на охлаждение, где снижается её температура до 50 °С, направляется на виброподъёмник. Там происходит обдувка горячим воздухом для окончательной сушки.

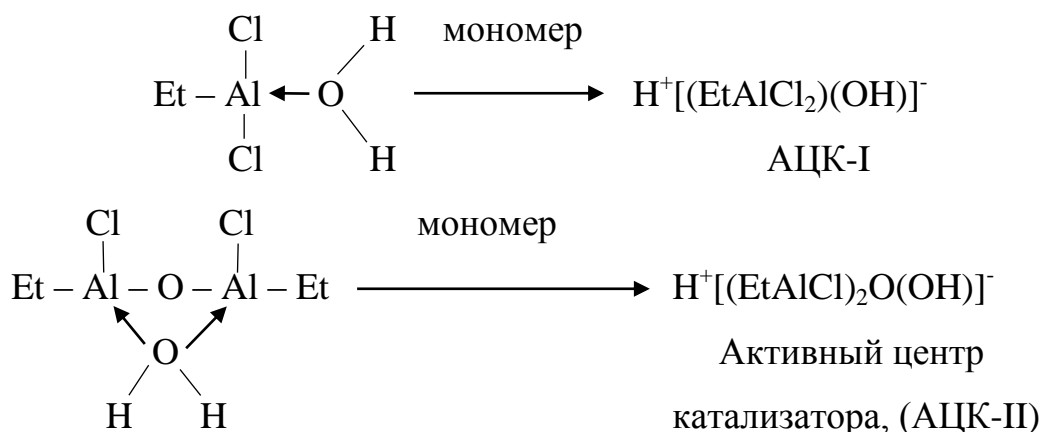
После всех операций крошку спрессовывают в брикеты и упаковывают в полиэтиленовые плёнки. И затем отправляют на склад [4].

### 1.3 Физико-химические свойства процесса в растворе

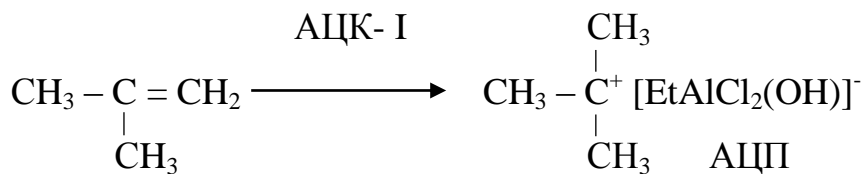
#### 1.3.1 Механизм полимеризации

Катионная полимеризация, как и любая полимеризация, состоит из следующих стадий: инициирование – образование активных центров; рост цепи – взаимодействие мономера с активным центром; обрыв цепи и передачи цепи на мономер [6].

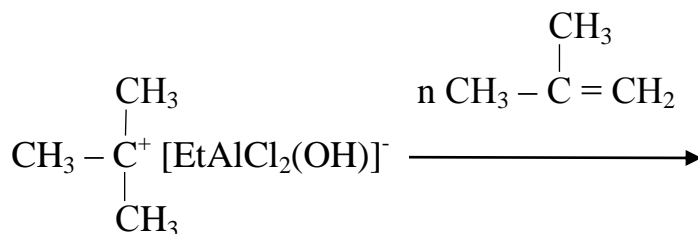
##### 1. Инициирование

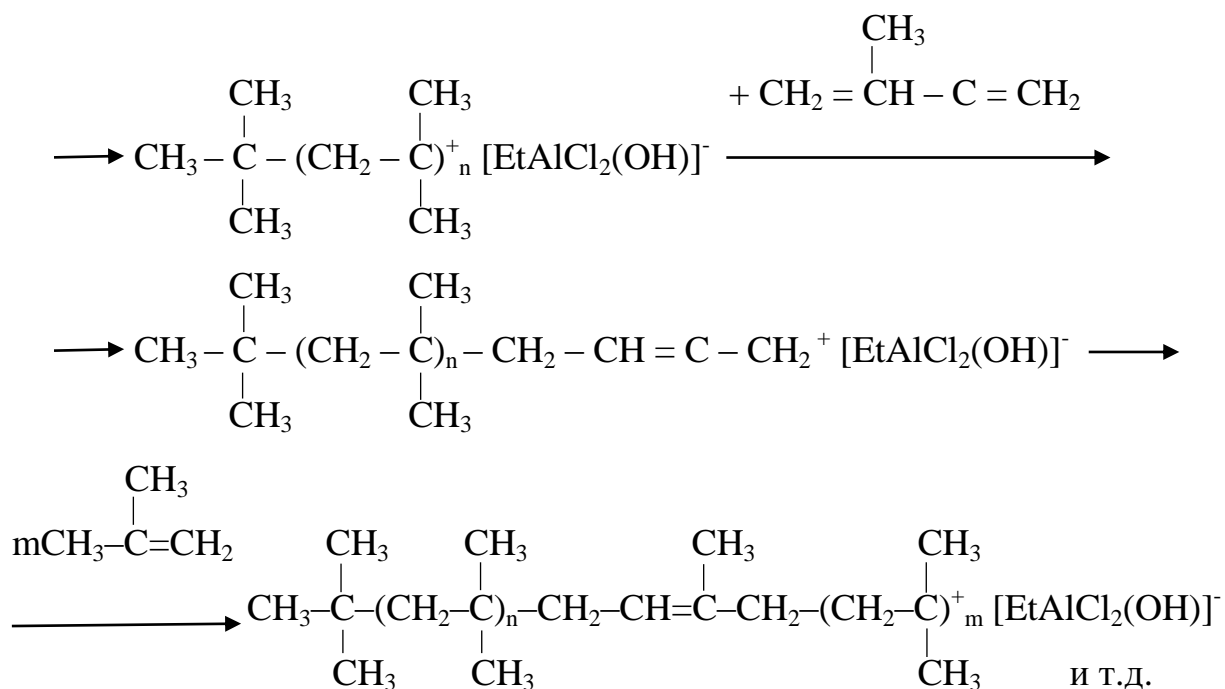


Протонированный комплекс ПК ЭАДХ образуют активные центры катализатора АЦК-I и АЦК-II.



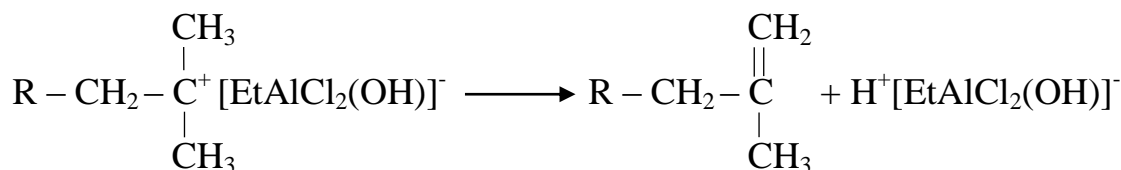
##### 2. Рост цепи



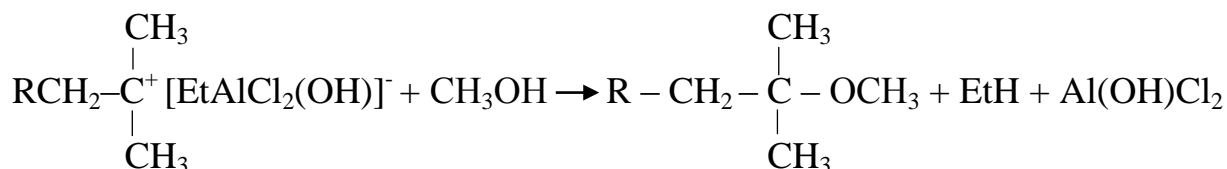


### 3. Обрыв цепи

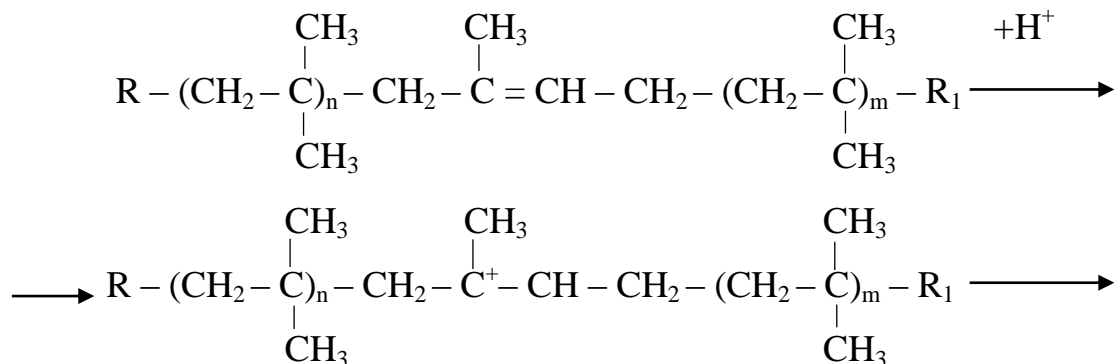
Активный центр перестаёт быть активным из-за передачи атома водорода на противоион [3,6,7].

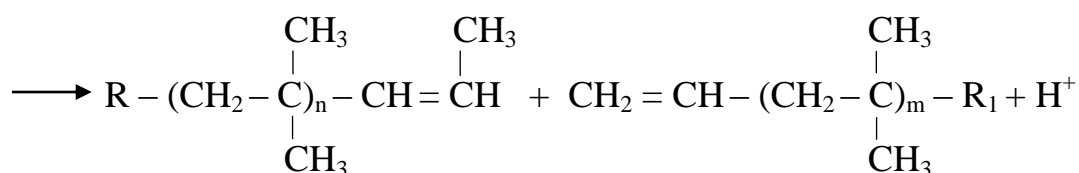


За счёт добавления стоппера – метанола



4. Деструкция бутилкаучука (промывка полимеризаторов катализаторным раствором ПК ЭАСХ).



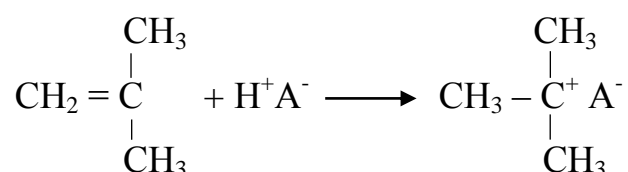


### 1.3.2 Катализаторы

В катионной полимеризации применяются электроноакцепторные катализаторы:

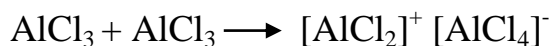
1. Протонные кислоты (серная, соляная, хлорная, фосфорная кислоты).

При их диссоциации образуется протон, который начинает присоединяться к мономеру.

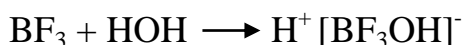


2. Апротонные кислоты или кислоты Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ). При их использовании необходимы сокатализаторы, в качестве которых выступают донорные соединения. Такая реакция называется преиницирование. Её можно разделить на 2 механизма [4]-[6]:

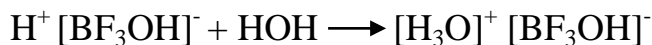
Первый – разложение катализатора:



Второй – реакция кислоты Льюиса с протонной кислотой:

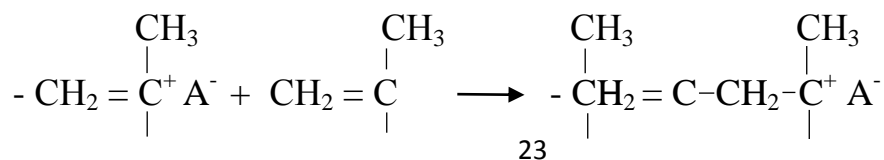


При избытке воды образуется соль оксония:



3. Алкилгалогениды ( $\text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ). Комплексное соединение для синтеза бутилкаучука получают взаимодействием алкилгалогенида с водой. Получается донорно-акцепторный комплекс, который обладает некоторой активностью [1,4,5].

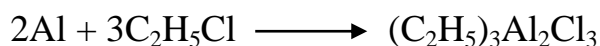
Рост цепи идет по типу «голова к хвосту», так как у активного центра имеется положительный заряд, а у метиленовой группы – отрицательный:





На ООО «Тольяттикаучук» в цехе БК-5 применяют ПК ЭАСХ (протонированный комплекс этилалюминийсесквилхлорида) [2].

Начинают с синтеза ЭАСХ путем взаимодействия металлического алюминия и этилхлорида.

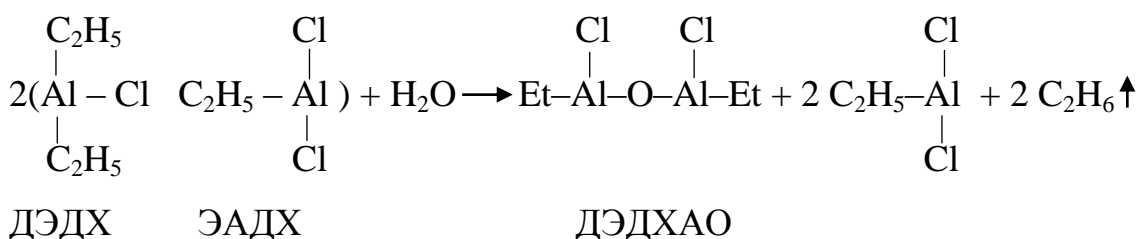


ЭАСХ – смесь диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) и этилалюминийдихлорида (ЭАДХ).

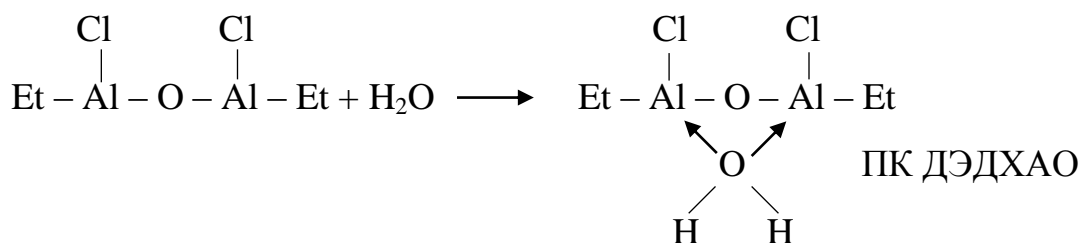


Катализатор получают путём гидролиза ЭАСХ водой.

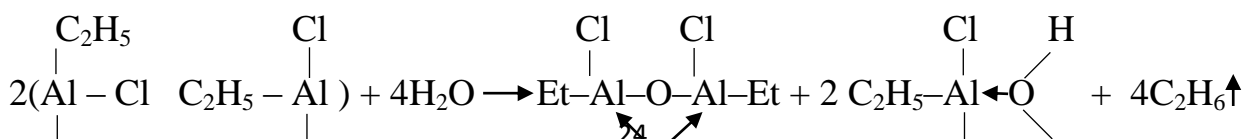
Первым соединением как наиболее активный реагирует ДЭАХ с получением ДЭДХАО (диэтилдихлоралюмоксана) [2, 4].



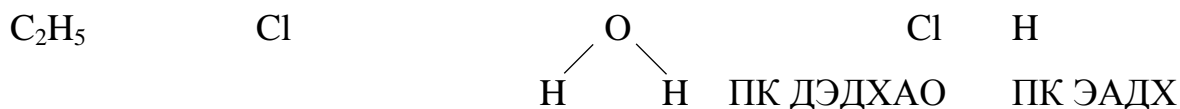
После ДЭДХАО реагирует с водой и образуется протонированный комплекс ПК ДЭДХАО.



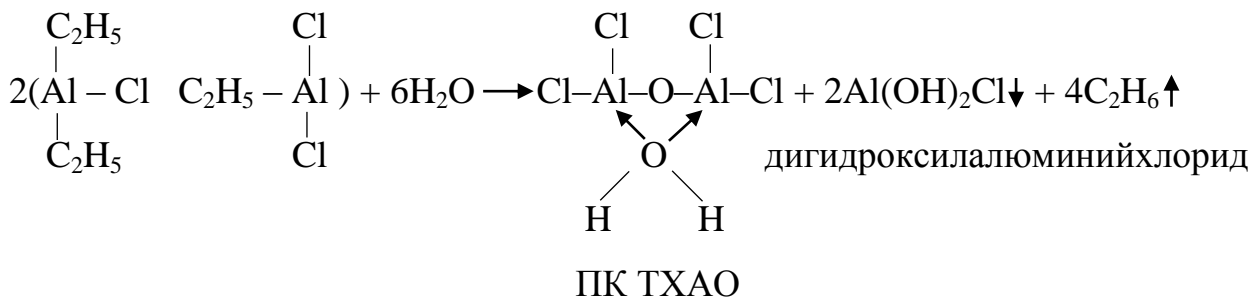
Когда реакция проходит между 1 молем ЭАСХ и 2 молями воды, получается смесь ПК ДЭДХАО и ПК ЭАДХ.



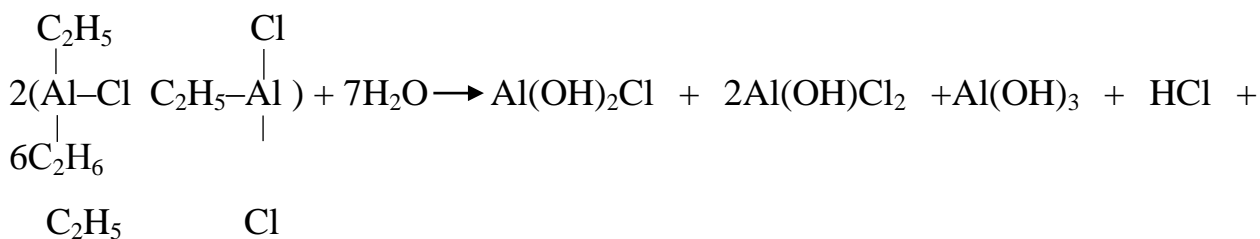




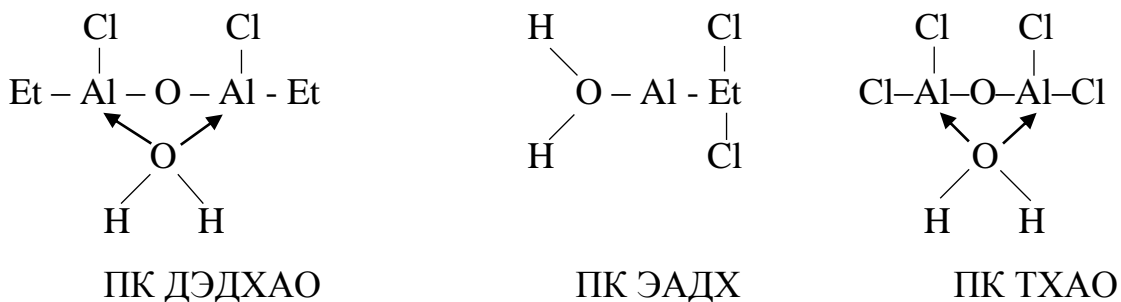
Избыток воды к ЭАСХ ведёт к образованию нерастворимого вещества в органических веществах дигидроксилалюминийхлорида и более растворимого ПК ТХАО (ПК тетрачлоралюмоксана).



Полное разложение катализатора приводит к нерастворимым соединениям, которые выпадают в осадок, не являясь инициаторами.



Активные комплексы, участвующие в процессе [2]:



Самой максимальной иницирующей способностью обладает ПК ЭАДХ + ДЭДХАО, а минимальной – ПК ЭАДХ [3,6].

При определённых условиях протонирования в катализаторе могут присутствовать в малых объёмах образовавшиеся нерастворимые частицы. Присутствие этих частиц сказывается на процессе полимеризации, а именно увеличивается расход катализатора и происходит забивка клапанов, а также страдает качество каучука.

Для применения и хранения катализатора необходимо знать температуру, при которой раствор может храниться без снижения качества. Такой оптимальной температурой является температура не более 20 °С [3,6].

#### 1.4 Патентный поиск

Для более полной разработки темы был произведён патентный поиск. Все полученные данные сведены в таблицу 6.

Таблица 6 – Результаты патентного поиска

Номер патента	Название	Автор
Патент № 2259376 [11]	«Способ получения бутилкаучука»	Предприятие ООО «Гольяттикаучук»
Патент № 2298015 [12]	«Способ получения высокомолекулярных полимеров изобутилена»	Ленксесс Инк.(СА)
Патент № 2659075 [13]	«Способ получения бутилкаучука»	Предприятие «Нижекамскнефтехим»
US6403747B2 [14]	«Способ получения бутилкаучука с использованием активированных галогенидов алкилалюминия»	Adam Gronowski

Характеристика технологических процессов представлена в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристика технологических процессов

Номер	Название	Описание
№2333224 [15]	«Бутилкаучук и способ получения бутилкаучука»	Получение бутилкаучука с конверсией мономеров от 50 % до 95 %, с вязкостью по Муни 25 ед., звенья которого будут иметь 4,1 % мол. изоолефина. Инициатор является хлористый алюминий с веществом, который имеет протон. Осуществляют с помощью переходных металлов и органических нитросоединений при наличии хотя бы одного полиолефина – сшивателя.
№2355712 [16]	«Способ получения бутилкаучука»	Способ получения бутилкаучука в присутствии катализатора в среде хлористого метилена и изобутилена с изопреном. Изопрен получают с помощью ректификации. Дистиллят дегидратации триметилкарбинола выделяют. Выделяют также хлористый метилен и изобутилен из изобутилен-хлорметиленовой фракции и изобутилена-изопреновой фракции с выделением изопреновой фракцией соответственно. Где кубовый продукт отправляют на дальнейшее разделение. Изобутилен идет на приготовление шихты. Состав шихты: изобутилен – 30,0 %, изопрен – 0,93 %, хлористый метилен – 69,07 %. Температуры шихты и катализаторного раствора равны минус 90 °С. Конверсия мономеров 85,7 %. Мощность одного реактора 3,5 т/ч. Вязкость по Муни $50 \pm 2$ ед., неопределенность $(1,60 \pm 0,13)$ % мол.

### Вывод теоретической части

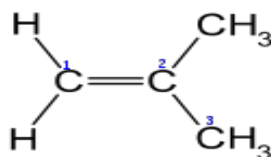
Таким образом, были описаны технологии получения бутилкаучука, представлены физико-химические свойства полимеризации.

## 2 Технологическая часть

### 2.1 Характеристика сырья и продуктов

Изобутилен – бесцветный горючий, взрывоопасное вещество. Растворяется в воде плохо. Эмпирическая формула -  $C_4H_8$  [17].

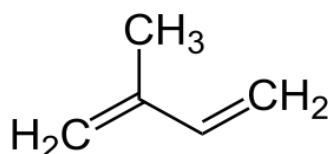
Структурная формула:



Изобутилен, помимо основного компонента, имеющего 99,9% мас. содержания, имеет еще микропримеси других соединений. А именно (% мас):

- бутен-1, не более 0,02;
- бутен-2-цис и бутен-2-транс, не более 0,05;
- бутadiен-1,3, не более 0,02;
- влага, не более 0,002 [3,6].

Изопрен (2-метилбутадиен-1,3) – бесцветная летучая жидкость с характерным запахом. Во многих органических растворителях растворим хорошо, плохо - в воде. Эмпирическая формула -  $C_5H_8$ .



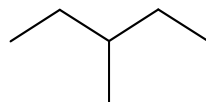
Структурная формула:

Содержание изопрена и других соединений в нем (% мас):

- изопрен, не менее 99;
- сумма бутенов и пентенов, не более 1;
- циклопентадиена (ЦПД) и метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), не более 0,0001 [3].

Изопентан – бесцветная прозрачная, легко воспламеняется, с характерным запахом. В воде плохо растворяется. Эмпирическая формула -  $C_5H_{12}$  [6].

Структурная формула:

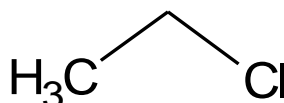


Содержание изопентана и других соединений в нем (% мас):

- изопентан, не менее 96,5;
- сумма углеводородов  $C_2$ - $C_4$  и н-пентан, не более 2;
- влага, не более 0,008.

Хлористый этил - легколетучая жидкость, которая хорошо растворяется в воде, смешивается со спиртами, эфиром. Горит, цвет пламени зеленый. Эмпирическая формула -  $C_2H_5Cl$ .

Структурная формула:



Требования к хлористому этилу (% мас):

- хлористый этил, не менее 99,3 %;
- хлористый винил, не более 0,001 %;
- вода, не более 0,003 % [3].

Протонированный комплекс ЭАСХ (этилалюминийсесквилхлорида) – катализатор, используемый в полимеризации.

Требования к катализатору (% мас):

- алюминийорганические соединения (АОС) в пересчете на ЭАСХ, 1-3;
- соотношение алюминия к хлору в АОС, 1,9-2,2.

Существуют 2 типа каучука: БК-1675М и БК-1675Н [3].

У каучука БК-1675М показатели:

- вязкость по Муни = 35-47 ед.;
- массовая доля летучих веществ, не более 0,4 %;

- условная прочность при растяжении, не менее 13 МПа;
- условное напряжение при 300 % удлинении, не менее 6 МПа;
- неопределенность = 1,4-1,8 % мол.;
- массовая доля золы, не более 0,3 %;
- массовая доля железа, не более 0,01 %;
- массовая доля стеарата кальция, не более 1,2 %;
- pH раствора полимера, 6,5-7,5.

У каучука БК-1675Н показатели:

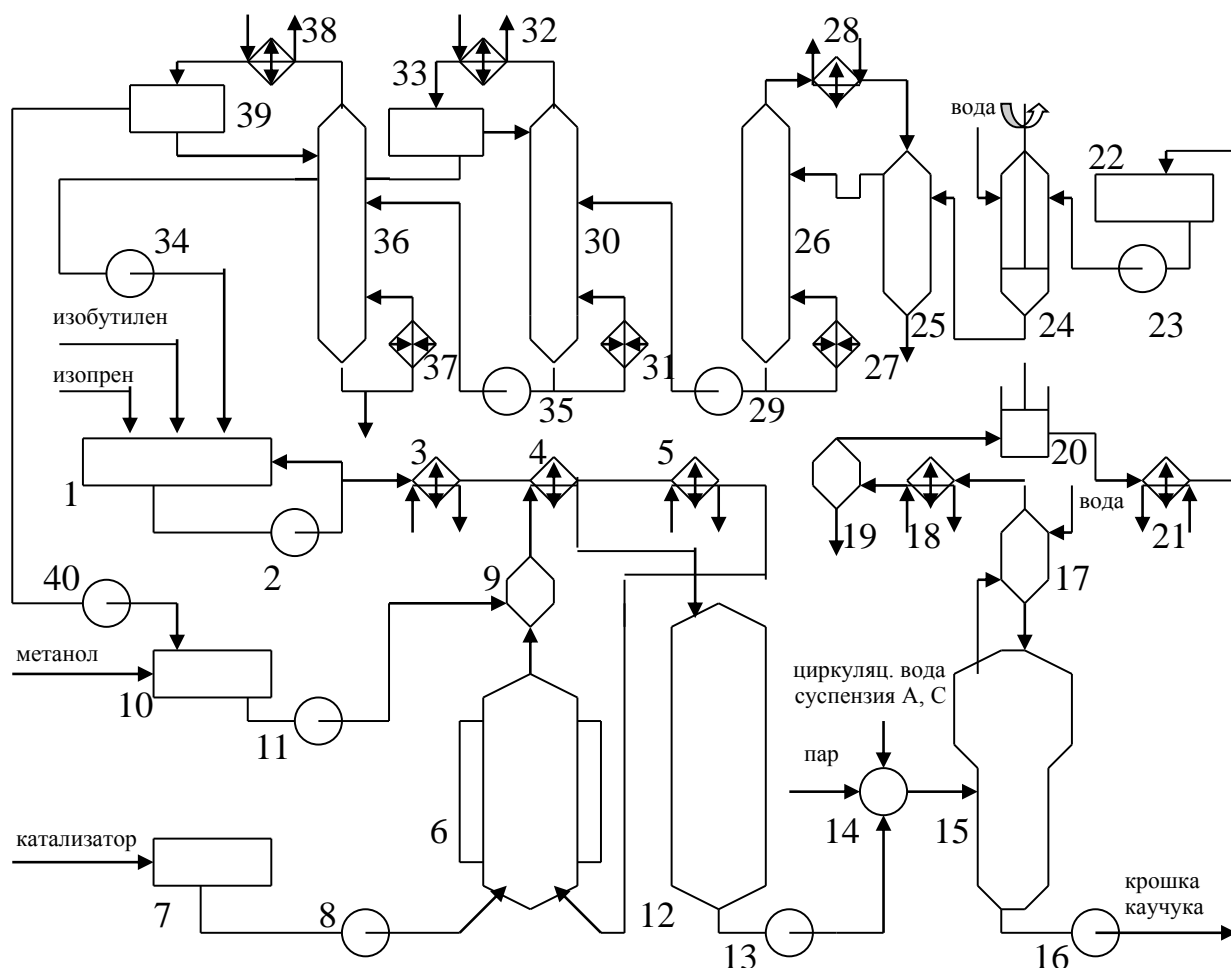
- вязкость по Муни = 46-56 ед.;
- массовая доля летучих веществ, не более 0,3 %;
- условная прочность при растяжении, не менее 13 МПа;
- условное напряжение при 300 % удлинении, не менее 6 МПа;
- неопределенность = 1,4-1,8 % мол.;
- массовая доля золы, не более 0,3 %;
- массовая доля железа, не более 0,01 %;
- массовая доля стеарата кальция, не более 1,2 %;
- pH раствора полимера, 6,5-7,5 [3].

## **2.2 Описание технологической схемы**

Технологический процесс производства бутилкаучука:

1. Азеотропная осушка и ректификация.
2. Сополимеризация изобутилена с изопреном.
3. Дегазация полимеризата бутилкаучука.
4. Выделение, сушка и упаковка каучука.

Принципиальная схема производства бутилкаучука представлена на рисунке 7.



1 – аппарат смешения шихты; 2,8,11,13,16,23,29,34,35,40 – насосы;  
 3,4,5,18,21,27,28,31,32,37,38 – теплообменники; 6 – реактор, 1,7,10,22,33,39 –  
 емкости; 12 – усреднитель; 14 – крошкообразователь; 15 – дегазатор; 17 –  
 гидроциклон; 19 – сепаратор; 20 – турбокомпрессор; 9,24 – смеситель; 25 –  
 отстойник; 26,30,36 – колонны азеотропной осушки

Рисунок 7 – Принципиальная технологическая схема производства  
 бутилкаучука

Шихта готовится путем смешения в аппарате 1 возвратных углеводородов и изобутилена, изопрена. Насосом 2 происходит перемешивание углеводородов и их циркуляция. Шихта охлаждается до 188 К в пропановом 3, рекуперативном 4 и этиленовом 5 холодильниках. Далее под перемешивающее устройство реактора 6. Туда же подается из емкости 7 насосом 8 катализаторный раствор. В ходе реакции выделяется тепло, которое отводится с помощью испарения этилена. Жидкий этилен

подаётся в рубашку полимеризатора и полость стакана. Полимеризат, который образуется в ходе реакции, представляет раствор полимера в непрореагировавших мономерах, изопентана и этилхлорида. Из верхней части реактора через смеситель 9 смешивается с стоппером (метанолом), который подают из емкости 10 насосом 11 для дезактивации катализатора. Стоппер проходит через холодильник 4 в усреднитель 12 [2,3].

Полимеризат из усреднителя 12 насосом 13 отправляется в крошкообразователь 14. Туда подают водяной пар для того, чтобы раздробить полимер и испарить непрореагировавшие мономеры. Также участвует антиагломератор для того, чтобы остановить слипание крошки. Также для дегазации используются вода, которая транспортирует крошку. Крошка из крошкообразователя с водой и парами идет в дегазатор 15. Дегазированная крошка из куба дегазатора 15 насосом 16 подаётся на концентрирование, отделение от воды и сушку, которые осуществляются по обычным схемам. Пары углеводородов и воды из верхней части дегазатора 15 поступают в гидроциклон 17, где происходит улавливание крошки каучука циркуляционной водой. Крошка каучука вместе с водой возвращается из гидроциклона 17 в дегазатор 15, а пары углеводородов и воды из верхней части гидроциклона направляются в систему охлаждения и конденсации [3].

Охлаждение паров углеводородов и конденсация паров воды происходит в теплообменнике 18, охлаждаемом водой. Пары углеводородов проходят сепаратор 19, где происходит отделение механически унесённой воды, и поступают во всасывающую линию турбокомпрессора 20. Сжатый газ после компримирования поступает в конденсатор 21, охлаждаемый водой. Сконденсированные углеводороды поступают в ёмкость 22, откуда насосом 23 подаются на отмывку водой в смеситель 24. Углеводороды, отмывые от водорастворимых примесей, из верха отстойника 25 подаются в колонну азеотропной осушки 26, снабжённую кипятильником 27, а водный слой направляется на отделение стоппера.



Азеотроп, отгоняемый из верха колонны 26, конденсируется в конденсаторе 28, охлаждаемом водой, и поступает в отстойник 25. Осушенные углеводороды из куба колонны 26 насосом 29 подаются в ректификационную колонну 30, снабжённую кипятильником 31 и дефлегматором 32. Конденсат собирается в сборнике 33, откуда частично подаётся на орошение колонны 30, частично – насосом 34 – на приготовление шихты в ёмкость 1. Кубовая жидкость из колонны 30 насосом 35 подаётся на ректификацию в колонну 36, снабжённую кипятильником 37 и дефлегматором 38. Сконденсированные в дефлегматоре 38 углеводороды собираются в сборник 39. Часть конденсата поступает в виде флегмы в колонну 36, другая часть подаётся насосом 40 в ёмкость 10 на приготовление раствора стоппера. Тяжёлые углеводороды из куба колонны 36 направляются на утилизацию [2,3].

### **Вывод технологической части**

В данном разделе были описана характеристика сырья и продуктов, технологическая схема, которая используется на предприятии ООО «Тольяттикаучук».

### 3 Расчётная часть

#### 3.1 Материальный баланс

Производительность по БК 70000 т/год [3];

- содержание полимера в товарном каучуке 98,7 % масс.;
- ненасыщенность полимера 1,6 % мас.

Состав рабочей шихты, % мас.:

- изопентан – 34,7;
- изопрен – 1,3;
- изобутилен – 44,0;
- хлористый этил – 20,0;

Содержание полимера в полимеризате – 12,0 %.

В производстве БК приняты следующие нормы расхода основных видов сырья и материалов на 1 тонну каучука:

- протонированный комплекс ЭАСХ – 0,8 кг;
- метанол (стоппер) – 6 кг;
- потери полимера – 5 %;
- время на ремонт – 30 суток;
- содержание протонированного комплекса в катализаторном растворе – 1 %.

Часовая производительность по каучуку (за вычетом 30 суток на капитальный ремонт):

$$G_{\text{кауч}} = \frac{П \cdot 1000}{\tau_{\text{раб}} \cdot 24} = \frac{70000 \cdot 1000}{(365 - 30) \cdot 24} = 8706,47 \text{ кг/ч}, \quad (1)$$

где  $G_{\text{кауч}}$  – часовая производительность по каучуку, кг/ч;

$П$  – производительность установки по каучуку, т/год;

$\tau_{\text{раб}}$  – время работы установки за вычетом капитального ремонта, ч.

Содержание каучука в готовом продукте 98,7 %. Количество каучука:

$$G_1 = \omega_1 \cdot G_{\text{кауч}} = 0,987 \cdot 8706,47 = 8593,29 \text{ кг/ч}, \quad (2)$$

где  $G_1$  – количество каучука, кг/ч;

$\omega_1$  – содержание каучука в готовом продукте, массовых долях.

С учетом 5 % потери полимера составляют:

$$G_{\text{пот}} = 0,05 \cdot G_1 = 0,05 \cdot 8593,29 = 429,66 \text{ кг/ч}, \quad (3)$$

где  $G_{\text{пот}}$  – количество потерь каучука, кг/ч.

Количество получаемого полимера составит:

$$G_2 = G_{\text{пот}} + G_1 = 429,66 + 8593,29 = 9022,95 \text{ кг/ч}, \quad (4)$$

где  $G_2$  – количество полимера, кг/ч.

Количество изопрена в полимере, исходя из ненасыщенности каучука 1,6 %, составляет:

$$G_{\text{изоп}} = 0,016 \cdot G_2 = 0,016 \cdot 9022,95 = 144,37 \text{ кг/ч}, \quad (5)$$

где  $G_{\text{изоп}}$  – количество изопрена, кг/ч.

Количество изобутилена в полимере составляет:

$$G_{\text{изоб}} = G_2 - G_{\text{изоп}} = 9022,95 - 144,37 = 8878,58 \text{ кг/ч}. \quad (6)$$

где  $G_{\text{изоб}}$  – количество изобутилена, кг/ч.

Расход метанола составляет 0,006 т/т каучука, что при пересчете на производительность составляет:

$$G_{мет} = 0,006 \cdot G_{кауч} = 0,006 \cdot 8878,58 = 53,27 \text{ кг/ч}, \quad (7)$$

$G_{мет}$  – количество метанола, кг/ч.

Расход протонированного комплекса ЭАСХ составляет 0,0008 т/т каучука, что при пересчете на производительность составляет:

$$G_{пк} = 0,0008 \cdot G_{кауч} = 0,0008 \cdot 8706,47 = 6,97 \text{ кг/ч}, \quad (8)$$

где  $G_{пк}$  – количество протонированного комплекса ЭАСХ, кг/ч.

Расход катализаторного раствора:

$$G_{кат} = \frac{G_{пк}}{\omega_2} = \frac{6,97}{0,01} = 697 \text{ кг/ч}, \quad (9)$$

где  $G_{кат}$  – количество катализаторного раствора, кг/ч.

$\omega_2$  – содержание протонированного комплекса в катализаторе.

Количество реакционной массы, отходящей от полимеризаторов:

$$G_{реак.м} = \frac{G_2 \cdot 100}{12} = \frac{9022,95 \cdot 100}{12} = 75191,25 \text{ кг/ч.}, \quad (10)$$

где  $G_{реак.м}$  – количество реакционной массы, кг/ч.

Количество шихты, подаваемой в полимеризаторы, составляет:

$$G_{ших} = G_{реак.м} - G_{кат} = 75191,25 - 697 = 74494,25 \text{ кг/ч}, \quad (11)$$

где  $G_{ших}$  – количество шихты, кг/ч.

Полученные результаты сводим в таблицу 8, где указан состав шихты.

Таблица 8 - Состав шихты

Компонент	М	% масс	кг/час
Изопентан	72	34,70	25849,50
Изобутилен	56	44,00	32777,47
Изопрен	68	1,30	968,43
Хлористый этил	64,5	20,00	14898,85
Итого		100	74494,25

Сведём полученные данные в таблицу 9 «Материальный баланс».

Таблица 9 - Материальный баланс

Приход			Расход		
Компонент	% масс	кг/час	Компонент	% масс	кг/час
Шихта			Реакционная масса		
Изопентан	34,70	25849,50	Изопентан	35,30	26539,53
Изобутилен	44,00	32777,47	Изобутилен	31,78	23898,89
Хлористый этил	20,00	14898,85	Хлористый этил	19,81	14898,85
Изопрен	1,30	968,43	Изопрен	1,10	824,06
Катализатор			Сополимер	12,01	9029,92
Изопентан	99,00	690,03			
ЭАСХ	1,00	6,97			
Итого		75191,25	Итого		75191,25

### 3.2 Тепловой баланс

Общая формула для расчёта теплового баланса:

$$Q_{ш} + Q_{кр} + Q_p = Q_{прод} + Q_{пот} + Q_{отв}, \quad (12)$$

где  $Q_{ш}$  – теплота реагентов;

$Q_p$  – теплота реакции;

$Q_{кр}$  – теплота катализаторного раствора;

$Q_{отв}$  – теплота, отведенная с помощью хладагента;

$Q_{прод}$  – теплота получаемых продуктов;

$Q_{пот}$  – теплотери в окружающую среду [16]

Физическая теплота реагентов:

$$Q_{ш} = \sum_{i=1}^5 \frac{G_i^{ш} \cdot c_{p,i}^{ш} \cdot T_1^{ш}}{3600}, \quad (13)$$

где  $Q_{ш}$  – количество теплоты реагентов, кВт;

$G_i^{ш}$  – количество поданного вещества  $i$ -реагента, кг/ч;

$c_{p,i}^{ш}$  – теплоёмкость вещества  $i$ -реагента, кДж/кг · К;

$T_1^{ш}$  – температура вещества  $i$ -реагента, К.

Примем, что температуры шихты минус 80 °С (193 К). Тогда составим таблицу 10 коэффициентов для расчета теплоёмкости компонентов шихты.

Таблица 10 – Коэффициенты компонентов шихты [18]-[20]

Компонент	$A_0$ , кДж/К· кмоль	$A_1$ , кДж/К· кмоль	$A_2$ , кДж/К· кмоль	$A_3$ , кДж/К· кмоль	$A_4$ , кДж/К· кмоль	$c_p$ , кДж/К· кмоль
Изобутилен	-8,2	376,8	-235,2	62,3	0,38	66,41
Изопрен	11,7	420,1	-300,1	90,4	-0,70	63,46
Хлористый этил	-9,0	283,1	-203,2	60,5	0,33	47,36
Изопентан	-49,7	651,2	-455,1	133,5	1,00	86,84

Уравнение удельной теплоёмкости реагентов [21]:

$$c_p^{\wedge} = A_0 + A_1 \cdot (T/1000) + A_2 \cdot (T/1000)^2 + A_3 \cdot (T/1000)^3 + A_{-2} \cdot (T/1000)^{-2}, \quad (14)$$

где  $c_p^{\wedge}$  – мольная теплоемкость, кДж/К·кмоль;

$A_0, A_1, A_2, A_3, A_{-2}$  – коэффициенты уравнения для мольной теплоёмкости, кДж/К·кмоль;

$T$  – температура, К [20].

Переведем мольную теплоёмкость в массовую [21,22]:

$$c_p = c_p^{\wedge} / M, \quad (15)$$

где  $c_p$  – массовая теплоёмкость, кДж/К·кмоль;

$M$  – молярная масса реагентов.

По формуле 13 находим теплоту реагентов, составляющих шихту, и заносим в таблицу 11.

Таблица 11 – Тепловые характеристики компонентов шихты

Компонент	Молярная масса $M$ , кг/кмоль	Удельная теплоемкость, $c_{p,i}$ , кДж/К·кг	Массовый поток $G_i$ , кг/ч	Тепловой поток $Q_i$ , кВт
Изобутилен	56	1,19	32777,47	2091,11
Изопрен	68	0,93	968,43	48,28
Хлористый этил	64,5	0,73	14898,85	583,08
Изопентан	72	1,21	25849,50	1676,84
Итого			74494,25	4399,31

По данным о составе катализаторного раствора массовая доля изопентана в нем 99 %, поэтому примем, что катализаторный раствор состоит из чистого изопентана. Тогда его теплоёмкость будет равна теплоёмкости изопентана при температуре 20 °С (293 К) (температура, с

которой катализаторным раствор поступает в полимеризатор). Таким образом, тепло, приходящее с катализаторным раствором [3]:

$$Q_{кр} = \frac{G_{кр} \cdot c_p^{кр} \cdot T_{кр}}{3600} = \frac{697 \cdot 1,63 \cdot 293}{3600} = 92,47 \text{ кВт}, \quad (16)$$

где  $Q_{кр}$  – количество теплоты катализаторного раствора, кВт;

$G_{кр}$  – количество катализаторного раствора, кг/ч;

$c_p^{кр}$  – удельная теплоёмкость катализаторного раствора (кДж/кг · К);

$T_{кр}$  – температура катализаторного раствора, К.

Тепло, выделяющееся в результате реакции сополимеризации:

$$Q_{реак} = \frac{G_2 \cdot q_p \cdot 4,19}{3600} = \frac{9029,92 \cdot 240 \cdot 4,19}{3600} = 2520,41 \text{ кВт}, \quad (17)$$

где  $Q_{реак}$  – количество теплоты реакции сополимеризации, кВт;

$G_2$  – количество сополимера, кг/ч;

$q_p$  – тепловой эффект реакции сополимеризации изобутилена с изопреном, 240 ккал/кг [3];

Тепло, уходящее с реакционной массой:

$$Q_{рк.м} = \sum_{i=1}^5 G_i^{рк.м} \cdot c_{p,i}^{рк.м} \cdot T_{рк.м}, \quad (18)$$

где  $Q_{рк.м}$  – количество теплоты реакционной массы, кВт;

$G_i^{рк.м}$  – расход  $i$ -го компонента реакционной массы, кг/час;

$c_{p,i}^{рк.м}$  – удельная теплоёмкость  $i$ -го компонента реакционной массы, Дж/кг · К;

$T_{рк.м}$  – температура реакционной массы из полимеризатора, К.

По справочнику, найдем удельные теплоёмкости компонентов реакционной массы при температуре минус 80 °С по уравнению 14 и



рассчитаем тепло по уравнению 18. Найденные значения сведем в таблицу 12.

Таблица 12 - Тепловые характеристики продуктов

Компонент	Удельная теплоемкость, $c_{p,i}$ , кДж/К·кг	Массовый поток $G_i$ , кг/ч	Тепловой поток $Q_i$ , кВт
Изобутилен	1,19	23898,89	1524,68
Изопрен	0,93	824,06	41,09
Хлористый этил	0,73	14898,85	583,08
Изопентан	1,21	26539,53	1721,60
Сополимер	1,94	9029,92	939,16
Итого		75191,25	4809,61

Тепло, поглощаемое жидким этиленом:

$$Q_{эм} = \frac{Q_{рк.м} - (Q_{иш} + Q_{кп} + Q_{реак})}{0,95}, \quad (19)$$

$$Q_{эм} = \frac{4809,61 - (4399,31 + 92,47 + 2520,41)}{0,95} = -2318,51 \text{ кВт.}$$

Тепловые потери примем 5 %. Тогда по уравнению 20 потери равны:

$$Q_n = 0,05 \cdot Q_{эм}, \quad (20)$$

$$Q_n = 0,05 \cdot Q_{эм} = 0,05 \cdot (-2318,51) = -115,93 \text{ кВт.}$$

Расход жидкого этилена:

$$G_{xl} = \frac{3600 \cdot Q_{xl}}{c_p \cdot \Delta t + r_{xl}}, \quad (21)$$

где  $c_p$  — удельная теплоемкость теплоносителя, кДж/К·кг;

$\Delta t$  – разница температур, К;

$r_{\text{хл}}$  – удельная теплота парообразования теплоносителя, кДж/кг.

Удельную теплоту парообразования при температуре минус 103,8 °С находим по справочнику:  $r_{\text{эт}} = 13,53$  кДж/моль или 483,21 кДж/кг [19].

Расход жидкого этилена:

$$G_{\text{эм}} = \frac{3600 \cdot Q_{\text{эм}}}{c_p \cdot \Delta t + r_{\text{эм}}} = \frac{3600 \cdot 2318,51}{2,42 \cdot (-80 - (103,8)) + 483,21} = 15433,70 \text{ кг/ч.}$$

Таблица 13 – Энергетический баланс полимеризации

Приход		Расход	
Компонент	Тепловой поток $Q_i$ , кВт	Компонент	Тепловой поток $Q_i$ , кВт
Изобутилен	2091,11	Изобутилен	1524,68
Изопрен	48,28	Изопрен	41,09
Хлористый этил	583,08	Хлористый этил	583,08
Изопентан	1676,84	Изопентан	1721,60
Катализатор	92,47	Сополимер	939,16
Химическая реакция	2520,41	Потери	- 115,93
Хладагент	- 2318,51		
Итого	4693,68	Итого	4693,68

### Вывод расчетной части

В данной части был представлен материальный и энергетический балансы по достигнутой мощности – 70000 тыс. т/год бутылкачука.

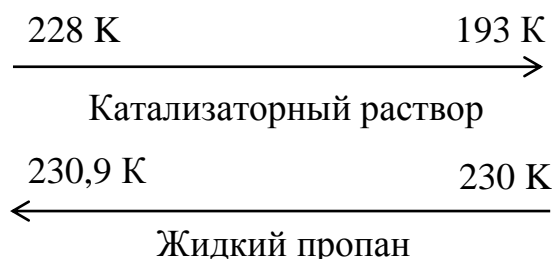
## 4 Конструкторская часть

### 4.1 Расчёт кожухотрубчатого холодильника

Для оптимизации процесса полимеризации бутилкаучука спроектируем теплообменник, который будет охлаждать катализаторный раствор с 30 °С (303 К) до 10 °С (283 К) [23].

Катализаторный раствор подаётся в трубное пространство аппарата. В межтрубное пространство подаётся жидкий пропан при температуре минус 43 °С (230 К) и, испаряясь, поглощает часть тепла катализатора.

Изобразим схему движения теплоносителей:



Для расчета количества теплоты, передаваемой от окружающей среды летом к стенке емкости катализаторного раствора, используем основное уравнение теплопередачи [20,21]:

$$Q = KF\Delta t, \quad (22)$$

где  $Q$  – количество теплоты, кВт;

$K$  – коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К);

$F$  – поверхность теплообмена, м<sup>2</sup>;

$\Delta t$  – разность температур, К.

Коэффициент теплопередачи через уравнение теплоотдачи теплоты к стенке аппарата от окружающей среды [23,24]:

$$K = \alpha_{\text{общ}} = 9,7 + 0,07\Delta t = 9,7 + 0,07 \cdot (303 - 293) = 10,4 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}), \quad (23)$$

где  $\alpha_{общ}$  – коэффициент теплоотдачи.

Ёмкость Е-27 имеет следующие характеристики: объём  $V = 50 \text{ м}^3$ ; диаметр  $D = 3236 \times 18 \text{ мм}$ ; длина  $L = 5100 \text{ мм}$  [3].

Поверхность ёмкости:

$$F = 2\pi r(L + r) = 2 \cdot 3,14 \cdot 1,618 \cdot (5,1 + 1,618) = 68,3 \text{ м}^2, \quad (24)$$

где  $r$  – радиус емкости, м.

Теплоту передачи найдем по формуле 22:

$$Q = KF\Delta t = 10,4 \cdot 68,3 \cdot 20 = 7103,2 \text{ кВт}.$$

Расход катализаторного раствора через теплообменник из емкости:

$$G_{кат} = \frac{Q_{кат}}{c_{кат} \cdot (t_2 - t_1)} = \frac{7103,2}{1630 \cdot (30 - 10)} = 784,4 \text{ кг/ч или } 0,218 \text{ кг/с}, \quad (25)$$

где  $G_{кат}$  – расход катализаторного раствора, кг/ч;

$Q_{кат}$  – количество теплоты, кВт;

$c_{кат}$  – теплоемкость катализаторного раствора, кДж/К·кг;

$t_2$  – температура горячего теплоносителей, К;

$t_1$  – температура холодного теплоносителей, К.

Определение среднелогарифмической разности температур:

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta T_{\delta} - \Delta T_{\mu}}{\ln \frac{\Delta T_{\delta}}{\Delta T_{\mu}}} = \frac{72,1 - 53}{\ln \frac{72,1}{53}} = 62 \text{ К}, \quad (26)$$

где  $\Delta T_{\delta}$ :  $303 - 230,9 = 72,1 \text{ К}$  – разность больших температур;

$\Delta T_{\mu}$ :  $283 - 230 = 53 \text{ К}$  – разность меньших температур.

Примем ориентировочную площадь поверхности  $K_{op} = 200 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ .  
Тогда ориентировочная площадь поверхности найдем из уравнения 22:

$$F_{op} = \frac{Q}{K\Delta t} = \frac{7103,2}{200 \cdot 62} = 0,57 \text{ м}^2,$$

где  $F_{op}$  – ориентировочная площадь поверхности теплообмена,  $\text{м}^2$ .

Выбираем кожухотрубчатый теплообменник: площадь поверхности  $F = 1,0 \text{ м}^2$ ; диаметр кожуха  $D_{кож} = 159 \text{ мм}$ ; диаметр трубы  $d = 25 \times 2 \text{ мм}$ ; число труб  $n = 13$ ; число ходов  $z = 1$ ; длина трубы  $l = 1,0 \text{ м}$ ; площадь между трубами  $S_{м.тр} = 0,008 \text{ м}^2$  [24].

Расход хладагента (жидкого пропана) найдем по 21 формуле:

$$G_{xl} = \frac{3600 \cdot Q_{xl}}{c_p \cdot \Delta t + r_{xl}} = \frac{3600 \cdot 7,1032}{1,37 \cdot (-42,1 - (-43)) + 431,75} = 59,1 \text{ кг/ч.}$$

Критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{4G_{кат}}{\pi d(n/z)\mu_1} = \frac{4 \cdot 0,218}{3,14 \cdot 0,021 \cdot 13 \cdot 0,224 \cdot 10^{-3}} = 4541, \quad (27)$$

где  $Re$  – критерий Рейнольдса.

$\mu_1$  - вязкость катализатора при средней температуре,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ .

Критерий Прандтля:

$$Pr = \frac{c_1 \mu_1}{\lambda_1} = \frac{1630 \cdot 0,224 \cdot 10^{-3}}{0,113} = 3,23, \quad (28)$$

где  $Pr$  – критерий Прандтля;

$c_1$  - удельная теплоемкость катализаторного раствора,  $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ;

$\lambda_1$  - теплопроводность катализаторного раствора,  $\text{Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$ .

Критерий Нуссельта:

$$Nu = 0,008 Re^{0,9} Pr^{0,43} = 0,008 \cdot 4541^{0,9} \cdot 3,23^{0,43} = 26. \quad (29)$$

Коэффициент теплоотдачи к жидкости, в трубном пространстве:

$$\alpha_1 = Nu \frac{\lambda}{d} = 26 \frac{0,0139}{0,021} = 17,2 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}. \quad (30)$$

Коэффициент теплоотдачи к жидкости, в межтрубном пространстве [23]:

$$\alpha_2 = 0,075 \left[ 1 + 10 \left( \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^{\frac{2}{3}} \right] \left( \frac{\lambda_2^2 \rho}{\mu_2 \sigma_2 T_{\text{кин}}} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{Q}{F_{op}} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (31)$$

где  $\alpha_2$  - коэффициент теплоотдачи к жидкости, Вт/м<sup>2</sup>·К;

$\rho$  - плотность пропана, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_n$  - плотность паров пропана, кг/м<sup>3</sup>;

$\lambda_2$  - теплопроводность пропана, Вт/м·К;

$\mu_2$  - вязкость пропана, Па·с;

$\sigma_2$  - поверхностное натяжение, Н/м;

$T_{\text{кин}}$  - температура кипения жидкого пропана, К;

$Q$  - количество теплоты, Вт.

Коэффициент теплоотдачи к жидкости, в межтрубном пространстве:

$$\alpha_2 = 0,075 \left[ 1 + 10 \left( \frac{582}{0,425} - 1 \right)^{\frac{2}{3}} \right] \left( \frac{0,126^2 \cdot 582}{0,209 \cdot 10^{-3} \cdot 15,3 \cdot 10^{-3} \cdot 230,9} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{7103,2}{0,57} \right)^{\frac{2}{3}} = 1010 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}.$$

Коэффициент теплопередачи [24]:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum r + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{17,2} + 9,09 \cdot 10^{-5} + 0,00017 + 0,000091 + \frac{1}{1010}} = 17 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}.$$

Требуемая поверхность теплообмена:

$$F = \frac{Q}{K\Delta t} = \frac{7103,2}{17 \cdot 62} = 6,7 \text{ м}^2.$$

Выбираем кожухотрубчатый теплообменник: поверхность теплообмена  $F = 7,5 \text{ м}^2$ ; длина трубы  $l = 2,0 \text{ м}$ ; диаметр кожуха  $D_{\text{кож}} = 273 \text{ мм}$ ; диаметр трубы  $d = 20 \times 2 \text{ мм}$ ; число труб  $n = 61$ ; число ходов  $z = 1$ ; площадь между трубами  $S_{\text{м.тр}} = 0,012 \text{ м}^2$  [22].

Расчет гидравлического сопротивления

Скорость жидкости в трубах:

$$\omega_{\text{тр}} = \frac{G_{\text{кат}}}{S_{\text{тр}} \rho_{\text{кат}}} = \frac{0,218}{0,012 \cdot 620} = 0,029 \text{ м/с}, \quad (33)$$

где  $S_{\text{тр}}$  – площадь сечения одного хода по трубам,  $\text{м}^2$ .

Коэффициент трения:

$$\lambda = 0,25 \left\{ \lg \left[ \frac{e}{3,7} + \left( \frac{6,81}{\text{Re}} \right)^{0,9} \right] \right\}^{-2}, \quad (34)$$

где  $e = \Delta / d$  - относительная шероховатость труб.

Коэффициент трения:

$$\lambda = 0,25 \left\{ \lg \left[ \frac{0,0002}{0,021 \cdot 3,7} + \left( \frac{6,81}{4541} \right)^{0,9} \right] \right\}^{-2} = 0,05.$$

Диаметр штуцеров в распределительной камере  $d_{\text{тр.шт}} = 0,150$  м.  
Скорость в штуцерах [24]:

$$\omega_{\text{мп.шт}} = \frac{4 \cdot 0,218}{3,14 \cdot 0,15^2 \cdot 620} = 0,02 \text{ м/с.}$$

Гидравлическое сопротивление трубного пространства:

$$\Delta p_{\text{мп}} = \frac{\lambda L z}{d} \cdot \frac{\omega_{\text{мп}}^2}{2} + [2,5(z-1) + 2z] \frac{\rho \omega_{\text{мп}}^2}{2} + 3 \frac{\rho \omega_{\text{мп.шт}}^2}{2}, \quad (35)$$

$$\Delta p_{\text{мп}} = \frac{0,05 \cdot 2 \cdot 1}{0,016} \cdot \frac{0,029^2 \cdot 620}{2} + [2,5(1-1) + 2] \frac{620 \cdot 0,029^2}{2} + 3 \frac{620 \cdot 0,02^2}{2} = 3,2 \text{ Па.}$$

Сделаем расчет теплообменника типа «труба в трубе».

Скорость катализаторного раствора в трубном пространстве [25]:

$$\omega_1 = \frac{4G_1}{\rho \pi d_1^2 m} = \frac{4 \cdot 0,218}{620 \cdot 3,14 \cdot 0,049^2 \cdot 1} = 0,19 \text{ м/с,}$$

где  $\omega_1$  – скорость катализаторного раствора, м/с;

$d_1$  – внутренний диаметр трубы, м;

$m$  – число секций.

Критерий Рейнольдса [23,24]:

$$\text{Re} = \frac{\omega_1 \cdot d_1}{\nu_1} = \frac{0,19 \cdot 0,049}{3,61 \cdot 10^{-7}} = 25789, \quad (36)$$

где  $\nu_1$  – кинематическая вязкость катализатора, м<sup>2</sup>/с.



Критерий Нуссельта:

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4} \left( \frac{Pr}{Pr_{cm}} \right)^{0,25} = 0,023 \cdot 25789^{0,8} \cdot 3,23^{0,4} \cdot 1 = 124,5.$$

Коэффициент теплоотдачи к жидкости, в трубном пространстве:

$$\alpha_1 = Nu \frac{\lambda}{d_1} = 124,5 \frac{0,113}{0,049} = 287 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}.$$

Коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum r + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{287} + 8,77 \cdot 10^{-5} + 0,00017 + 0,000091 + \frac{1}{1010}} = 208 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}.$$

Требуемая поверхность теплообмена:

$$F = \frac{Q}{K \Delta t} = \frac{7103,2}{208 \cdot 62} = 0,55 \text{ м}^2.$$

Выбираем теплообменник: поверхность теплообмена  $F = 0,81 \text{ м}^2$ ; длина трубы  $l = 4,5 \text{ м}$ ; диаметр теплообменных труб  $d_1 = 57 \times 4$ ; диаметр кожуха  $d_2 = 108 \times 4$ ; число параллельных потоков = 1; число труб в одном аппарате = 1 [26].

Общая длина тепловой трубы:

$$l_1 = \frac{F}{\pi d_{cp} m} = \frac{0,81}{3,14 \cdot 0,053 \cdot 1} = 4,9 \text{ м}.$$

Число звеньев:

$$Z = \frac{l_1}{l} = \frac{4,9}{4,5} = 1.$$

Расчет гидравлического сопротивления

Рассчитаем коэффициент трения по формуле 35:

$$\lambda = 0,25 \left\{ \lg \left[ \frac{0,0002}{0,049 \cdot 3,7} + \left( \frac{6,81}{25789} \right)^{0,9} \right] \right\}^{-2} = 0,033.$$

Сумма местных сопротивлений [27,28]:

$$\sum \xi = \xi_1 + 2\xi_2 + 4\xi_3 = 0,5 + 2 \cdot 1 + 4 \cdot 0,154 = 3,12, \quad (37)$$

где  $\xi_1$  - вход в трубу;

$\xi_2$  - выход из трубы;

$\xi_3$  - отвод круглого сечения.

Гидравлическое сопротивление трубного пространства [28,29]:

$$\Delta p = \left( \lambda \frac{lZ}{d_1} + \sum \xi \right) \frac{\rho_{кам} \omega_{кам}^2}{2} = \left( 0,033 \frac{4,5}{0,049} + 3,12 \right) \frac{620 \cdot 0,19^2}{2} = 68,8 \text{ Па.} \quad (38)$$

### Вывод конструкторской части

Рассчитав 2 вида теплообменников, приходим к выводу, что наиболее выгодным как с точки зрения экономии, так и технологических параметров более подходит тип «труба в трубе».

## 5 Аналитический контроль производства

Содержание компонентов в реакционной массе играют большую роль в расходе катализаторного раствора, а также на выход продукта, его молекулярную массу. Поэтому применяют аналитический контроль на всех этапах производства для того, чтобы как можно качественнее получить бутилкаучук с определенными свойствами. На производстве используют хроматографический метод, который определяет как содержание веществ в исследуемых пробах, так и примеси [30].

Для приготовления и осушки шихты используют следующие вещества, которые имеют следующие характеристики, в процентах [3]:

- изобутилен – не менее 99,9; бутадиены – не более 0,02; альфа-бутилен – не более 0,02; бета-бутилен – не более 0,05. Проводится раз в неделю.

- изопрен – не нормируется; карбонильные соединения – не более 0,0003; циклопентадиен – не более 0,0001. Проводится раз в неделю.

- изопентан – не менее 96,5; н-пентан – не более 2,0; сумма C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> – не более 2,0. Проводится раз в неделю.

- углеводородная шихта: изобутилен – 30-50; изопрен – 0,9-1,4; этилхлорид – 20-27; изопентан – остальное. Проводится 2 раза в сутки.

Протонированный комплекс ЭАСХ, в процентах:

- протонированный комплекс в АОС – 25-50; массовая доля ЭАСХ – 3-12. Проверяется каждая партия.

Полимеризат, в процентах:

- сухой остаток – не более 14,0. Проверяется 3 раза в сутки. Вязкость – не нормируется. Проверяется через 2 часа после работы реактора.

Крошка каучука, в процентах:

- неопределенность – 1,4-1,8. Проверяется раз в сутки. Вязкость по Муни БК-1675Н – 46-56. Проверяется каждый час.

## **6 Безопасность и экологичность производства**

Свойства, описанные дальше, характерны в применении этих веществ в производстве. Поэтому необходимо знать и понимать, как могут повлиять на человека и производство в целом [30].

Изобутилен: класс опасности – 4. Находится в газовой фазе. Плохо растворим в воде. Температура кипения составляет минус 7 °С, самовоспламенения – 465 °С, плавления – минус 140,35 °С [3,30].

Изопрен: класс опасности – 4. Жидкое состояние, в воде не растворим. Кипит при 34 °С, самоовоспламеняется при 400 °С.

Изопентан: класс опасности – 4. Жидкое состояние, практически не растворим в воде. Кипит при 27,9 °С, плавится при минус 160 °С, вспышка при минус 52 °С.

Этилхлорид: класс опасности – 4. Жидкость, плохо растворимо в воде. Кипит при 12 °С, самоовоспламеняется при 510 °С, вспышка при минус 50 °С.

Этилалюминийсесквилхлорид (ЭАСХ): класс опасности – 2. Жидкость, возможно воспламенение при воздействии воды к нему. Самовоспламеняется при минус 80 °С, вспышка при минус 20 °С [2,30].

Метанол: класс опасности – 3. Жидкость, растворим хорошо. Кипит при 65 °С, самоовоспламеняется при 440 °С, вспышка при 6 °С.

Выбросы в сточные воды играют важную роль в производстве. Поэтому необходимо придерживаться предельно-допустимых концентраций (ПДК).

Вода из ректификационных колонн: метанола не более 600 мг/л; нефтепродукты – не более 100 мг/л, железо общее – 2,0 мг/л [3].

## Заключение

В ходе работы была предложена оптимизация синтеза бутилкаучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук».

В теоретической части работы были рассмотрены способы получения бутилкаучука, физико-химические свойства процесса в растворе, механизм полимеризации и катализаторы, также произведен патентный поиск.

В технологической части была описана характеристика сырья и продуктов и дано описание технологической схемы.

В расчетной части был составлен материальный и тепловой балансы синтеза бутилкаучука.

Также представлены аналитический контроль процесса, безопасность и экологичность производства.

Графическая часть состоит из 6 плакатов: химизм процесса, технологическая схема синтеза бутилкаучука, модернизированная технологическая схема синтеза бутилкаучука, чертеж теплообменника «труба в трубе», таблица материального баланса, таблица теплового баланса.

По результатам конструктивного расчета был выбран тип теплообменника «труба в трубе», который является наиболее эффективным для данной оптимизации по сравнению с кожухотрубчатый теплообменником.

Выполненная в работе оптимизация технологической схемы процесса позволит сохранять высокую активность катализатора ПК ЭАСХ в тёплое время года.

Показатели технологические процесса полимеризации:

1. Температура процесса: от минус 70 °С до минус 50 °С.
2. Давление: (1-1,07) кгс/см<sup>2</sup>.
3. Состав шихты: изопрен – (1,2-1,8) %; изобутилен – (30-50) %; хлористый этил – (20-27) %; изопентан – (21,2-48,8) %. Расходная норма ПК

ЭАСХ – 0,4 кг/т. Содержание протонированных комплексов в ПК ЭАСХ – (15-35) %.

#### **Список используемой литературы и используемых источников**

1. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. (ред.) Большой справочник резинщика. Том 1. Каучуки и ингредиенты, М. : Техинформ, 2012. 744 с.
2. Эффективная практика глубокой переработки газового сырья в химическую продукцию на предприятиях ОАО «СИБУР Холдинг» и используемые технологические процессы / Под ред. Э.А. Майера. Томск : ИД ТГУ, 2014. 476 с.
3. Постоянный технологический регламент производства синтетического бутилкаучука ТР-БК-5,6,8-36-18, ООО «СИБУР Тольятти», г.Тольятти, 2018 г.
4. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука, Ленинград, Химия, 1987 г. 424 с., ил.
5. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology v.8, New York : John Wiley & Sons, Inc, 1994. 559 p.
6. Аверко-Антонович Л.А. и др. Химия и технология синтетического каучука, М.:Химия, КолосС, 2008. 357 с.
7. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химической технологии. Ч. 1. С.Пб. : АНО НПО «Профессионал», 2004. 848 с.

8. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины, 4-е изд., перераб. и доп. М. : Химия, 1978. 528 с.
9. Morton Maurice. Rubber technology. Springer-science+business media, B.V., 1999. 643 с.
10. Lide David R. (ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90 Edition. New York, 2009. 2760 p.
11. Способ получения бутилкаучука. Патент РФ №2259376, МПК C08F210/12, C08F6/24, C08J3/11 19.06.2012.
12. Способ получения высокомолекулярных полимеров изобутилена. Патент № 2298015, 27.04.2007.
13. Способ получения бутилкаучука. Патент РФ № 2659075, МПК C08F 210/12, 28.06.2018.
14. Process for preparation of butyl rubber using activated alkylaluminum halides. US6403747B2, 11.06.2002.
15. Бутилкаучук и способ получения бутилкаучука. Патент РФ № 2333224, МПК C08F 210/10, C08F 2/18, 10.09.2008.
16. Способ получения бутилкаучука. Патент №2355712, 20.05.2009.
17. Chandrasekaran V.C. Essential rubber formulary : formulas for practitioners, 2007. 206 с.
18. Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А., Тоцкий Е.Е. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. М. : Энергоатомиздат, 1990. 352 с.
19. Gokel G.W. Dean's handbook of organic chemistry. The McGraw-Hill Companies. 2004. 1043 p.
20. Огородников С.К. (ред.) Справочник нефтехимика. Том 1, Л : Химия, 1978. 496 с.
21. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие, Л. : Химия, 1982. 592 с.
22. Татевский В.М. (ред.). Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, М. : Гостоптехиздат, 1960. 412 с.

- 23.Поникаров И.И. и др. Расчеты машин и аппаратов химических производств и нефтегазопереработки, М. : Альфа-М, 2008. 720 с.
- 24.Сутягин В.М., Ляпков А.А. Основы проектирования и оборудование производства полимеров, Томск : Изд. ТПУ, 2005. 392 с.
- 25.Тимонин А.С. Машины и аппараты химических производств, Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2008. 872 с.
- 26.Тимонин А.С. Основы конструирования и расчета химико-технологического и природоохранного оборудования. Справочник. Том 2, 2-е изд., перераб. и доп. Калуга : Издательство Н. Бочкаревой, 2002. 1030 с.
- 27.Дытнерский Ю.И. (ред.). Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию, 2-е изд., перераб. и дополн. М.: Химия, 1991. 496 с.
- 28.Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии, Учебник для вузов - 10-е изд., М. : ООО ТИД «Альянс», 2004. 753 с.
- 29.Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии, Учебное пособие для вузов. Под ред. чл. корр. АН СССР П. Г. Романкова. 10-е изд., перераб. и доп. Л. : Химия, 1987. 576 с.
- 30.Moore J.H., Spencer N.D. Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry, Institute of Physics, 2001. 2814 Pages.