

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 процесса выделения готового продукта
технологического процесса получения бутылкаучука на предприятии ООО
«Тольяттикаучук»»

Студент

В.А. Попов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, В.С. Писарева

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

Тольятти 2020

ABSTRACT

Graduation bachelor's work is devoted to optimizing the process of isolating the finished product of the technological process for producing butyl rubber at the enterprise LLC Tolyattikauchuk. The production and production of synthetic rubber of the BK-1675N base brand and the development of the new BK-351 brand are described. The new brand BK-351 is planned to be produced on the old basis of the technological process, but with new characteristics and parameters.

The bachelor's work consists of an explanatory note on 73 pages, of which 2 figures, 20 tables, a list of used literature 19 Russian-speaking and 6 foreign, a graphic part is presented in the format whatman paper.

Bachelor's work examines industrial methods for producing butyl rubber at the enterprise LLC Tolyattikauchuk. The focus is on the process. Based on the technological process, a new brand of butyl rubber with the best characteristics has been developed, which will become a global competitor for other manufacturers of synthetic rubbers.

In total, the bachelor's work describes an improved process for obtaining the finished product, provides calculations, analytical control, and environmental safety.

Аннотация

Бакалаврская работа состоит из пояснительной записки на 73 страницах, из них 2 рисунка, 20 таблиц, списка используемой литературы 19 русскоязычных и 6 иностранных, представлена графическая часть в формате ватмана на 5 листах.

Ключевые слова: синтетический каучук, марка каучука, полимеризация, бутилкаучук, изобутилен, изопрופן.

Исследование направлено на изучения процесса получения новой марки бутилкаучука с улучшенными характеристиками.

Цель работы - «Оптимизация процесса получения новой марки бутилкаучука путем смешения НМФ и ВМФ фракций.

Оптимизация процесса выделения готового продукта технологического процесса получения бутилкаучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук» заключается в модернизации технологической схемы для стадии выделения готовой продукции – бутилкаучука. Предлагаемая разработка дает готовый продукт с наилучшими характеристиками для конкуренции на мировом рынке.

Бакалаврская работы написана в электронном виде с помощью программного обеспечения Word 2019, представлена на дисковой платформе.

Вся графическая часть выполнялась с помощью инженерно-технических программ в том числе КОМПАС-3D и в своем составе имеет: общую технологическую схему процесса, базовую технологическую схема стадии выделения готовой продукции, предлагаемую технологическую схема стадии выделения бутилкаучука, материальный баланс.

Оглавление

Аннотация	5
Введение.....	6
Глава 1 Литературный обзор.....	7
1.1 Общие сведения о бутилкаучуке	7
1.2 Методы получения синтетического каучука.....	9
1.2.1 Суспензионный метод	9
1.2.2 Растворный метод	10
1.3 Физико-химические основы процесса	11
1.3.1 Механизм сополимеризации	11
1.3.2 Особенности реакции сополимеризации в растворе.....	15
1.3.3 Катализаторы синтеза БК.....	19
1.4 Патентный поиск.....	20
1.4.1 Технические решения, обеспечивающие улучшение качества производства бутилкаучука	23
Глава 2 Технологическая часть.....	25
2.1 Характеристика сырья и готовой продукции	25
2.1.1 Сырье.....	25
2.1.2 Целевой продукт-бутилкаучук	29
2.2 Технологический процесс производства бутилкаучука.....	31
2.3 Предлагаемый технологический процесс на стадии выделения бутилкаучука для получения новой марки БК.....	35
2.3.1 Сравнение технологических параметров базового и оптимизированного процесса	39
2.3.2 Сравнение характеристик марок бутилкаучука.....	41
Глава 3 Расчетная часть	43
3.1 Материальный баланс.....	43
3.2 Энергетический баланс.....	46
Продолжение таблицы 17.....	Ошибка! Закладка не определена.

3.3 Конструкционный расчет основного аппарата	51
Глава 4 Аналитический контроль производства.....	54
Глава 5 Безопасность производства	56
5.1 Выбросы и отходы производства	64
Заключение	67
Список используемой литературы	68

Введение

Производство синтетического каучука в настоящее время играет важную роль в поставке новой продукции, которая применяется и затрагивает большую границы потребительского рынка.

С каждым годом производство и потребление синтетических каучуков растет, например, за 2017 год мировой объем составил около 15 млн.т. В России в 2017 г. было произведено 1350 кг, что составляет 7% от общего объема.

Большая часть полученной продукции каучука в России поставляется за границу. Количество каучука, который поставлялся за границу в начале двадцатых годов был равен больше половины от производства полного объема продукта. Основная часть экспортной продукции представляют бутиловые и изопреновые каучуки.

Основные покупатели российского синтетического каучука – это страны стран СНГ, Китай. Доля России на китайском рынке каучуков составляет 46%.

Самый большой процент реализации каучука приходится на рынки, которые находятся внутри страны.

Синтетический каучук из изобутилена является важным продуктом в промышленной химии. Химическое производство ежегодно стремительно увеличивает количество выпускаемого каучука. Большое количество компонентов каучука, а именно изобутилен и изопрен применяется в изготовлении полимеров для производства автомобильных шин, и резины. В России чаще всего используется при изготовлении шин для автомобильной промышленности зарекомендованная марка каучука БК-1675Н Данная марка проявляет отличительные качества, а именно: показатель непердельности, который составляет 2%. За рубежом аналогичному продукту составляют конкуренцию такие марки как полибутил (Канада), эксбутил – 270 и

инджейбутил – 6000NS (США), эсбутил – 270 (Англия). Все аналогичные марки зарубежного каучука при сравнении с Российским продуктом обладают меньшей вязкостью и маленьким значением молекулярной массы.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Общие сведения о бутилкаучуке

Бутилкаучук, синтетический каучук, является сополимером изобутилена и изопрена т. е. называют изобутилен-изопреновым каучуком. Он основан на гомополимере изобутилена, который представляет собой полиизобутилен (C₄H₈) n. Бутилкаучук впервые был произведен Уильямом Спарксом и Робертом Томасом в 1937 году в Standard Oil Company (Нью-Джерси).

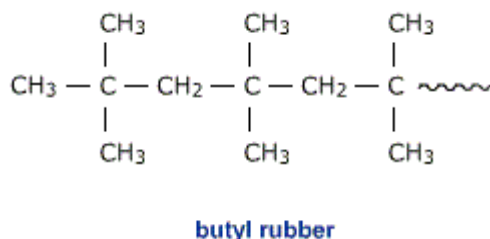


Рисунок 1 – Бутилкаучук

Получение синтетического каучука, включает полимеризацию диенов, таких как изопрен и бутадиен. Диены представляют собой углеводородные молекулы, содержащие две углерод-углеродные двойные связи. Изопрен обеспечивает дополнительную двойную связь, которая необходима для поперечной сшивки.

Изобутилен (C(CH₃)₂=CH₂) представляет собой углеводород и является разветвленным алкеном с четырьмя атомами углерода, он не имеет запаха и вкуса. Его получают из потоков нефтепереработки в присутствии серной кислоты. Кроме того изобутилен и изопрен получают термическим крекингом природного газа или более легкой фракции сырой нефти.

Изобутилен - это газ, а изопрен - летучая жидкость при нормальной температуре. Бутилкаучук получают полимеризацией 98% изобутилена с 2% изопрена. Реакция проходит в растворе с низкой концентрацией изопрена. Изобутилен охлаждают до очень низкой температуры и разбавляют метилхлоридом. Реакция инициируется при добавлении низкой концентрации изопрена в присутствии хлорида алюминия и в результате соединения сополимеризуются [1]. При сополимеризации единичные молекулы соединяются вместе, образуя огромные, множественные молекулы. Полимерные повторяющиеся звенья имеют следующие структуры:

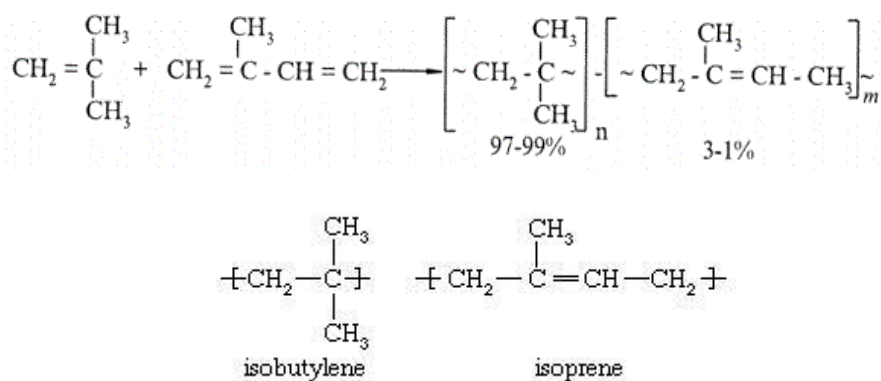


Рисунок 2 - Реакция образования бутилкаучука.

Численные показатели молекулярной массы (M_n) бутилкаучука, который пользуется спросом в промышленности равны 35000 до 80000. Синтетические каучуки которые имеют значения молекулярной массы менее 35000, проявляют неудовлетворительные свойства, именно, хрупкость и повышенную слипаемость. Эти свойства мешают получению целевого продукта – бутилкаучука при непрерывном синтезе. Бутилкаучук – синтетический каучук который имеет наименьшие показатели газовой проницаемости, обладает большой устойчивостью и плохо проводит электрический ток. По этим показателям бутилкаучук уступает лишь пропиленовому каучуку и полисульфидному каучуку в связи более плотной

укомплектованности макромолекул. Популярность синтетических каучуков, которые производятся в России зависят от показателя молекулярной массы и ненасыщенности. Для продажи промышленная марка бутилкаучука имеет свою аббревиатуру. Она расшифровывается следующим образом, самые первые цифровые значения обозначают среднее значение изопреновых звеньев, входящих в состав полимерного продукта (единица измерения – мольные доли), последующие цифровые значения дают характеристику по вязкости БК. Преимущественно применяют бутилкаучук в шинной промышленности. Благодаря своим характеристическим свойствам он превосходит натуральный каучук. Кроме шинной промышленности БК находит свое применения в различных производствах агрегатов, промышленных оборудованях.

БК может быть использован в качестве защитного покрытия аппаратуры, используемой в химических процессах, т.к. его вулканизаты обладают повышенной химической стойкостью к действию различных агрессивных сред. Однако данное применение БК ограничивается температурным режимом течения процесса. Температура в аппарате не должны превышать 400 К.

Также БК может быть использован в производстве кабелей высокого и низкого напряжений, герметиков и др., т.е. в тех процессах, где требуется применение ВМС (высокомолекулярных соединений) [4].

1.2 Методы получения синтетического каучука

1.2.1 Суспензионный метод

Суспензионный метод осуществляется в среде хлористого метила в присутствии хлористого алюминия. Суспензионный процесс, реализуемый во многих странах мира, характеризуется высокой конверсией мономеров (70-

85%) при сравнительно небольшой концентрации мономеров в шихте (изобутилен - 15-35% масс., изопрен - 1,55-3,15% к массе изобутилена) и температуре полимеризации минус 90 - минус 100⁰С. Так как образующийся бутилкаучук нерастворим в среде хлористого метила и процесс протекает в суспензии, поэтому вязкость реакционной массы в реакторе невысока и возможно повышение сухого остатка до 30% масс. К недостаткам суспензионного процесса, помимо больших энергозатрат на обеспечение низких температур полимеризации, относится сравнительно низкая продолжительность пробега реакторов между чистками от отложений полимера.

1.2.2 Растворный метод

Растворный метод проходит в среде изопентана и хлористого этила в присутствии аквакомплексов этилалюминийсесквихлорида. Растворный процесс характеризуется пониженной конверсией мономеров при их высокой концентрации в шихте. Достоинством растворного процесса является более высокая температура полимеризации (минус 52 – минус 70⁰С), а недостатком - высокая вязкость полимеризата, в результате чего повышение сухого остатка более 15% масс. является проблематичным. Растворная технология получения бутилкаучука характеризуется рядом достоинств по отношению суспензионным:

- 1) не используется хлористый метил ввиду его токсичности и летучести;
- 2) температура процесса в среднем на 30⁰С выше;
- 3) т.к. в процессе полимеризации образуется меньше налипаний на стенки реакционно аппарата, его очистка требуется реже (в среднем время межостановочной работы аппарата увеличивается в 10 раз);
- 4) очистка готовой продукции процесса от следов катализатора протекает по облегченной схеме;
- 5) эффективный теплообмен процесса;
- 6) возможность регулировки молекулярной массы полимера путем

корректировки температуры процесса;

7) возможность изменения марки получаемого полимера в процессе полимеризации (без остановки);

8) возможность доочистки шихты раствором катализатора;

9) возможность использования возвратных газов в производственном цикле;

10) коррозионно-нейтральная реакционная среда.

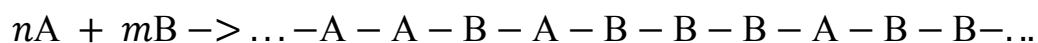
На предприятии «Тольяттикаучук» реализован способ получения растворного бутилкаучука, основанный на сополимеризации изобутилена и изопрена в среде хлористого этила и изопентана под действием протонированных комплексов этилалюминийсесквихлорида с применением водной дегазации для удаления растворителя и незаполимеризовавшихся мономеров.

1.3 Физико-химические основы процесса

1.3.1 Механизм сополимеризации

Процесс сополимеризации осуществляется в результате взаимодействия двух (и более) мономеров. В результате такого цепного процесса образуются длинные цепочки сополимеров, представляющих собой объединенные звенья мономеров.

В случае сополимеризации цепочка полимера содержит в себе звенья различных мономеров. В общем виде процесс сополимеризации можно представить следующим образом:

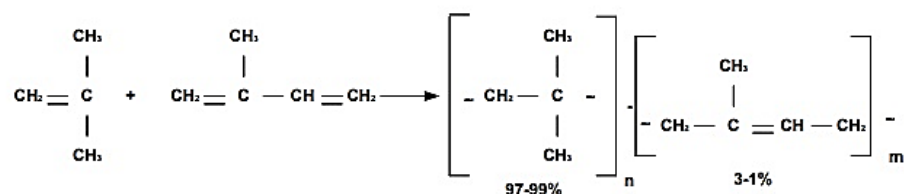


Строение сополимера, а, следовательно, и его свойства будут зависеть от природы мономеров и их соотношения в реакционной смеси. Однако строение сополимера не характеризуется однородностью (закономерной последовательностью) расположения звеньев в цепи.

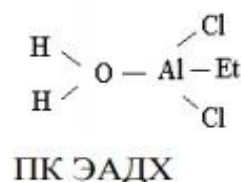
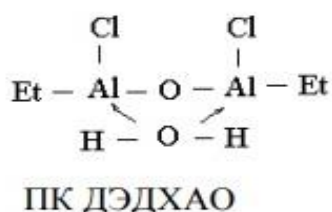
Рассмотрим подробнее химизм и кинетику синтеза бутилкаучука растворным методом.

Бутилкаучук (БК) образуется в результате процесса сополимеризации, мономерами которого являются изобутилен и изопрен. Процесс синтеза БК осуществляется при низких температурах (208 ± 5) К в растворе изопентана и хлористого этила. В процессе используется каталитическая система на основе протонированных комплексов этилалюминийсесквихлорида (ПК ЭАСХ) [7].

Основная реакция получения БК:



ЭАСХ представляет собой смесь диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) и этилалюминийдихлорида (ЭАДХ). В катализатор ПК ЭАСХ входят активные в процессе полимеризации протонированные комплексы диэтилдихлоралюмоксана (ПК ДЭДХАО) и этилалюминийдихлорида (ПК ЭАДХ).

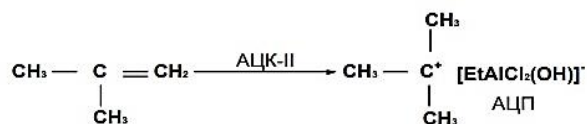
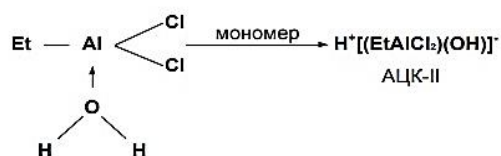
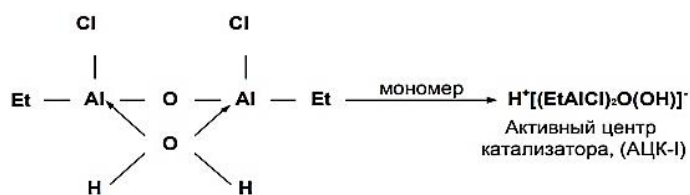


Химическая схема синтеза БК включает в себя стадии:

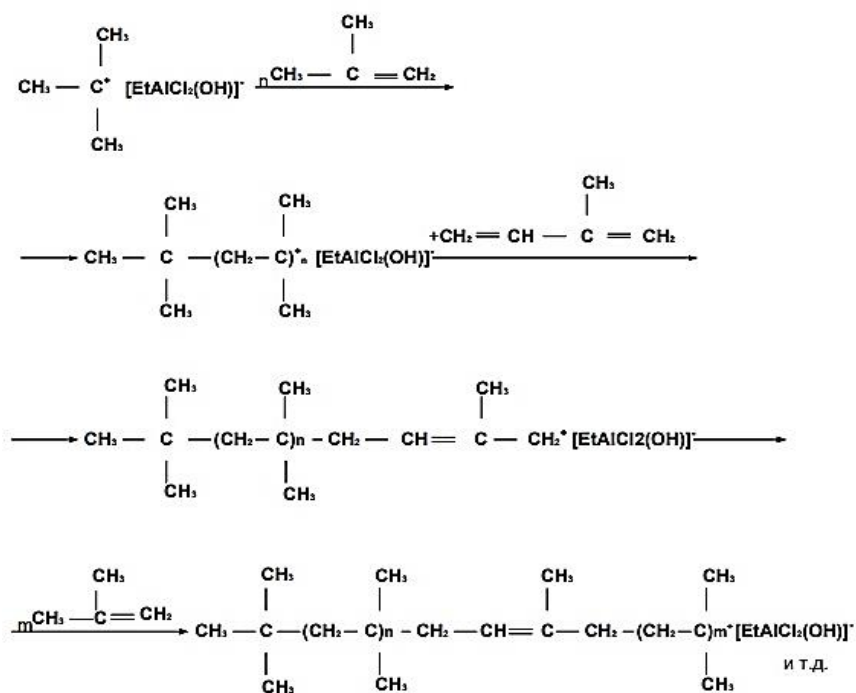
- 1) инициирования;
- 2) роста цепи;
- 3) побочные реакции (передача цепи, обрыв цепи);
- 4) деструкции макроцепи бутилкаучука (промывка полимеризаторов катализаторным раствором ПК ЭАСХ).

1. Инициирование: Протонированные комплексы ПК ДЭДХАО и ПК ЭАДХ образуют активные центры катализатора АЦК-1 и АЦК-2. Хлористый этил, присутствующий в шихте, может образовывать со свободным ЭАДХ

активный комплекс АЦК-3. При присоединении АЦК-1 и АЦК-2 к мономеру образуются ионные пары – активные центры полимеризации (АЦП) [8].

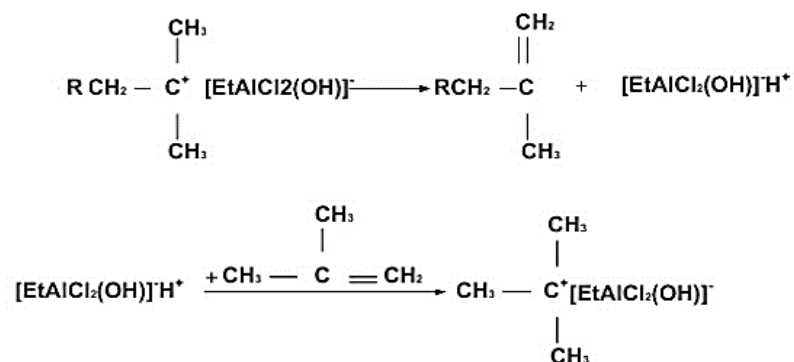


2. Рост цепи:

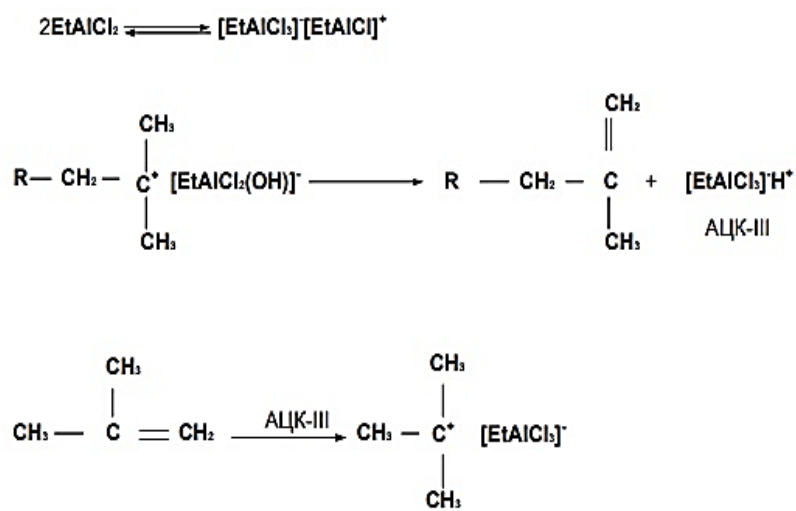


3. Побочные реакции:

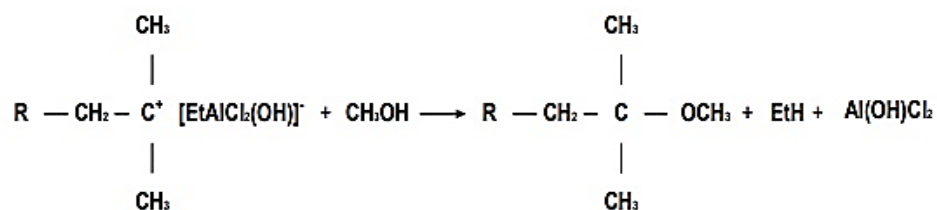
- Прямая передача цепи:



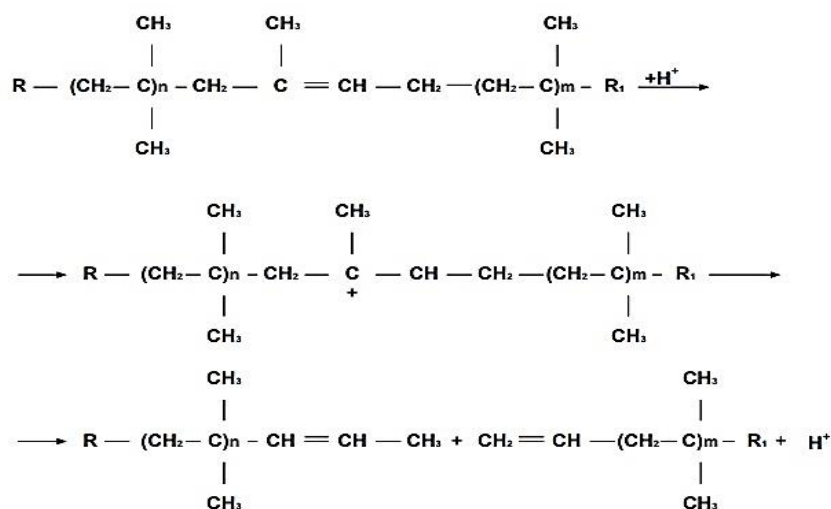
- Косвенная передача цепи на ЭАДХ:



- Обрыв цепи:



- Деструкция бутилкаучука (промывка полимеризаторов каталитическим раствором ПК ЭАСХ):



1.3.2 Особенности реакции сополимеризации в растворе

Процесс сополимеризации с получением БК протекает с выделением большого количества теплоты. Тепловой эффект процесса составляет 54,6 кДж/моль.

Процесс взаимодействия изобутилена с изопреном характеризуется возрастанием концентрации последнего в реакционной смеси в течение времени. Эта особенность связана с разностью констант сополимеризации исходных мономеров (для изобутилена данная константа в 5,6 раз больше) [9].

Рост концентрации изопрена в реакционной смеси приводит к насыщению целевого сополимера. Однако, молекулярная масса готового продукта снижается за счет протекания реакций обрыва цепи с участием изопрена.

Оптимальная молекулярная масса БК достигается при температуре процесса, не превышающей 96 градусов Цельсия ниже нуля.

Для растворной технологии получения БК характерна следующая закономерность: при снижении температуры процесса и увеличения концентрации исходных мономеров увеличивается степень полимеризации. Количество протекающих реакций передачи цепи через мономер незначительно. Степень конверсии исходных мономеров не влияет на неопределенность БК.

Согласно данным исследования структуры образующегося БК

расположение звеньев в полимере соответствует:

около 99% - 1,4-транс «голова-хвост»;

около 1% - 1,2- и 3,4.

Особенностью структуры БК является расположение изопреновых звеньев: звенья изопрена располагаются между звеньями изобутилена и друг с другом не контактируют. При этом чередование звеньев хаотично. Каучук обладает улучшенными пластичными и эластичными свойствами, длительно сохраняют свою форму,

За прошедшие годы с момента пуска производства бутилкаучука силами ЦЗЛ предприятия проведено множество исследований по улучшению технологичности процесса и качества полимера [10]. Было показано, что при проведении полимеризации в присутствии хлористого этила и использовании низкопротонированного катализатора меняется соотношение скоростей роста, передачи, обрыва цепи и констант сополимеризации. Скорость протекания реакции роста и обрыва цепи зависит напрямую от полярности среды.

Механизм действия полярных добавок сводится к изменению реакционной способности активных центров за счет их специфической сольватации. На рисунке 1.3.1 представлены зависимости скорости реакции и средней молекулярной массы каучука от концентрации хлористого этила в реакционной смеси. Как видно из представленных данных, при увеличении концентрации хлористого этила в шихте скорость полимеризации проходит через максимум.

Это может быть объяснено следующим образом:

1) Повышение содержания хлорэтила в реакционной массе смещает полимеризационные центры в сторону более активных за счет повышения полярности;

2) Взаимодействие свободных ионов с растворителем (более полярным) является причиной снижения их реакционной способности как активных центров, что нейтрализует эффект, связанный с увеличением степени

диссоциации ионной пары [14].

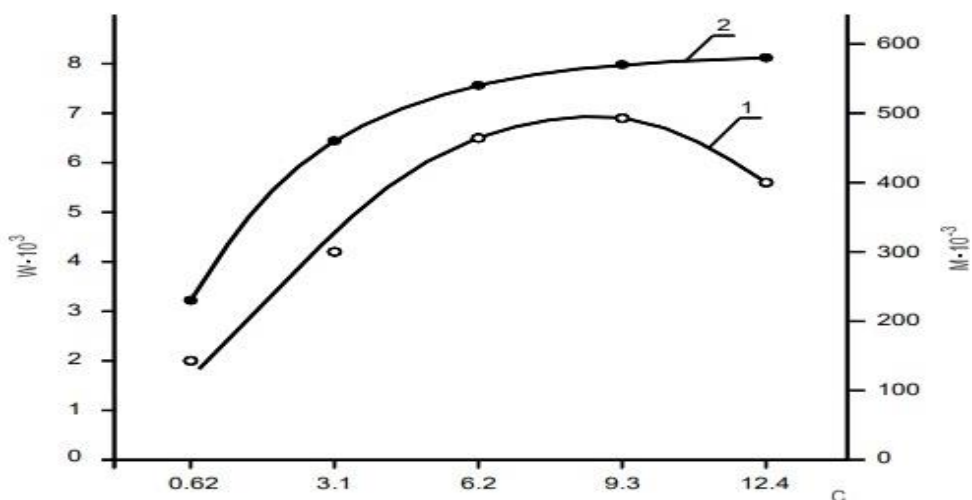


Рисунок 3 - Зависимости скорости реакции сополимеризации изобутилена с изопреном (1) и средневязкостной молекулярной массы бутилкаучука (2) от концентрации хлористого этила в шихте

Средняя молекулярная масса каучука с увеличением содержания хлористого этила в шихте возрастает. С повышением содержания изопрена в шихте независимо от концентрации хлористого этила в шихте конверсия мономеров и молекулярная масса полимера снижаются, так как изопрен, кроме реакции роста цепи, участвует в реакциях обрыва и передачи цепи. Увеличение полярности среды при сополимеризации изобутилена с изопреном позволяет получать бутилкаучук с требуемой молекулярной массой при более высокой температуре реакции за счёт снижения активности изопрена в реакциях обрыва и передачи цепи. Концентрация хлористого этила в реакционной смеси в интервале 20-30% об. является оптимальным для этого процесса [11]. Внедрение в производство низкопротонированного катализатора (с содержанием протонированных комплексов менее 50%) привело к исключению гелеобразования, повышению температуры полимеризации на 200 К, увеличению сухого остатка полимеризата, пробегу полимеризаторов без катализаторных промывок с 200 до 4000 часов и уменьшению расхода сырья. Введение в шихту значительных количеств

хлористого этила повысило полярность среды, снизило эффективную вязкость реакционной смеси, увеличило выход каучука и его молекулярную массу, повысило однородность каучука, а также позволило увеличить суточную выработку бутилкаучука с момента пуска практически в 2 раза.

Основные факторы, влияющие на качество продукции и производительность. Показатели полимера зависят от состава шихты и условий проведения реакции полимеризации. При ведении процесса полимеризации имеет место ряд закономерностей и зависимостей, определяющих результат.

Основными факторами, оказывающими наибольшее влияние на качество продукции и производительность, являются:

- содержание изопрена в составе шихты;
- температура реакции полимеризации;
- оптимальный состав шихты.

Повышение содержания изопрена в шихте приводит к необходимости понижения температуры реакции (уменьшением подачи катализатора на процесс) во избежание снижения показателя «вязкость по Муни» и потере производительности. И наоборот, при понижении содержания изопрена в шихте, для получения стабильного показателя «вязкость по Муни», следует повышать температуру реакции (увеличением подачи катализатора на процесс), как следствие, повышается величина сухого остатка и увеличивается производительность. При этом необходимо контролировать показатель «ненасыщенность в полимере» в его регламентных значениях [12; 13]. Этот показатель обеспечивается главным образом условиями проведения реакции, соотношением реагентов, применяемым катализатором и регулируется вязкость полимеризата.

Эмпирически выведены следующие зависимости:

- увеличение содержания изопрена в шихте на 0,1% мас. при стабильной температуре реакции приводит к снижению показателя «вязкость по Муни» на 4- 5 ед;

- увеличение температуры реакции при стабильном составе шихты на 1 °С приводит к снижению показателя «вязкость по Муни» на 1,5 ед.

Состав шихты по изобутилену и хлорэтилу является оптимальным при значениях их концентраций: 42-43% для изобутилена и 24-25% для хлорэтила.

Определяющим для нормального течения реакции полимеризации является также минимальное содержание (в пределах регламентных значений) в реакционной зоне микропримесей, оказывающих негативное воздействие на процесс.

1.3.3 Катализаторы синтеза БК

Сополимеризация протекающая по катионному типу, катализируется соединениями, которые являются акцепторами электронов, такими веществами являются кислоты Льюиса:

- 1) Протонные кислоты: серная, фосфорная, хлорная, соляная кислоты;
- 2) Апротонные кислоты приходятся на реагенты Фриделя - Крафтса, общая формула соединения - MeX_n (Me – металл, как правило, 2-3 группы периодической системы, X - галоген), в частности фторид бора 3, хлорид алюминия 3, хлорид цинка 2 и др;
- 3) Алкилгалагениды металлов (металлы 2-3 группы);
- 4) Соли стабильных ионов карбония.

Процесс полимеризации может быть катализирован оксидами и солями некоторых металлов (алюминия, никеля, магния и др).

Современные каталитические системы разрабатываются на основе вышеописанных компонентов путем их комбинации. Таким образом подбираются требуемые качества каталитической системы (активность и селективность) [15].

Для инициирования катионной сополимеризации апротонными кислотами, используют малые количества сокатализатора – ионногенного

вещества – например, воду, галогенводородные кислоты, спирты, алкиленоксиды, α, β – галогенэфиры и т.п.

Наиболее интересны относительно новые комплексные катализаторы на основе $RnAlHa_{3-n}$ ($n = 1, 2$). Моно- и диалкилалюминийгалогениды, образующие катионные системы в сочетании с водой и спиртом, которые не инициируют полимеризацию в особо чистых условиях или проявляют низкую активность.

Для получения полимеров и сополимеров изобутилена самых высоких молекулярных масс могут использоваться металлсодержащие катализаторы. Включающие инициатор и активатор на основе, образующие вместе реакционноспособный катион и некоординирующий анион [16].

1.4 Патентный поиск

Выполнен патентный поиск что бы оценить возможность оптимизации процесса. Выделены основные запатентованные работы связанные с данной темой. Поиск происходил по международной патентной классификации C-08 F-210/12, C08F-10/10, C08F-4/629. Все данные занесены в таблицы, расположенные ниже.

Таблица 1 - Список изобретений, имеющих отношение к исследуемой теме.

Номер патента	Название	Правообладатель	Источник
1	2	3	4
Патент № 2298015 Заявлен 24.01.2002	«Способ получения высокомолекулярных полимеров изобутилена» [9].	Ленксесс Инк.(СА)	Интернет

Продолжение таблицы 1

Патент № 2259376 Заявлен 29.04.2004	«Способ получения бутилкаучука» [10].	ООО«Гольяттикаучук»	Интернет
Патент № 2270839 Заявлен 13.09.2004	«Способ получения бутилкаучука» [11].	Щербань Г.Т.	Интернет
Патент № 2527964 Заявлен 10.09.2014	«Способ управления процессом сушки бутилкаучука» [12].	Федеральное государственное унитарное предприятие "Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева" (RU)	Интернет

Сравнительная характеристика наиболее близких технологических решений представлена в таблице 2.

Таблица 2 - Сравнительная характеристика патентных данных.

Номер патента	Название	Цель	Сущность
1	2	3	4
№2270839	«Способ получения бутилкаучука» [11].	«Повышение производительности, снижение сырьевых и энергетических затрат, улучшение качества бутилкаучука» [11].	«В предлагаемом способе получения БК сополимеризацию изобутилена с изопреном проводят в присутствии катализатора в среде разбавителя – хлорорганического соединения, выбранного из группы, включающей хлорметан, дихлорметан, хлорэтан, 1,2-дихлорэтан, и углеводородного растворителя. Используют в качестве углеводородного растворителя насыщенные углеводороды C ₅ – изопентан, пентан, неопентан или их смеси, хлорорганическое соединение вводят в количестве 20-50% от массы углеводородной шихты. Массовое соотношение хлорорганического соединения к изобутилену выдерживают в пределах от 0,6:1,0 до 1,8:1,0 и изопрен подают на шихтование в количестве 2,5-3,5% от массы изобутилена [11].

Продолжение таблицы 2

№2259376	«Способ получения бутилкаучука» [10].	«Увеличение выработки бутилкаучука в единицу времени» [10].	«Предполагается получение БК сополимеризацией изобутилена с изопреном в органическом растворителе под действием катализатора – протонированного водой этилалюминийсесквихлорида, имеющем суммарное содержание протонированных комплексов в пределах 5-45% при отношении протонированного комплекса на основе этилалюминийдихлорида (ПК ЭАДХ) к протонированному комплексу на основе диэтилалюминийхлорида (ПК ДЭАХ) от 0,01:1 до 0,5:1. В качестве органического растворителя предлагается использовать смесь хлорэтана и изопентана, взятых в таком соотношении, что содержание хлорэтана в шихте составляет от 25,5-40 мас. %» [10].
----------	---------------------------------------	---	--

1.4.1 Технические решения, обеспечивающие улучшение качества производства бутилкаучука

Патентный поиск по новым технологиям и оборудованию производства бутилкаучука показал основные методы оптимизации процесса: достижение минимальных затрат энергии и поступающего сырья, улучшения качества и достижение большего объема производства целевого продукта.

На основе изученной патентной литературы предлагается оптимизировать технологический процесс на стадии полимеризации бутилкаучука, изменением дозировок и технических параметров проведения синтеза на данной стадии получения продукта. Такой подход даст новый целевой продукт с наилучшими характеристиками и свойствами, способный конкурировать с мировыми лидерами в области химической

промышленности.

В связи с этим предлагаю проводить технологический процесс со следующими параметрами:

Таблица 3 – Параметры технологического процесса.

Параметры процесса полимеризации БК										
Полимеризатор Л-52/1,2,3,5,6,9										
Расход шихты при синтезе ВМФ, т/ч	Температура полимеризации		Температура в реакторе °С	Нагрузка по шихте при синтезе НМФ, т/ч	Температура полимеризации и при получении НМФ с Мг=110 кг/моль			Температура полимеризации при получении НМФ Мг=80 кг/моль		
65 т/ч	Минус 60 - минус 65 °С		Минус 72 °С	5 т/ч	Минус 30 - минус 32 °С			Минус 25 – минус 27 °С		
Параметры процесса выделения БК										
Расход полимеризата от Н-79, т/ч	ПН-53а		Расход пара на систему дегазации, т/ч	Л-53			Л-55			
	Расход циркуляционной воды, т/ч	Расход пара, т/ч		Температура пульпы, °С	Давление, кгс/см ²	Ток ная нагрузка, А	Температура пульпы, °С	Давление, кгс/см ²	Ток ная нагрузка, А	
29,5 т/ч	68,0 т/ч	2,3 т/ч	6,3 т/ч	95 °С	0,68 кгс/см ²	48,8А	95,2 °С	0,26 кгс/см ²	63,3 А	

Проведение синтеза в таких условиях позволяет увеличить выработку и характеристику БК.

Глава 2 Технологическая часть

2.1 Характеристика сырья и готовой продукции

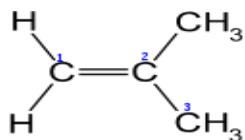
2.1.1 Сырье

Свойства применяемого сырья

Изобутилен – ненасыщенный углеводород, изомер бутилена. Бесцветный горючий, взрывоопасный газ. Растворимость изобутилена в воде незначительная. Содержится в газах крекинга нефти.

Эмпирическая формула - C_4H_8

Структурная формула -



Молярная масса, г/моль – 56,11

Температура кипения, минус °С – 6,896

Плотность газа, кг/м³ - 1,933

Плотность жидкой фазы, кг/м³ - 629 Класс опасности - 4

ПДКм.р., мг/м³ - 100

Изобутилен на предприятие поступает с содержанием основного вещества не менее 99,9 % мас. В компонентный состав изобутилена входят следующие углеводороды:

Таблица 4 – Требования, предъявляемые к изобутилену.

Компонент	Значение	Ед. изм.
бутен-1	не более 0,02	% мас.
бутен-2-цис (транс)	не более 0,05	% мас.
бутадиен-1,3	не более 0,02	% мас.
углеводороды C ₅	не более 0,01	% мас.
изопрен	-	% мас.

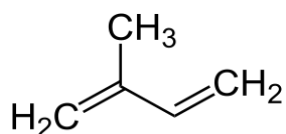
Продолжение таблицы 4

влага	не более 0,002	% мас.
спирты	не более 0,001	% мас.
карбонильные соединения	не более 0,0002	% мас.
ацетиленовые соединения	Отс	% мас.

Изопрен, или 2-метил-1,3-бутадиен, является органическим соединением с формулой $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$. В чистом виде это бесцветная летучая жидкость. Изопрен является ненасыщенным углеводородом. Изопрен растворим во многих органических растворителях, но плохо растворим в воде. При полимеризации образует изопреновые каучуки и гуттаперчи.

Эмпирическая формула - C_5H_8

Структурная формула - $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2$



Молярная масса, г/моль – 68,119

Температура кипения, °С – 34,07

Плотность газа, кг/м³ - 2,4

Плотность жидкой фазы, кг/м³ - 681

Класс опасности – 4. ПДКм.р., мг/м³ - 40.

Таблица 5 – Требования, предъявляемые к изопрену.

Компонент	Значение	Ед. изм.
изопрен	не менее 99,0	% мас.
сумма бутенов и пентенов	не более 1,0	% мас.
циклопентадиен	не более 0,0001	% мас.
альфа-ацетиленовые углеводороды	не более 0,0002	% мас.
карбонильные соединения	не более 0,0003	% мас.
сернистые соединения	не более 0,0002	% мас.

метилаль	не более 0,0008	% мас.
метил-трет-бутиловый эфир	не более 0,0001	% мас.
влага	отс	% мас.
перекисные соединения	не более 0,0005	% мас.

Изопентан – бесцветная прозрачная, легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом. В воде практически не растворим.

Эмпирическая формула - C_5H_{12}

Структурная формула - $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$

Плотность газа, кг/м³ – 2,5 Плотность жидкой фазы, кг/м³ - 620

Класс опасности – 4

ПДКм.р., мг/м³ – 300

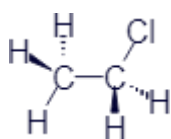
Таблица 6 – Требования, предъявляемые к изопентану

Компонент	Значение	Ед. изм.
сумма углеводородов C_2-C_4	не более 2,0	% мас.
изопентан	не менее 96,5	% мас.
н- пентан	не более 2,0	% мас.
«тяжелый» остаток	не более отс	% мас.
циклопентадиен	не более 0,0001	% мас.
альфа-ацетиленовые углеводороды	не более 0,00025	% мас.
карбонильные соединения	не более 0,0003	% мас.
бромное число, г брома/100 г	не более 0,05	% мас.
влага	не более 0,008	% мас.

Этилхлорид является универсальным органическим соединением, используемым в различных областях. Это легковоспламеняющийся растворитель с низкой токсичностью, имеющий ряд преимуществ по сравнению с другими растворителями.

Эмпирическая формула - C_2H_5Cl

Структурная формула -



Молярная масса, г/моль – 64,52

Температура кипения, °С – 12,2

Плотность газа, кг/м³ - 2,21

Плотность жидкой фазы, кг/м³ – 919-923

Класс опасности - 4

ПДКм.р. мг/м³ – 50

Таблица 7 – Требования, предъявляемые к хлористому этилу

Компонент	Значение	Ед. изм.
хлористый этил, не менее	не менее 99,3	% мас.
хлористый винил, не более	не более 0,001	% мас.
нелетучий остаток, не более	не более 0,001	% мас.
вода, не более	не более 0,003	% мас.
кислота в пересчете на соляную кислоту (HCl), не более	не более 0,0005	% мас.

Для производства бутилкаучука качество сырьевых продуктов, используемых в технологическом процессе, а именно, изобутилена, изопрена, изопентана, хлористого этила, (качество изопентана, хлорэтила, нефраса также важно для производства ПК ЭАСХ) имеет ключевое значение в связи с высокой восприимчивостью реакции полимеризации бутилкаучука в растворе к наличию в реакционной среде микропримесей, оказывающих негативное воздействие.

Превышение предельно допустимых значений концентраций веществ, в основном кислородсодержащих, из рядов эфиров, кетонов, альдегидов, спиртов, а также бензольных соединений, хлорпроизводных алканов, различных непредельных соединений, димеров изопрена и изобутилена приводит к следующим нарушениям технологического процесса:

- понижению температуры реакции полимеризации и потере производительности;
- нестабильности реакции полимеризации, что выражается в неустойчивости температурных режимов реакции полимеризации в реакторах и необходимости ручного регулирования процесса;
- колебаниям температуры, достигающим 4°С от режимных значений, что приводит к нарушениям вязкости по Муни, одного из

важнейших показателей качества продукции, потере стабильности процесса, снижению производительности.

2.1.2 Целевой продукт-бутилкаучук

Бутилкаучук, также называемый изобутилен-изопреновый каучук, синтетический каучук, полученный сополимеризацией изобутилена с небольшими количествами изопрена. Бутилкаучук, который ценится за свою химическую инертность, непроницаемость для газов и стойкость к атмосферным воздействиям, используется во внутренней обшивке автомобильных шин и в других специальных применениях.

Применяется в производстве автомобильных камер, диафрагм форматоров- вулканизаторов, резинотехнических изделий, изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, а также для изделий медицинского и фармацевтического назначения:

- 1) корпус шлем-маски противогаза;
- 2) резиновые катетеры для переливания крови и лекарственных препаратов;
- 3) укупорочные материалы для лекарственных препаратов (резиновые пробки);
- 4) изделия по уходу за больными (грелки, судна);
- 5) герметизирующие прокладки для оборудования медицинского назначения и уплотнительных элементов оборудования, применяемого в фармацевтической промышленности.

Эмпирическая формула бутилкаучука $(C_4H_8)_m (C_5H_8)_n$

Структурная формула-

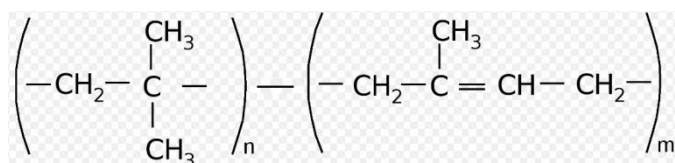


Таблица 8 – Характеристики основных марок БК

Наименование показателя	Норма по маркам	
	БК-1675М	БК-1675Н
Вязкость по Муни, UML 1+8 (125°С)	35-47	46-56
Разброс вязкости по Муни внутри партии, не более	8	8
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,4	0,3
Массовая доля антиоксиданта, %: Ирганокс-1010 или его аналоги	0,02-0,08	0,02-0,08
CAS № 6683-19-8		
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	13	13
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	450	450
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа, не менее	6	6
Вулканизационные характеристики:		
Минимальный крутящий момент (ML), дН· м	2,7-3,7	2,7-3,7
Максимальный крутящий момент (MH), дН· м	13,0-18,5	13,0-18,5
Время до начала вулканизации (tsl), мин	1,7-3,4	1,7-3,4
Время до достижения 50% степеневулканизации (t'50), мин.	5,0-8,0	5,0-8,0
Время до достижения 90% степени вулканизации	16,5-22,5	16,5-22,5
Непределельность, % мол.	1,4-1,8	1,4-1,8
Массовая доля золы, %, не более	0,3	0,3
Массовая доля железа, %, не более	0,010	0,010
Массовая доля стеарата кальция, %, не более	1,2	1,2
pH водной вытяжки	6,5-7,5	6,5-7,5
Наличие посторонних включений	Отсутствие	-

2.2 Технологический процесс производства бутилкаучука

Технологический процесс производства бутилкаучука состоит из следующих стадий:

1. Подготовка углеводородной фракции и сырья (азеотропная осушка углеводородной фракции и ее ректификация от «тяжелых» углеводородов и микропримесей, приготовление и охлаждение углеводородной шихты).

2. Сополимеризация изобутилена с изопреном.

3. Дегазация полимеризата бутилкаучука.

4. Выделение, сушка и упаковка каучука.

Рассмотри подробнее стадии полимеризации и выделения каучука.

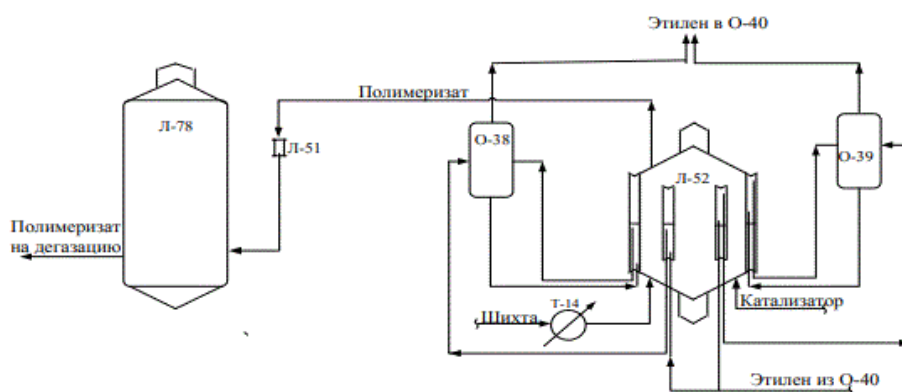


Рисунок 5 - Принципиальная схема сополимеризации изобутилена с изопреном.

Аппаратурное оформление стадии полимеризации включает в себя следующие аппараты: холодильник Т-75, холодильник Т-14 с отделителем О-16 и полимеризатор Л-52 с отделителями О-38 и О-39.

Процесс полимеризации осуществляется в диапазоне температур от 80 до 40°С ниже нуля. В качестве катализатора используется протонированного комплекса этилалюминийсесквихлорида.

Шихта из холодильника Т-12 направляется в холодильник Т-14, где охлаждается до температуры 80°С ниже нуля. В качестве хладагента в аппарате Т-14 используется жидкий этилен.

Далее шихта направляется в полимеризатор Л-52, снабженный перемешивающим устройством. Избыточное тепло реакции отводится испаряющимся этиленом.

Раствор полимера выводится из верхней части полимеризатора и направляется на смешение со стоппером в смесиетль Л-51, после которого отправляется в усреднитель Л-78.

Усреднитель Л-78 предназначен для смешения потоков продукта полимеризации со всех линий установки. После смешения объединенный поток отправляется на стадию дегазации.

Принципиальная схема процесса дегазации бутилкаучука представлена на рисунке 6.

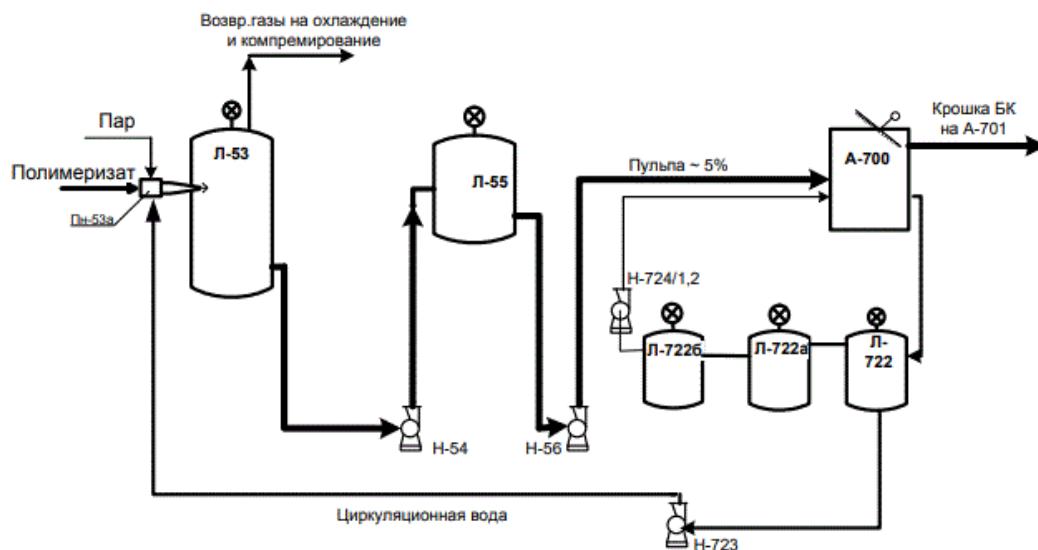


Рисунок 6 – Дегазация и выделения бутилкаучука

Образование крошки каучука, удаление растворителя и незаполимеризовавшихся мономеров осуществляется в ступенчатой водной системе дегазации [18].

Система дегазации состоит из крошкообразователя Л-53а и двух дегазаторов - Л-53, Л-55, также схемой предусмотрен один дегазатор третьей ступени дегазации Л-55а.

Из усреднителя Л-78 продукт полимеризации поступает в крошкообразователь Л-53а, в который также предусмотрена подача пара в верхнюю часть и циркуляционная вода.

Пар необходим для дробления полимеризата в крошку; вода – для транспортировки крошки в дегазатор Л-53.

Пары углеводов и вода из верхней части дегазатора Л-53 направляются в систему охлаждения и конденсации, затем на компримирование и отмывку.

Целевой продукт дегазатора Л-53 – крошка каучука – подается в дегазатор Л-55 с помощью насоса Л-54.

Вторая ступень дегазации предназначена для очистки крошки полимера от растворителя и непрореагировавших мономеров.

Очищенная крошка далее направляется в концентратор А-700. Здесь за счет разности плотностей крошка полимера всплывает на поверхности воды. Далее крошка с помощью грабельной мешалки отправляется на стадию обезвоживания.

Принципиальная схема процесса сушки и упаковки бутылкаучука представлена на рисунке 7.

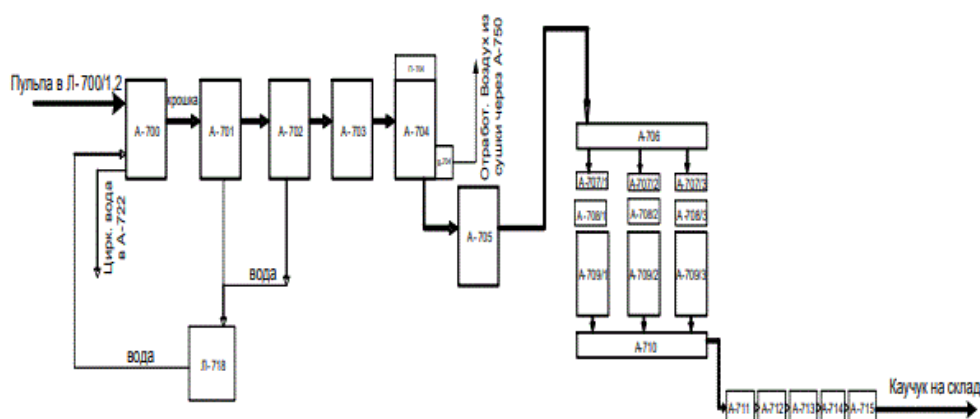


Рисунок 7 - Процесс сушки и упаковки бутылкаучука.

В аппарате отжима А-701 концентрация воды продукта дегазации снижается с 60% до 15%. После чего частично осушенная крошка направляется в аппарат отжима второй ступени А-702, где отжимаются до содержания воды около 10% мас.

Далее продукт полимеризации проходит сушильные аппараты А-703 и

А-704. Крошка каучука из сушильной камеры А-704 подаётся на виброподъёмник А705. Здесь по мере подъёма крошки происходит охлаждение её за счёт обдува воздухом [19].

С виброподъёмника крошка поступает на распределительный конвейер А-706 и далее на один из вибропитателей А-707 автоматических дозировочных весов А-708. Далее каучук, смешиваясь с антиадгезивом, проходит стадии прессования и упаковки [20].

2.3 Предлагаемый технологический процесс на стадии выделения бутилкаучука для получения новой марки БК

Оптимизация технологического процесса заключается схема заключается в изменении технологических параметров процесса получения бутилкаучука. Низкомолекулярный и высокомолекулярный полимеризат БК получают одновременно, постепенно повышая температуру до минус 25 ± 2 °с в полимеризаторе Л-52/8 и понижая температуру до минус 70 ± 2 °с в остальных работающих полимеризаторах.

Полимеризат смешивают в коллекторе перед усреднителем Л-78, затем смесь подают на дегазацию. Получение высокомолекулярного полимеризата осуществляют на 5 полимеризаторах Л-52/1,2,3,4,5,6. Суммарный расход шихты составляет 65 т/ч.

При повышении вязкости по Муни базового полимера БК с 61 до 70 единиц наблюдается снижение сухого остатка полимеризата с 9,4 до 8 % мас. На начальном этапе расход шихты в полимеризатор Л-52/8 составляет 9 т/ч, температура шихты - минус 38 °с. При полимеризации температура повышалась минус 25 - минус 28 °с, при этом сухой остаток повышался до 19,7% мас. и молекулярная масса НМФ составляла около 70 кг/моль. При содержании НМФ в смеси около 17 % мас. вязкость по Муни крошки с

виброподъемника А-705 снизилась до 37 единиц.

С целью снижения содержания НМФ нагрузка на полимеризатор Л-52/8 снижается до минимального значения 5 т/ч и понижается температура полимеризации до минус 34 °С, что приводит к снижению сухого остатка в НМФ до 13,9 % мас. При содержании НМФ около 15 % мас. с молекулярной массой 76 кг/моль в смеси вязкость по Муни в крошке БК повысилась до 44 единиц.

Для увеличения молекулярной массы температура шихты на входе в полимеризатор снижается до минус 65 °С, температуру полимеризации снижает до минус 40 °С. В результате молекулярная масса НМФ возросла до 120 кг/моль. При содержании смеси 14 - 17 % мас. вязкость по Муни крошки каучука увеличилась до 48 ед.

С целью дальнейшего повышения вязкости по Муни смесового продукта снижается доля низкомолекулярного БК в смеси увеличив расход шихты на получение высокомолекулярного полимеризата до 74 т/ч и постепенно снижается температура в полимеризаторах до минус 72 °С. В результате вязкость по Муни возросла до 74 ед. и снизился сухой остаток полимеризата до 7,6 % мас. Содержание НМФ в смеси снижается до 14 % мас.

Одновременно с этим снижается температура полимеризации при получении НМФ в Л-52/8 до минус 43 °С, что приводит к увеличению его молекулярной массы до 140 кг/моль.

Выполненные действия позволили повысить значения показателя вязкость по Муни крошки БК до 52 ед.

Таким образом, вязкость по Муни смесового БК при одной и той же вязкости по Муни ВМФ зависит от молекулярной массы НМФ: чем ниже молекулярная масса НМФ, тем сильнее падает вязкость по Муни при смешении с ВМФ при одном и том же соотношении в смеси.

Возможность регулирования содержания НМФ БК при смешении непрерывным способом ограничена диапазоном изменения нагрузок по

шихте на полимеризаторы и снижением конверсии мономеров при понижении температуры для получения ВМФ БК.

Оптимальными условиями получения новой марки каучука при непрерывном смешении в потоке являются:

- 1) суммарная нагрузка по шихте при синтезе ВМФ 65 т/ч;
- 2) вязкость по Муни ВМФ — 65 - 68 единиц;
- 3) температура полимеризации минус 65 - минус 60 °С, в этих условиях сухой остаток не менее 10,5 % мас.;
- 4) нагрузка по шихте при синтезе НМФ в Л-52/8 — 5 т/ч;
- 5) при сухом остатке в ВМ полимеризате менее 9 % мас. — температуру полимеризации необходимо выдерживать минус 30 ± 2 °С для получения НМФ с молекулярной массой 110 кг/моль;
- 6) при сухом остатке высокомолекулярного полимеризата более 9 % мас. — температуру полимеризации необходимо выдерживать минус 25 ± 2 °С для получения НМФ с молекулярной массой 80 кг/моль.

Проведение синтеза в рекомендованных условиях позволит увеличить выработку БК.

Выделение и сушка БК для получения новой марки синтетического каучука должны иметь следующие технологические показатели:

- 1) нагрузка на дегазацию в период выхода процесса на целевые параметры - в среднем 27 - 28 т/ч. При достижении целевых показателей вязкости по Муни нагрузка на дегазацию возможно увеличить до 33 т/ч;
- 2) расход циркуляционной воды в крошкообразователь Пн-53а 68-78т/ч, пара — 2,2 - 2,6 т/ч;
- 3) расход пара на каждую систему - 5,9 - 7,2 т/ч;
- 4) температура пульпы - 95 °С;
- 5) давление в дегазаторах Л-53 - 0,64 - 0,79 кг/см².
- 6) давление в дегазаторах Л-55 остается стабильным 0,26 кг/см²;
- 7) токовые нагрузки в дегазаторе Л-53 на первой системе дегазации - 49 кВт и на второй системе — 63 - 65 кВт;

8) токовые нагрузки в дегазаторе Л-55 на первой системе дегазации — 62 - 63 кВт и на второй системе — 67 - 68 кВт.

Отжим и сушка крошки каучука осуществлялись на ЛК-4/1 и ЛК-4/2.

Параметры сушки каучука на ЛК-4/1 должны составлять:

- 1) сила тока на винт отжимных машин А-701 — 186 - 209 А, А-702 - 229 - 251 А;
- 2) температура каучука в корпусе сушильной машины А-703 — 199 - 212 °С;
- 3) температура каучука в головке сушильной машины — 197 - 211 С;
- 4) показатель скорости оборота шнека — 48 - 57 А;
- 5) сила тока при обороте шнека — 45 - 57 А;
- 6) температура воздуха после калорифера сушильной камеры А-704-120 123 °с, на выходе из сушильной камеры — 37 - 50 °с;
- 7) температура воздуха после виброподъемника А-705 - 75 °с.

Технологические параметры работы ЛК-4/2:

- 1) сила тока на винт отжимных машин А-701 — 166 - 194 А, А-702-206 - 226 А;
- 2) температура каучука в корпусе сушильной машины А-703 — 184 - 209 °с;
- 3) температура каучука в головке сушильной машины — 181 - 198 с;
- 4) показатель скорости оборота шнека — 41 - 100 %;
- 5) сила тока при обороте шнека — 41 - 52 А;
- 6) температура воздуха после калорифера сушильной камеры А-704 составляет 120 - 125 °с, на выходе из сушильной камеры — 39 - 51 °с;
- 7) температура воздуха после виброподъемника А-705 - 76 - 81 °с

2.3.1 Сравнение технологических параметров базового и оптимизированного процесса

Таблица 9 - Параметры технологического процесса получения и выделения НМФ БК

Параметры процесса полимеризации БК									
Полимеризатор Л-52/1,2,3,5,6,9									
Расход шихты при синтезе ВМФ, т/ч	Температура полимеризации, °С	Температура в реакторе °С	Нагрузка по шихте при синтезе НМФ, т/ч	Температура полимеризации и при получении НМФ с Мг=110 кг/моль	Температура полимеризации при получении НМФ Мг=80 кг/моль				
50 т/ч	Минус с 45 °С	-80 °С	4 т/ч	Минус 10 – минус 20 °С	Минус 15 – Минус 20 °С				
Параметры процесса выделения БК									
Расход полимезата от Н-79, т/ч	ПН-53а		Расход пара на систему дегазации, т/ч	Л-53			Л-55		
	Расход циркуляционной воды, т/ч	Расход пара, т/ч		Температура пульпы, °С	Давление, кгс/см ²	Ток ная нагрузка, А	Температура пульпы, °С	Давление, кгс/см ²	Ток ная нагрузка, А
25	60	2,0	5,5	90	0,5	5,0	90	0,23	1

Таблица 10 - Технологические параметры синтеза оптимизированного процесса

Параметры процесса полимеризации БК					
Полимеризатор Л-52/1,2,3,5,6,9					
Расход шихты при синтезе ВМФ, т/ч	Температура полимеризации, °С	Температура в реакторе °С	Нагрузка по шихте при синтезе НМФ, т/ч	Температура полимеризации при получении НМФ с Мг=110 кг/моль	Температура полимеризации при получении НМФ Мг=80 кг/моль
65 т/ч	Минус 60 - минус 65 °С	Минус 72 °С	5 т/ч	Минус 30 - минус 32 °С	Минус 25 – минус 27 °С
Параметры процесса выделения БК					

Продолжение таблицы 10

Расход полимеризата от Н-79, т/ч	ПН-53а		Расход пара на систему дегазации, т/ч	Л-53			Л-55		
	Расход циркуляционной воды, т/ч	Расход пара, т/ч		Температура пульпы, °С	Давление, кгс/см ²	Токловая нагрузка, А	Температура пульпы, °С	Давление, кгс/см ²	Токловая нагрузка, А
29,5 т/ч	68,0 т/ч	2,3 т/ч	6,3 т/ч	95 °С	0,68 кгс/см ²	48,8А	95,2 °С	0,26 кгс/см ²	63,3 А

2.3.2 Сравнение характеристик марок бутилкаучука

Таблица 11 – Сравнительная характеристика марок БК.

Наименование показателя	Марки БК	
	БК-351 (новая марка)	БК-1675Н
Вязкость по Муни, UML 1+8 (125°С)	48	51
Разброс вязкости по Муни внутри партии, не более	8	8
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,08-0,09	0,3
Массовая доля антиоксиданта, %: Ирганокс-1010 или его аналоги	0,02-0,04	0,02-0,08
CAS № 6683-19-8		
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	15,5	13
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	520	450
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа, не менее	8,5	6
Вулканизационные характеристики:		
Минимальный крутящий момент (ML), дН· м	3,01	2,7-3,7
Максимальный крутящий момент (MH), дН· м	15,8	13,0
Время до начала вулканизации (tsl), мин	2,7	1,7-3,4
Время до достижения 50% степени вулканизации (t'50), мин.	6,4	5,0
Время до достижения 90% степени вулканизации	19,5	16,5
Непредельность, % мол.	1,6-1,8	1,4-1,8
Массовая доля золы, %, не более	0,18-0,21	0,3

Продолжение таблицы 11

Массовая доля железа, %, не более	0,0002-0,0005	0,010
Массовая доля стеарата кальция, %, не более	0,91	1,2
Наличие посторонних включений	-	-

Таблица 12 - Сравнения молекулярно-массовых характеристик новой марки каучук с маркой являющей мировым лидером по качеству данной продукции

Название	Молекулярно-массовые характеристики			Массовая доля фракций в полимере, %					
	Mw, кг/моль	Mn, кг/моль	Mw/Mn	>10 ⁶	10 ⁶ - 2*10 ⁵	5*10 ⁵ - 2*10 ⁵	2*10 ⁵ - 1*10 ⁵	1*10 ⁵ - 5*10 ⁴	<5*10 ⁴
Еххон 268	499	199	2,5	12,4	23,0	37,3	17,4	6,8	3,1
Бк-351	534	204	2,6	15,1	22,9	33	17,5	8,3	3,2

Глава 3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс

Расчет материального баланса выполнен на основании данных регламента производства бутилкаучука в изопентане производительностью 65 тыс.т/год.

- 1) Состав шихты отобразим в таблице 13.

Таблица 13 – Состав шихты

Компонент	Содержание, % масс.
i - бутилен	40
Изопрен	1,2
i - пентан	35,3
Хлористый этил	23,5

1) Катализатор – протонированные комплексы этилалюминийсесквихлорида (ПК ЭАСХ), перед подачей на полимеризацию разбавляются изопентаном до получения 1% раствора масс. Расход ЭАСХ составляет 0,05% от массы мономеров 3) Непредельность каучука 1,4% мол.

2) Конверсия изобутилена 75%

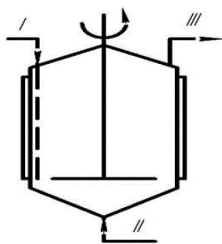
3) Количество стоппера (метиловый спирт) – 1,5 %масс.

Для составления материального баланса покажем схему материальных потоков на рисунке 7, где

Первый поток – раствор катализатора

Второй поток – шихта

Третий поток – реакционная смесь



Произведем перерасчет годовой производительной мощности в кг/час. Примем, что календарная продолжительность года 365 суток, простои оборудования по графику планового производственного ремонта 32 суток.

Отсюда эффективное время работы оборудования:

$$\tau_{\text{эф}} = (365 - 32) \times 24 = 7992 \text{ часа}$$

Часовая производительность оборудования:

$$G_{\text{БК}} = \frac{(65000 \times 1000)}{7992} = 8133,1 \text{ кг/ч}$$

Найдем содержание изопрена и изобутилена в бутилкаучуке. На 1,4 моль изопрена приходится 98,6 моль изобутилена, что соответствует:

$$G_{\text{И}} = 1,4 \text{ моль} \times 68 \text{ г/моль} = 95,354 \text{ г}$$

$$G_{\text{ИБ}} = 98,6 \text{ моль} \times 56,08 \text{ г/моль} = 5529,5 \text{ г}$$

Следовательно, содержание изопрена в каучуке составит

$$G_{\text{И}} = \frac{95,354}{95,354 + 5529,5} = 1,7\%$$

$$G_{\text{И}} = 8133,1 \times 1,7 \div 100\% = 138,2627 \text{ кг/ч}$$

Тогда количество изобутилена составит:

$$G_{\text{ИБ}} = 8133,1 - 138,2627 = 7994,8373 \text{ кг/ч}$$

Найдем содержание каждого компонента в шихте.

С учётом конверсии изобутилена 75% количество его составит:

$$G_{\text{И}} = 7994,8373 \div 0,75 = 10659,78 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем количество каждого компонента:

$$G_{\text{И}} = 10659,78 \times 1,2/40\% = 319,77 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{И}} = 10659,78 \times 23,5/40\% = 6262,62 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{И}} = 10659,78 \times 35,3/40\% = 9407,25585 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем сколько изобутилена и изопрена не прореагировало:

$$G_{\text{ИБ}} = 10659,78 - 7994,8373 = 2664,9427 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{И}} = 319,77 - 138,2627 = 181,5073 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем количество катализатора и изопентана, требуемого для его растворения:

$$G_{\text{ЭАСХ}} = 10,659,78 + 319,77 \times 0,05/100\% = 5,49 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{И}} = 5,49 \times 99/1 = 543,51 \text{ кг/ч}$$

Найдем количество стоппера, подаваемого в интенсивный смеситель:

$$G_{\text{ЭАСХ}} = 8133,1 \times 1,5/100\% = 121,9965 \text{ кг/ч}$$

Таблица 14 - Материальный баланс

Приход			Расход		
Наименование	кг/ч	% масса	Наименование	кг/ч	% масс
<u>Шихта:</u>			<u>Полимеризат:</u>		
i - бутилен	10 659,78	39,20	i - бутилен	2664,9427	9,8
Изопрен	319,77	1,17	Изопрен	181,5073	0,66
i – пентан	9407,2558	34,6	i - пентан	9950,76585	36,6
Хлористый этил	6262,62	23,02	Хлористый этил	6262,62	23,02
<u>Раствор катализатора:</u>			Сополимер	8133,1	29,9
ЭАСХ	5,49	0,02	ЭАСХ	5,49	0,02
Изопентан	543,51	1,99			
Σ	27198,42585	100	Σ	27198,42585	100

3.2 Энергетический баланс

Общая формула для расчета теплового баланса: $Q_1+Q_2+Q_3=Q_4+Q_5$,

где:

Q_1 – теплота реагентов и катализатора,

Q_2 – теплота реакции,

Q_3 – теплота отводимая хладагентом,

Q_4 – теплота продуктов реакции,

Q_5 – потери в окружающую среду

Расчет теплоты реагентов и катализатора:

Физическая теплота сырья определяется по формуле: $Q_1 = C_p \times G \times t$

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

G – количество вещества, кг/ч;

t – температура, К.

Для нахождения теплоёмкости компонентов, зададимся температурой 193 К. Используя литературные данные [16], рассчитаем теплоёмкости компонентов сырья с помощью формулы:

$$C_p = A_0 + A_1 \times \left(\frac{T}{1000}\right) + A_2 \times \left(\frac{T}{1000}\right)^2 + A_3 \times \left(\frac{T}{1000}\right)^3 + A_{-2} \times \left(\frac{T}{1000}\right)^{-2}$$

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

T – температура, К

Расчетные данные сведём в таблицу 15:

Таблица 15 - Тепловые характеристики входящих потоков

Компонент	A_0 , кДж/К*к моль	A_1 , кДж/ К*кмо ль	A_2 , кДж/К*к моль	A_3 , кДж/К*к моль	A_{-2} , кДж/К*к моль	C_p , кДж/К*к моль
Изобутилен	-8,2	376,8	-235,2	62,3	0,38	66,411
Изопрен	11,7	420,1	-300,1	90,4	-0,7	63,458
Этилхлорид	-9	283,1	-203,2	60,5	0,33	47,364
Изопентан	-49,7	651,2	-455,1	133,5	1	86,836

Переведем удельную теплоемкость в массовую $C_p = \frac{C_p}{M}$ (3.4) где M – молярная масса вещества, кг/моль

$$C_p(\text{ИБ}) = 66,411 \div 56,08 = 1,184 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$$

$$C_p(\text{И}) = 63,458 \div 68,11 = 0,932 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$$

$$C_p(\text{ЭХ}) = 47,364 \div 64,5 = 0,734 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$$

$$C_p(\text{ИП}) = 86,836 \div 72,15 = 1,204 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$$

Теплоёмкость катализатора примем равной теплоёмкости изопентана при данной температуре. Рассчитаем физическое тепло шихты и раствора катализатора

$$Q_{\text{ИБ}} = 1.184 \times 9840 \times 193 = 2,249 \times 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q_{\text{И}} = 0,932 \times 295,2 \times 193 = 0,0531 \times 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q_{\text{ЭХ}} = 0,734 \times 5781 \times 193 = 0,8193 \times 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q_{\text{ИП}} = 1.204 \times 8683,8 \times 193 = 2,017 \times 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q_{\text{кат}} = 1.204 \times (5,07 + 501,93) \times 193 = 0,1178 \times 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

Учтём диссипацию вязкого течения при (Q_n).
перемешивании

$$Q_n = A \times n^a$$

где A – коэффициент пропорциональности; n – число оборотов мешалки; $a \approx 2-3$ На основании данных регламента зададимся параметрами: $A=1$; $n=980$, при, $a = 2$. Найдем теплоту вязкого течения

$$Q_n = 1 \times 980^2 = 0.9604 \times 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q_1 = (2,249 + 0,0531 + 0,8193 + 2,017 + 0,1178 + 0,9604) \times 10^6 \\ = 6,217 \times 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

Расчет теплового эффекта реакции: Тепловой эффект реакции

сополимеризации изобутилена с изопреном равен 240 ккал/кг или 54,6 кДж/моль.

Формула для расчета теплового эффекта реакции [6]:

$$Q_2 = G_p \times [M] \Delta X \times r_p$$

где G_p – количество реакционной массы;

$[M]$ – концентрация мономера;

ΔX – изменение степени приращения;

r_p – тепловой эффект реакции.

$$Q_2 = 9840 \times 39,2 \times 0,75 \times 54,6 = 16,32 \times 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Расчет теплоты продуктов реакции: Расчет ведется аналогично расчету теплоты реагентов, температура 193 К, сведем данные для расчета в таблицу 16.

Таблица 16 - Тепловые характеристики продуктов реакции

Вещество	c_p , кДж/К*кмоль	c_p , кДж/К*кг	G, кг/ч	$Q \cdot 10^6$, кДж/ч
Изобутилен	66,411	1,184	2460	0,5622
Изопрен	63,458	0,932	167,6	0,03014
Этилхлорид	47,364	0,732	5781	0,8193
Изопентан	86,836	1,204	9185,73	2,134
Катализатор	-	1,204	5,07	0,0012
Бутилкаучук	-	1,94	7507,51	2,811

Физическое тепло продуктов реакции:

$$Q_4 = (0,5622 + 0,03014 + 0,8193 + 2,134 + 0,0012 + 2,811) \times 10^6$$

$$= 6,358 \times 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Расчет отводимого тепла хладагентом:

$$Q_3 = Q_4 + Q_5 - Q_1 - Q_2$$

Примем, что потери тепла в окружающую среду 10 %, тогда

$$Q_5 = 0,1 \times Q_3 \text{ кДж/ч}$$

Тепло отводимое хладагентом будет равно:

$$Q_3 = Q_4 - Q_1 - Q_2 / 0,9$$

$$Q_3 = -1,797 \times 10^7 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла в окружающую среду:

$$Q_5 = 0,1 \times (-1,797 \times 10^7) = -1,797 \times 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Сведем полученные значения в таблицу 17, для перевода значений в кВт/ч энергию в кДж/ч делим на 3600

Таблица 17 - Сводная таблица энергетического баланса

Приход	кВт/ч	Расход	кВт/ч
Тепло реагентов и катализатора	1727	Тепло продуктов реакции	1766
Тепловой эффект реакции	4532		
Тепло отводимое хладагентом	-4992	Потери тепла в окружающую среду	-499
Σ	1267	Σ	1267

3.2 Конструкционный расчет основного аппарата

Основным аппаратом в процессе получения бутылкаучука является – полимеризатор, приведем его расчеты.

Агрегат представляет собой цилиндрический аппарат, располагается вертикально, оснащен крышкой в виде сферы и коническим дном. Оснащен лопастями и электрической мешалкой для перемешивания подаваемого раствора.

Аппарат имеет следующие размеры:

Высота: $H=22054$ мм

Внутренний диаметр: $D=2000$ мм

Объем аппарата равен = 65 м³

Проницаемость материала = $0,95$ см

Поправочный коэффициент равен = 1

Давление с учетом гидростатического давления находим по формуле:

$$P = P_c + g \cdot \rho_{\text{ж}} \cdot H_{\text{ж}} \cdot 10^{-6}$$

где P_c - рабочее избыточное давление в Мн/м^2 (кгс/см^2);

g - ускорение силы тяжести в м/сек^2 (см/сек^2);

$\rho_{\text{ж}}$ - плотность жидкости в кг/м^3 ;

$H_{\text{ж}}$ - высота столба жидкости в м (см).

$$P = 1,0 + 9,9 \times 1,148 \times 10^3 \times 8,1 \times 10^{-6} = 1,058 \text{ Мн/м}^2 (10,58 \text{ кгс/см}^2)$$

Допустимое значение для стали полимеризатора возьмем из справочника:

$$\delta = 140 \text{ н/м}^2 (1400 \text{ кгс/см}^2)$$

Допускаемое напряжение определяем по формуле:

$$\delta_d = \eta \cdot \delta$$

Где η коэффициент, учитывающий условия эксплуатации аппарата;

$$\delta_d = 1 \times 140 = 140 \text{ Мн/м}^2 \text{ (1400 кгс/м}^2\text{)}$$

Определяем отношение определяющих параметров:

$$\delta_d / P \cdot \varphi = 140 / 1,058 - 0,95 = 126 > 25$$

Номинальную расчетную толщину стенки обечайки определяем по формуле:

$$[4]S^1 = D_b \cdot P / 2\delta_d \cdot \varphi$$

$$S^1 = 2 \times 1.058 / 2 \times 140 \times 0.95 = 7.95 \times 10^{-3} \text{ м} = 7,95 \text{ мм}$$

Номинальную расчетную толщину стенки рассчитываем по формуле

$$C = C_k + C_э + C_d + C_0$$

Где C_k – прибавка на коррозию или другой вид химического воздействия рабочей среды на материал, мм;

$C_э$ - прибавка на эрозию или другой вид механического воздействия рабочей среды на материал, мм;

C_d – дополнительная прибавка по технологическим, монтажным и другим соображениям, мм;

C_0 - прибавка на округление размера, мм;

$$C = 1 + 0 + 1,05 = 2,05 \text{ мм}$$

Толщину стенки обечайки определяем по формуле:

$$S = S^1 + C$$

где S^1 - номинальную расчетную толщину стенки обечайки, мм;

C - суммарную прибавку к номинальной расчетной толщине стенки, мм;

$$S = 7,95 + 2,05 = 10 \text{ мм}$$

Проверим условие:

$$S - C_k/D_B < 0,1S - C_k/D_B = (10 - 1)/2000 = 0,005 < 0,1$$

Условие выполняется.

Допускаемое давление в обечайк определяем по формуле:

$$P_d = \delta_d \cdot \varphi (S - C_k)/D_B + (S - C_k)$$

C_k - прибавка на коррозию или другой вид химического воздействия рабочей среды на материал, мм;

D_B - диаметр внутренний, м;

$$\begin{aligned} P_d &= 2 \times 140 \times 0,95 \times (0,01) - 0,001/1,8 + (0,01 - 0,001) \\ &= 1,19 \text{ Мн/м}^2 \text{ (11,9 кгс/см}^2\text{)} \end{aligned}$$

Вывод: Рассчитанный агрегат удовлетворяет всем условиям эксплуатации в данном процессе.

Глава 4 Аналитический контроль производства

Основным условием успешной работы является соблюдение заданных параметров аналитического контроля при своевременном, качественном и безопасном отборе проб согласно плану аналитического контроля технологического процесса. Задачей лабораторного аналитического контроля является определение качественного состава сырья, материалов, продукта, т.е. решается вопрос из каких компонентов они состоят, а затем устанавливается количественный состав, в каких количественных соотношениях находятся компоненты в данном продукте. Пробы на анализ отбираются технологическим персоналом согласно разделу «Аналитический контроль технологического процесса» технологических инструкций по принадлежности. Технологический персонал несет ответственность за достоверность пробы, за правильность и своевременность ее отбора и сохранность. Отбор проб производится в чистую, сухую, предназначенную и подготовленную для данного продукта посуду, предоставляемую персоналом лаборатории. Посуду для отбора пробы готовит лаборант согласно методике выполнения анализа. На посуде с отобранной пробой должна быть этикетка с указанием наименования продукта, места и времени отбора, смены, даты отбора пробы. Отбор проб при неисправности точки отбора запрещается.

Технологический персонал сообщает о неисправности точки отбора начальнику смены производства, который принимает меры к устранению неисправности и извещает об этом инженера химика (сменного) лаборатории.

Отобранные пробы до отправки их в лабораторию хранятся в сосуде с углекислотой, в специально отведенном месте для временного хранения проб у входа в операторную. Отобранные пробы доставляет в соответствующую лабораторию ЦЗЛ (центральную заводскую лабораторию) персонал ЦЗЛ, кроме проб полимеризата и промывного раствора, которые доставляет в лабораторию технологический персонал. Контроль за правильностью отбора проб, за правильностью оформления точек отбора осуществляет начальник

смены производства. Все отобранные и доставленные в лабораторию пробы регистрируются персоналом лаборатории в системе ЛИМС. Результаты анализов проб регистрируются в разделе «Аналитического контроля» автоматизированной системы оперативно-диспетчерского управления (АСОДУ) и системе ЛИМС.

Выполняются следующие проверки партии БК:

1. Сухой остаток полимеризата определяется гравиметрически по методике МИ-715-15 -НТЦ;

2. Молекулярная масса полимера определяется по методике № 812 «Определение средневязкостной молекулярной массы бутилкаучука по Флори»;

3. Молекулярно-массовые характеристики бутилкаучука определяются методом гель-проникающей хроматографии по методике № 803 «Определение молекулярно-массового распределения и средних молекулярных масс бутилкаучука методом гель-проникающей хроматографии». Измерения проводились на гель-хроматографе «Breeze» фирмы «Waters» с детектором Refractive Index Detector Waters 2414. Условия определения: банк из 2-х колонок (длиной 300 мм, диаметром 4,6 мм), заполненных Styragel 1-IR 4E и Styragel HR 5E, позволяющий анализировать полимеры с диапазоном молекулярных масс 5К - 600К и 2К - 4М а.е.м; растворитель - толуол, скорость потока 0,4 см³/мин; температура термостата колонок и рефрактометра — 35 °с; расчет — относительная калибровка по полистирольным стандартам без учета констант Марка-Куна-Хаувинка.

4. Пласто-эластические свойства бутилкаучука и физико-механические свойства наполненных вулканизатов на его основе определяется в соответствии с техническими условиями.

Глава 5 Безопасность производства

Особенностями технологического процесса с точки зрения безопасности являются:

- наличие в больших количествах взрывоопасных, вредных и пожароопасных продуктов,
- наличие аппаратов, работающих от вакуума до высоких давлений,
- наличие большого количества торцевых и сальниковых уплотнений,
- наличие трубопроводов под различным давлением с жидкими углеводородами, газами, водяным паром, щелочами, метанолом,
- наличие большого количества вращающихся частей (насосы, мешалки, скребки, грабли, отжимные машины, компрессоры, транспортеры).

Источниками загорания и взрывов могут быть:

- нарушение правил техники безопасности при проведении работ повышенной опасности;
- искрение силового и осветительного электрооборудования;
- разряды от статического электричества;
- удары искрящим инструментом и другими предметами;
- самовозгорание обтирочных материалов;
- применение открытого огня;
- перегрев подшипников и других трущихся частей в насосном, компрессорном оборудовании, вентиляторах и других механизмах с вращающимися частями;
- нарушение порядка проведения огневых работ;
- работа двигателей автотранспортной техники во взрывоопасной зоне;
- курение не в специально отведенном помещении.

Опасность забивки трубопроводов и аппаратов, их разгерметизация,

опасность забивки импульсных линий средств КИПиА, средств противоаварийной защиты и их отказ может привести к резкому завышению давления в системе, вплоть до разрыва трубопроводов и крепежа фланцевых соединений.

Опасность разгерметизации паропроводов обусловлена возможностью возникновения гидроударов в паропроводе из-за нарушения эксплуатации и правил приема пара на производство.

Таблица 18 - Перечень параметров технологического режима, определяющих взрывоопасность процесса

1.	Давление верха колонны КТ-127	кгс/см ²	Не более 5,5
2.	Давление верха колонны К-140	кгс/см ²	Не более 4,3
3.	Давление верха колонны К-145	кгс/см ²	Не более 7,6
4.	Давление верха колонны К-200	кгс/см ²	Не более 8,55
5.	Давление в линии шихты на полимеризаторы Л-52/1-8 (РМ 801-101) после холодильников Т-12	кгс/см ²	Не более 4,8
6.	Перепад между давлением уплотняющего масла на торец полимеризаторов и давлением шихты на входе в Л-52/1-8	кгс/см ²	0,6-1,5
7.	Уровень раздела фаз в емкости Е-121	%	Не менее 45
8.	Уровень раздела фаз в емкости Е-116а/1	%	Не более 60
9.	Давление в линии подачи пара в БК-6	кгс/см ²	Не менее 5,0
10.	Давление в дегазаторе Л-53/1,2	кгс/см ²	Не более 2,0
11.	Температура водной фазы в дегазаторе Л-53/1,2	°С	Не менее 75
12.	Температура водной фазы в дегазаторе Л-55/1,2	°С	Не менее 85
13.	Уровень в дегазаторе Л-55/1,2	%	Не менее 50
14.	Температура в головке сушильной машины А-703	°С	Не более 230
15.	Содержание стабилизатора в каучуке	% масс	Не менее 0,02

16.	Давление пропана в линии нагнетания турбокомпрессоров «Густа-П», «Ина-П»	кгс/см ²	Не более 18
-----	--	---------------------	-------------

Продолжение таблицы 18.

17.	Температура пропана в линии нагнетания турбокомпрессора «Густа-П»	°С	не более 200
18.	Давление этилена в линии нагнетания турбокомпрессоров «Густа-Е», «Ина-Е»	кгс/см ²	не более 20
19.	Температура этилена в линии нагнетания турбокомпрессора «Густа-Е», «Ина-Е»	°С	не более 200 не более 180
20.	Уровень в отделителе О-316	%	не более 20
21.	Уровень в отделителе О-323а	%	не более 20
22.	Уровень в отделителе О-325а	%	не более 20
23.	Уровень в отделителе О-305а	%	не более 20

Для предотвращения возможных аварий необходимо выполнить следующие требования безопасности:

- технологический процесс получения синтетического бутилкаучука осуществлять согласно утвержденному технологическому регламенту, действующих правил и инструкции по охране труда;
- в эксплуатации должно находиться исправное оборудование, что обеспечивается повседневным контролем состояния оборудования, правильной его эксплуатацией и своевременным проведением планово-предупредительного ремонта;
- соблюдать порядок пуска и остановки технологического оборудования;
- повышение и снижение температуры, давления в аппаратах должно происходить постепенно и равномерно со скоростью, установленной для данного вида оборудования;
- все движущиеся и вращающиеся части аппаратов должны быть надежно ограждены. Запрещается эксплуатировать их со снятым или

неисправным ограждением, а также проводить ремонтные работы без полной остановки аппарата и его соответствующей подготовки к ремонту;

- систематически производить обход оборудования, помещений и территории установки, относящихся к данному рабочему месту;

- контролировать визуально состояние колодцев подземных коммуникаций, наличие крышек и указательных табличек, при обнаружении несоответствий немедленно оповещать начальника смены. Запрещается открывать крышки и спускаться в колодцы. Ремонтные работы внутри колодцев проводятся специально обученным ремонтным персоналом в дневное время суток с оформлением наряда - допуска на газоопасные работы;

- заполнение емкостей и сборников не должно превышать максимально допустимого уровня;

- следить за температурой и давлением. Завышение температуры и давления может привести к нарушению герметичности, прорыву углеводородов и загазованности атмосферы;

- не совмещать огневые и газоопасные работы, связанные с разгерметизацией оборудования и коммуникаций;

- для исключения образования искр от удара при использовании стального инструмента смазывать его солидолом, не бросать металлические предметы (болты, гайки);

- курить только в специально отведенных местах;

- не допускать загромождения и загрязнения дорог, проездов, подъездов, лестничных клеток, проходов и выходов из зданий, доступов к противопожарному оборудованию, средствам пожаротушения и связи;

- своевременно устранять выявленные недостатки в работе оборудования, в технологическом режиме или в состоянии промышленной безопасности на рабочем месте, в случае невозможности своими силами устранить выявленные нарушения - доложить начальнику смены и действовать под его руководством.

Статическое электричество возникает при движении

токонепроводящих жидкостей или газов в результате трения слоев жидкостей или газов о поверхности трубопроводов, емкостей и между собой. Статическое электричество может также образоваться в результате трения твердых диэлектриков о металлические поверхности.

Электрические заряды могут явиться причиной пожаров и взрывов, нарушения технологических процессов, точности показаний приборов автоматики. Поэтому защита от статического электричества имеет большое значение.

Для защиты от статического электричества необходимо:

- обеспечить заземление всего оборудования и коммуникаций, выполненных из электропроводящих материалов, для отвода зарядов статического электричества;
- резиновые шланги с металлическими наконечниками, предназначенные для налива в автоцистерны и бочки, заземлять медной проволокой, обвитой по шлангу, с припайкой одного конца к металлическим частям трубопровода, а другого – к наконечнику шланга;
- не допускать разбрызгивания, распыливания и бурного перемешивания жидкостей при подаче в резервуары и цистерны;
- не допускать налива жидкостей в резервуары, цистерны, тару свободно падающей струей;
- запрещается отбор проб жидкостей из резервуаров и других емкостей во время их заполнения или опорожнения.

Заземляющие устройства для защиты от статического электричества объединены с заземляющими устройствами всего электрооборудования.

Техническое состояние системы заземления проверяется ежедневно визуально и ежегодно проводятся испытания с составлением акта.

Таблица 19 - Характеристика по токсичности и пожаровзрывоопасности продуктов, применяемых на производстве

Наименования веществ, агрегатное состояние (П-пыль, Г-газ, Ж-жидкость, Т-твердое вещество)	Класс опасности	Температура, °С				Концентрационные пределы воспламенения, %		ПДК мг/м ³
		вспышки	воспламенение	кипение	самовоспламенение	нижний	верхний	
Изобутилен (г)	4	-	-	-7	465	1,7	9,0	100
Изопрен (ж)	4	-48	-45	34,07	400	1,7	11,5	40
Изопентан (ж)	4	-52	-50	27,85	430	1,36	9,0	300
Хлористый этил (ж)	4	-50	-	12,2	510	3,8	15,4	50
Этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ) (ж) 5%-ный раствор в бензине и изопентане	2	-20	-	-	ниже -80	2,17	12,1	0,7
					450	1,8	8,0	
Метанол (ж)	3	6	13	64,9	440	6,98	35,5	5
Калия гидрат окиси технический (ж, т)	2	-	-	1324	-	-	-	0,5 аэрозоля
Натр едкий технический (ж, т)	2	-	-	1388	-	-	-	0,5 аэрозоля
Антиоксидант «Агидол» (т)	4	172	208	-	128	-	-	-
Хлористый кальций (т)	3	-	-	1600	-	-	-	2
Кислота стеариновая техническая (ж)	4	195	223	-	320	-	-	-
Фракция пропановая (г)	4	-102	-	-42	504	2,2	9,5	300
Этилен (г)	4	-	-	-103,7	435	2,7	34	100

Изобутилен - при низких концентрациях действует как наркотик, при высоких концентрациях - токсичен.

Изопрен - при высоких концентрациях вызывает головную боль, головокружение, слабость, чувство опьянения, потерю сознания, поражает печень, почки, кровь. В малых концентрациях раздражает слизистые, вызывает функциональные сдвиги в центральной нервной системе.

Изопентан - при высоких концентрациях в воздухе действует как наркотик, при низких концентрациях действует раздражающе на слизистые оболочки верхних дыхательных путей.

Хлористый этил - токсичен, обладает слабым наркотическим действием. Опасен в присутствии пламени – образует фосген.

Этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ) - вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей. Попадание его на кожу вызывает трудно заживающие раны. При вдыхании паров или дыма, образующихся на воздухе, возникает тяжелое поражение легких. Действие ЭАСХ на организм тем сильнее, чем выше его концентрация

Метанол - сильно действующий яд, вызывающий поражение центральной нервной системы и сердечно-сосудистой системы. При приеме внутрь вызывает слепоту и смерть. Смертельная доза – 30 см^3 . Тяжелое отравление, сопровождающееся слепотой, вызывают $5-10 \text{ см}^3$.

Калия гидрат окиси технический - едкое вещество. При попадании на кожу и слизистые оболочки, особенно глаза, вызывает химические ожоги.

Натр едкий технический - едкое вещество. При попадании на кожу вызывает химические ожоги, а при длительном воздействии может вызывать язвы и экземы. Сильно действует на слизистые оболочки. Опасно попадание едкого натра в глаза.

Антиоксидант «Агидол» - практически нетоксичен, раздражающего действия на кожу не оказывает.

Хлористый кальций - быстро поглощает воду, при систематическом воздействии раздражает и осушает кожу, особенно раздражающе действует на слизистые оболочки верхних дыхательных путей. В организме хлористый кальций не кумулируется. При контакте с кожей может вызвать покраснение и раздражение, на поврежденных участках кожи вызывает сильное жжение.

Кислота стеариновая - нетоксичный продукт.

Фракция пропановая - попадая на кожу человека вызывает обморожение. При длительном вдыхании паров пропана в концентрациях,

превышающих ПДК, появляется головокружение, тошнота, головная боль и слабость, при значительных концентрациях может наступить удушье. Следствием хронического отравления является расстройство центральной нервной системы.

Этилен - по степени воздействия на организм человека относится к малоопасным веществам. При превышении ПДК вдыхание паров этилена может вызвать головную боль, головокружение, ослабление дыхания, нарушение кровообращения, оказывает наркотическое действие. Сжиженный этилен при попадании на кожу может вызвать поражение кожи, аналогичное ожогам.

5.1 Выбросы и отходы производства

Таблица 20 – Отходы

№ п/п	Наименование отходов, характеристика, состав, класс опасности, аппарат или стадия образования	Направление использования, метод очистки или уничтожения	Норма образования отходов, кг/т		
			По проекту	Достигнутые на момент составления технологического регламента	Примечание
Твердые отходы					
1.	Эластомерный продукт группы ЭП-БК – побочный продукт производства синтетического бутилкаучука	Реализуется потребителям.		0,7	
Жидких отходов не образуется					
Газообразных отходов не образуется					

В целях защиты окружающей среды от загрязнения в случае создания аварийной ситуации или при освобождении оборудования при остановке на ремонт предусмотрены следующие меры:

- сброс газовой фазы углеводородных продуктов при срабатывании ППК производится на факел через сепараторы О-170, О-170а, О-170б, О-170в, Л-170д, О-180;
- стравливание инертных газов из аппаратов производится по линиям ручного стравливания через сепараторы О-170, О-170б на факел;
- ливневые стоки с территории наружных установок № 1, 2, 3

собираются в заглубленные емкости Е-400/1,2,3 (соответственно), откуда по анализу периодически насосами Н-400а/1-3 откачиваются в химзагрязненную канализацию;

- фузельная вода с куба колонны КТ-272, сбрасываемая в химзагрязненную канализацию, постоянно контролируется лабораторией санитарно-экологического контроля на содержание метанола и углеводов;

- при подготовке оборудования к ремонту после предварительного освобождения аппаратов от продукта и продувки азотом со сбросом на факел, производится их пропарка по закрытой схеме со сливом парового конденсата в заглубленные емкости Е-400/1,2,3, откуда содержимое емкостей при наличии удовлетворительного анализа и по согласованию с отделом экологии откачивается насосами Н-400а/1,2,3 в химзагрязненную канализацию;

- отработанное масло собирается в бочки и вывозится в отделение регенерации масел товарно-сырьевого цеха.

На производстве СБК предусмотрена система канализаций- ливневая, химзагрязненная и фекальная.

Атмосферные осадки с кровли бытового корпуса БК-5 и производственных корпусов № 1, 2 через дождеприемные воронки по ливневым стоякам сбрасываются в колодцы № 1, 2, 6, 8, 10, 11, 13, 15 ливневой канализации.

Для сбора ливневых стоков наружных установок № 1, 2, 3 и освобождения аппаратов от воды установлены заглубленные емкости Е-400/1,2,3 (соответственно). Сточные воды из емкостей Е-400/1,2,3 насосами Н-400а/1,2,3 после отбора анализов на ХПК подаются в колодцы № 13, 144, 152 химзагрязненной канализации.

Отмывные воды скруббера А-750 и избыток циркуляционной воды узла дегазации сбрасываются в колодец № 156 химзагрязненной канализации.

Сброс отпарных вод с куба колонны КТ-272 ведется в колодец № 149

химзагрязненной канализации с регулярным отбором анализа на ХПК и метанол.

Из бытовых и производственных помещений вывод фекальной канализации осуществляется через колодцы № 1, 2, 3, 285, 288, 290.

Схемы канализаций представлены в технологическом регламенте.

Заключение

В настоящей бакалаврской работе описан способ оптимизации технологического процесса получения синтетического каучука – бутилкаучука растворным способом, а именно параметры и режим технологического процесса на стадии выделения целевого продукта. Оптимизация процесса удовлетворяет целевым намерениям для получения новой марки БК с наилучшими характеристиками. Приведены сравнительные характеристики целевого продукта и технологические параметры процесса.

В литературном обзоре рассмотрены основные аспекты процесса синтеза бутилкаучука, механизм реакции, способы получения, катализаторы процесса, проведен патентный поиск.

В технологической части описана технологическая схема получения бутилкаучука, основные характеристики сырья и готовой продукции.

Расчетная часть состоит из расчета материального баланса, энергетического баланса, так же произведен конструкционный расчет основного аппарата.

Список используемой литературы

1. Butyl Rubber: A Techno-commercial Profile". Chemical Weekly. 55 (12): 207–211. November 3, 2009.
2. Calvert, Polymer Latices and Their Applications, Applied Science Publishers, London, 1982.
3. D. C. Blackley, Synthetic Rubbers: Their Chemistry and Technology, Applied Science Publishers, London, 1983.
4. Orlov Yu.N., Abramova N.V., Grigoruk Zh.G. and etc. Promyshlennoyeproduktstvo i ispol'zovaniye elastomerov. 2014, no. 2, pp. 13-21.
5. R. Eirich, ed., Science and Technology of Rubber, Academic Press, New York, 1978.
6. S. D. Gehman, J. E. Field. Observations on the X- Ray Structure of Rubber and the Size and Shape of Rubber Crystallites. Journal of Applied Physics 1944. - 371-379 с.
7. А.А. Ляпков Материальные и тепловые расчеты в химической технологии. Учебное пособие, Томск, 2005.
8. А.Г. Касаткин. Основные процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов -10- е изд., стереотипное, доработанное.
9. Анализ продуктов производства синтетических каучуков / Под ред. И.В. Гармонова. — М.-Л.: Химия, 1964. — 316 с.
10. Ахметов С.А. и др. Технология оборудование процессов переработки нефти и газа. Учебное пособие / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов; под ред. С.А. Ахметова. - СПб.: Недра, 2006. - 868 с.
11. Гельперин Н. И. Основные процессы и аппараты химической технологии. В 2- х кн. М.: Химия, 1981. - 812 с.: ил.
12. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кн. М.: Химия, 1995, 400 с.: ил.
13. И.И. Юкельсон Технология основного органического синтеза, М.,

Химия, 1977, 820с.

14. Н.Н. Лебедев Химия и технология осно...
15. Орлов Ю.Н., Абрамова Н.В., Григорук Ж.Г. и др. Технологические параметры гетерогенного процесса синтеза бромбутилкаучука. // Промышленное производство и использование эластомеров. — 2014. — № 2. — С. 13-21.
16. Осипов АЛ, Орлов Ю.Н., Абрамова Н.В., Григорук Ж.Г., Пешехонова Г.И., Лебедева СА. Способ получения бромбутилкаучука. Пат. 2497832 РФ, 2013.
17. Полиизобутилен и сополимеры изобутилена. Г. Гютербок. Ленинград - 1962. стр. 204-206.
18. Постоянный технологический регламент производства СБК.
19. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: Учебник для вузов. - 3-е издание - М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. - 677 с.
20. Э. Игнатович. Химическая техника. Процессы и аппараты. Москва: Техносфера, 2007. - 656 с. ISBN 978-5-94836-153-3.
21. Ю.А. Сангалов, К.С. Минскер
Полимеры и сополимеры изобутилена. Издательство «Гилем», Уфа, 2001.
22. Ю.Н. Орлов, Ж.Г. Григорук, Н.В. Абрамова Исследование кинетических закономерностей синтеза бутилкаучука в среде изопентана и хлористого этила «Промышленное производство и использование эластомеров» №3, 2012.
23. Производственная инструкция ПИ-БК-5-32-20 по обслуживанию сополимеризации изобутилена с изопреном и усреднению полимеризата. Установка БК-5. Производство СБК.
24. Акт-отчет № 1819/5 «О результатах проведения опытно-промышленного выпуска бутилкаучука с широким ММР»

25. Постоянный технологический регламент производства синтетического бутилкаучука ТР-БК-5,6,8-36-18.