

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)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Экобиотехнология

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Влияние качества вырабатываемого изопрена и условий его
полимеризации на свойства цис -1,4- полиизопрена

Студент

М.А. Вихлянская

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент., П.П. Капустин

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

Тольятти 2020

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературно обзор способов очистки изопрена-мономера и его влияние на свойства цис-1,4 полиизопрена	7
1.1 Физико-химические свойства изопрена-мономера	7
1.2 Анализ способов получения изопрена-мономера	10
1.4 Синтетический метод получения изопрена на предприятии ООО «Тольяттикаучук»	20
1.5 Основные процессы производства цис-1,4-полиизопрена	25
1.6 Анализ основных технологических параметров производства цис-1,4 полиизопрена.....	27
1.7 Подготовка изопентан-изопреновой шихты	36
1.8 Влияние примесей вырабатываемого изопрена-мономера на качество цис-1,4 полиизопрена	38
Глава 2. Исследования влияния примесей на процесс полимеризации изопрена и качество полученного цис-1,4-полиизопрена.....	43
2.1 Методика определения влияния примесей на процесс полимеризации	43
2.2 Подготовка исходных реагентов и оборудования	44
2.3 Результаты исследований влияния примесей на кинетику	45
2.4 Методики проведения исследований на содержание	48
микропримесей в изопрене	48
2.5 Методика определения карбонильных соединений в углеводородах C5 производства изопренового каучука.....	49

2.6 Оценка полимеризационной активности изопрена на титановм катализаторе	58
Глава 3. Анализ технологии очистки от примесей вырабатываемого изопрена-мономера на предприятии ООО «Тольяттикаучук»	59
3.1 Технология очистки изопрена-мономера на установках ООО «Тольяттикаучук»	59
3.2 Технология очистки шихты от микропримесей, применяемая на установке синтеза изопренового каучука.....	66
3.3 Технологическое предложение очистки изопрена-мономера.....	66
3.4 Материальный баланс процесса хемосорбции	70
Заключение	74

Введение

Актуальность настоящего исследования обусловлена высокой чувствительностью процессов стереоспецифической полимеризации изопрена к примесям, содержащимся в мономере и растворителе. Данное явление было установлено еще в период пуска первых отечественных предприятий по производству изопренового каучука. По мере совершенствования «титанового» катализатора, отработки технологии и предъявления более жестких требований к качеству товарной продукции, требования к чистоте сырья также пересматривались.

Вопросы отрицательного влияния микропримесей на выпуск качественной товарной продукции остаются актуальными по сегодняшний день.

Таким образом, для обеспечения требуемого качества полиизопрена и оптимальных условий процесса полимеризации требуется разработка технологии очистки изопрена от содержащихся в нем микропримесей.

Объект исследования - изопрен, производимый предприятием ООО «Тольяттикаучук»;

Предметом исследования является состав микропримесей, содержащихся в изопрене, и их влияние на процесс полимеризации и свойства полиизопрена.

Цель магистерской работы: Повышение качества выпускаемого на предприятии ООО «Тольяттикаучука» цис-1,4-полиизопрена, снижением примесей в исходном мономере и оптимизацией технологии его получения.

Гипотеза исследования: предполагается, что снижение количества микропримесей в составе изопрена улучшит качество получаемого из него изопренового каучука.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Изучить технологию получения цис-1,4-полиизопрена и изопрена-мономера на ООО «Тольяттикаучук».

3. Провести анализ данных о влиянии, содержащихся в изопрене-мономере примесей на свойства цис -1,4-полиизопрена и на процесс его полимеризации.

2. Проанализировать влияние технологических параметров на процесс полимеризации изопрена и на качество цис-1,4-полиизопрен на ООО «Тольяттикаучук».

4. Провести исследования количественного и качественного содержания микропримесей в изопрене-мономере на предприятии ООО «Тольяттикаучук».

5. Разработать высокоэффективную технологию очистки изопрена от микропримесей.

Теоретико-методологическую основу для работы составили: научные труды отечественных и зарубежных ученых направленные на изучения свойств полиизопренового каучука, изопрена, а также способ очистки органических жидкостей от карбонильных соединений.

Методы исследования. В работе использованы методы исследования изопрена-мономера на содержание кислородосодержащих соединений, а также исследования влияния кислородосодержащих соединений на качество цис-1,4-полиизопрен.

Научная новизна исследования:

1. В работе впервые приводятся данные по составу микропримесей изопрена, производимого на ООО «Тольяттикаучук», и его активности в условиях полимеризации с титановым катализатором.

2. Предложен способ очистки изопрена от карбонильных соединений методом хемосорбции.

Теоретическая значимость исследования заключается в изучении свойств изопрена, а также влияния входящих в его состав микропримесей на качество полиизопренового каучука. Рассмотрены способы улучшения качества изопрена путем очистки его от микропримесей. Изучена действующая

технология очистки изопрена на предприятии ООО «Тольяттикаучук». Проведен патентный поиск отечественных и зарубежных методов и способов повышения качества изопрена.

Практическая значимость исследования заключается в проведении экспериментальной части, заключающейся в определении состава микропримесей изопрена, получаемого на установке ООО «Тольяттикаучук». Предложен способ улучшения качества изопрена путем включения в действующую технологическую схему колонны хемосорбции карбонильных соединений.

Экспериментальные данные, представленные в данной работе, могут быть использованы для дальнейшего изучения и совершенствования процессов очистки и полимеризации изопрена.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в поиске и анализе научной, технической и патентной литературы по теме исследования, проведении экспериментальной части исследования, выборе и обосновании способа очистки изопрена.

Апробация. Публикация «Влияние качества выбаратываемого изопрена и условий его полимеризации на свойства цис-11,4-полиизопрен» в научном журнале «Студенческий вестник» № 22(120), издательство «Интернаука», 2020 г.

На защиту выносятся:

Результаты экспериментальной части исследования по содержанию микропримесей в составе изопрена, производимого ООО «Тольяттикаучук».

Технические решения по совершенствованию технологии очистки изопрена, которые могут быть реализованы на площадке ООО «Тольяттикаучук».

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка используемых источников, включающего 52 наименований. Объем работы составляет 80 страниц машинописного текста, содержит 32 рисунков, 18 таблиц.

Глава 1. Литературно обзор способов очистки изопрена-мономера и его влияние на свойства цис-1,4 полиизопрена

1.1 Физико-химические свойства изопрена-мономера

Изопрен-мономер (2-метилбутадиен-1,3) относится к классу непредельных углеводород и принадлежит к диеновому ряду.

Мономер по своим физическим свойствам представляет собой бесцветную летучую жидкость, имеющую характерный запах.

Изопрен является мономером цис 1,4 полиизопрена, который в свою очередь является аналогом натурального каучука. Молекулы мономера так же входят в состав таких природных соединений как: изопреноидов, терпенов, терпеноидов.

Эмпирическая формула – C_5H_8 , структурная формула представлена на рисунке 1.

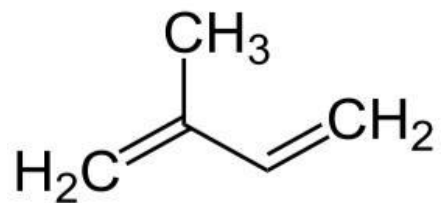


Рисунок 1 – Структурная формула изопрена.

Физические свойства изопрена представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физические свойства изопрена.

Молярная масса	68,11 г/моль
Температура кипения	34 ⁰ С
Плотность жидкой фазы при 20 ⁰ С и давлении 101,3 кПа	681 кг/м ³
Температура вспышки	- 54 °С
Температура плавления	- 145,95 °С
Температура самовоспламенения	400 °С

Изопрен практически не растворим в воде (0,38 г/л при 20^oC), но при этом он растворяется во любых соотношениях с этанолом, диэтиловым эфиром, ацетоном и бензолом [1-2].

Изопрен может образовывать азеотропные смеси с органическими растворителями и водой:

- 1) с метанолом (94,8% по массе изопрена; т. кип. 29,57 °C),
- 2) этанолом (97%; т. кип. 32,65 °C),
- 3) ацетоном (80%; т. кип. 30,5 °C),
- 4) изопентаном (8%; т. кип. 27,7 °C).
- 5) с водой (0,14% мас. воды с т. кип. 32,2^oC при атмосферном давлении)

Впервые изопрен-мономер был синтезирован пиролизным методом в 1860 году английским ученым Чарльзом Уильямсом. В лабораторных условиях самым распространённым методом получения изопрена является термическое разложение скипидарного масла в изопреновой лампе. Изопреновая лампа представляет собой прибор с нагреваемой электрическим током спиралью.

Натуральный каучук является полимером с молекулярной массой от 100000 до 1000000. В своем составе содержит несколько процентов других примесей, таких как белки, жирные кислоты, смолы и неорганические вещества. Главным источником натурального каучука является млечный сок гевеи бразильской. У каучукового дерева содержание каучука в млечном соке достигает почти 40—50%. Каучук, добываемый из этого растения, составляет ~ 92% мирового производства натурального каучука.

Встречается в природе еще один высокомолекулярный углеводород, идентичный по химическому составу натуральному каучуку, но отличающийся значительно меньшей эластичностью – гуттаперча. Гуттаперча или транс-1,4-полиизопрен является структурным изомером изопрена.

Многие виды деревьев, особенно дуб, выделяют в атмосферу изопрен. Растительность годовой выработки изопрена составляет в год почти 600 млн т, при этом одна часть изопрена вырабатывается широколиственными деревьями,

вторую производят кустарные растения. При вбрасывании в атмосферу изопрена его радикалы становятся свободными (гидроксил радикал) и по меньшей мере озон в разные вещества а именно: альдегиды, гидроксипероксиды, органические нитраты и эпоксиды, которые в свою очередь сшиваются с водными каплями, образуя аэрозоли или дымку. Подобного рода механизм используются деревьями не только для того, чтобы избежать перегрева листьев ультрафиолетовым излучением, но и для того, чтобы защититься главным образом от озона и от свободных радикалов [3-5].

По химическим свойствам изопрен - типичный представитель диеновых углеводородов. Химические свойства изопрена определяются в первую очередь наличием системы двойных сопряженных связей. Это очень реакционно-способное вещество, главной чертой которого является вступление в разнообразные реакции присоединения с другими классами соединений, а так же реакции образования полимеров и сополимеров (Рисунок 2).

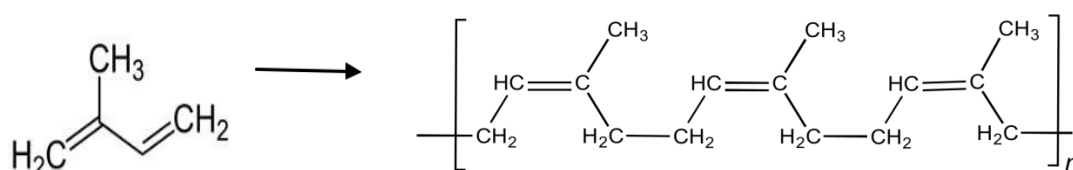


Рисунок 2 – Реакция полимеризации изопрена.

Изопрен является мономером натурального каучука, а так же исходным строительным материалом широкого ряда других природных соединений – изопреноидов и терпеноидов.

Способность при определенных условиях образовывать полимер, очень близкий по своим свойствам к натуральному каучуку явилась причиной высокого интереса к этому мономеру крупнотоннажной химической промышленности. Полиизопреновый каучук и резины на его основе – широко используемый в разных областях жизни материал, частично или полностью заменяющий натуральный каучук.

В дальнейшем с развитием новых химических технологий появились новые полимеры и сополимеры на основе изопрена, которые имеют целый ряд свойств и областей применения, недоступных для натурального каучука. Широкий класс таких полимеров называется «термоэластопласты» или ТЭПы. Даже производство такого уникального по своим свойствам полимера, как бутилкаучук невозможно без изопрена, которому он обязан своей эластичностью [6].

1.2 Анализ способов получения изопрена-мономера

Лабораторные методы синтеза изопрена из самых разнообразных исходных материалов обобщены в [19]. В промышленных синтезах изопрена при создании скелета C5 используются четыре принципа показанных на рисунке 3:

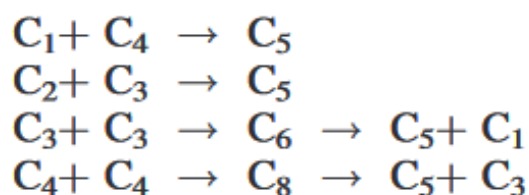


Рисунок 3 – Четыре принципа создания углеводородного скелета C5

1. Изобутен является строительным блоком C4 в нескольких синтезах этого типа (рис. 1). C1-компонентом может быть формальдегид (реакции 1, 2 и 3 на рисунке 4), один из его производных, или метанол. 1-молекула монооксида углерода также может использоваться в синтезе; этот путь включает гидроформилирование изобутена до 3-метилбутанала [30].

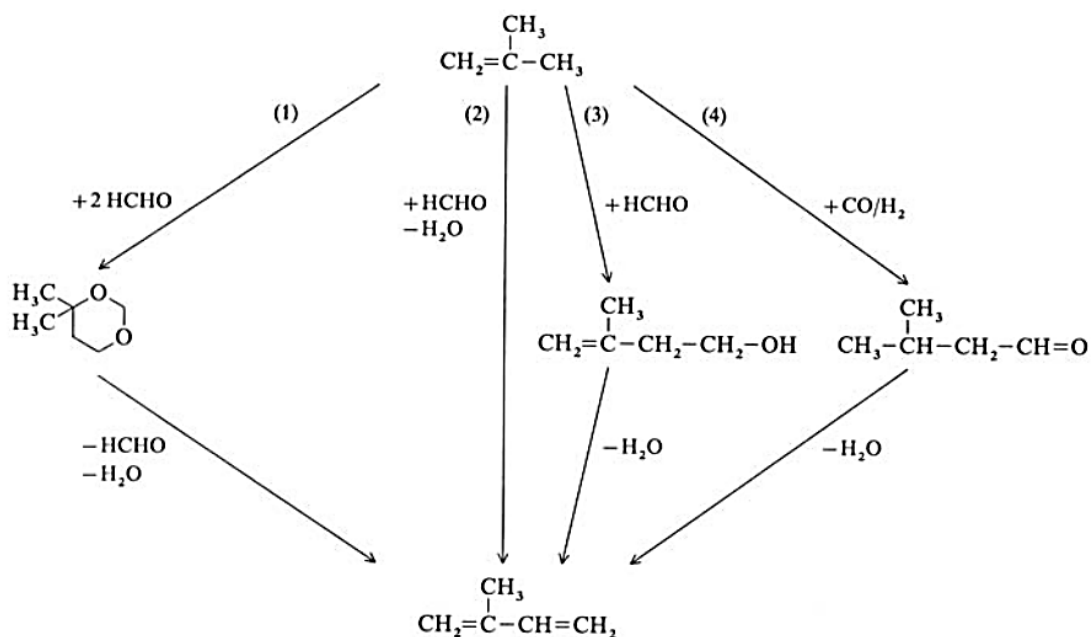


Рисунок 4 – Синтез изопрена из изобутена

Наиболее часто используемым методом является кислотно-катализируемое добавление формальдегида к изобутену (реакция Принса, в результате чего образуется 1,3-диоксан, который в газовой фазе (при 200 – 300°C) в присутствии кислотного катализатора для получения изопрена, с восстановлением половины отреагировавшего формальдегида. Впервые эта реакция была предложена для синтеза изопрена в 1938 г., и она стала широко известна благодаря работе Института нефти Франции. Метод получил широкое развитие, что связано с наличием готовых стартовых материалов. Отличия параметров процесса заключаются, прежде всего, по используемым катализаторам и инженерным деталям. Производственные мощности такого типа в настоящее время эксплуатируются в Японии.

Конечной целью разработок в области синтеза изопрена из изобутена и формальдегида было упрощение и повышение конкурентоспособности. Компания Takeda Chemical в Японии предложила одноступенчатую газофазную технологию (см. рис. 1, маршрут 2), в которой изобутен и формальдегид проходят через оксидные катализаторы при температуре 300°C. Большую

предварительную работу в этом направлении проделала компания British Hydrocarbon Chemicals.

Взаимодействие этилена и пропена в присутствии триэтилалюминия приводит к образованию 2-метила-1-бутена, который может быть дегидрирован до изопрена. Однако этот метод не выходил за рамки экспериментальной стадии, в то время как другой синтез изопрена на основе ацетилен и ацетона (рисунок 5), напротив, был доведен до производственных масштабов в Италии, производство которого эксплуатировалось несколько лет, однако в настоящее время установка не эксплуатируется. Завод, основанный на этом принципе, был построен в Южно-Африканской Республике. Производимый этим методом изопрен чрезвычайно чистый, но этот процесс относительно дорогостоящий.

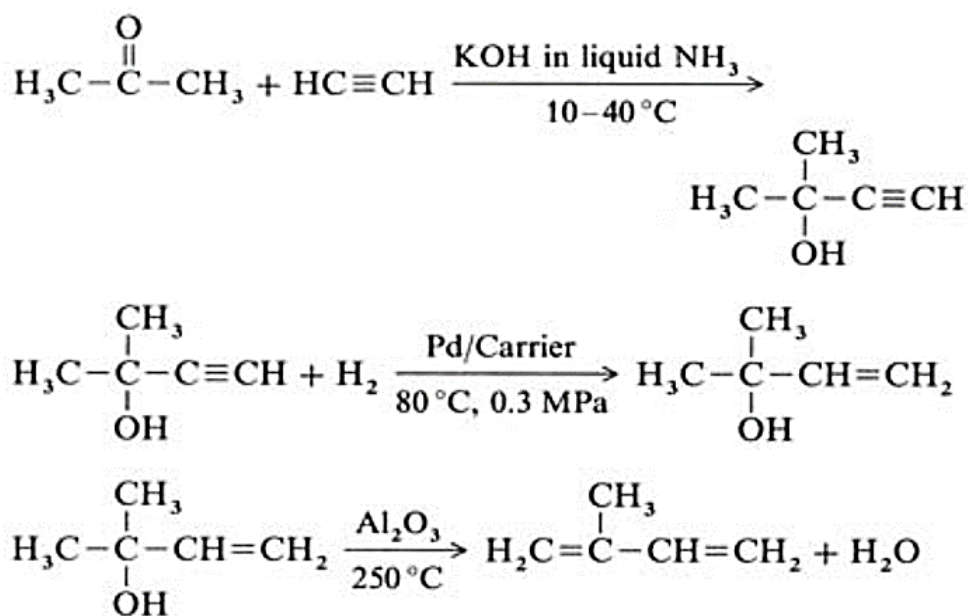


Рисунок 5 – Синтез изопрена из ацетилен и ацетона

Первая ступень синтеза изопрена (Рисунок 6) представляет собой димеризацию пропена до 2-метил-1-пентена. Он изомеризуется до 2-метила-2-пентена, который впоследствии крекируется с потерей метана для получения изопрена.

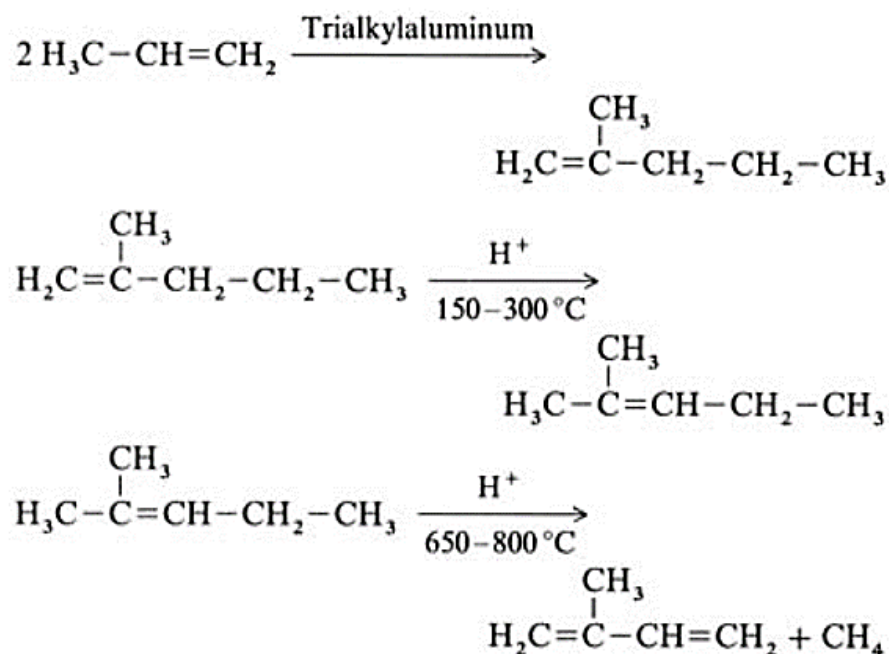


Рисунок 6 – Получение изопрена димеризацией пропена

Первый коммерческий синтез изопрена был основан на этом принципе (Бомонт, Техас). Производство было прекращено после пожара в 1975 году, так как оно перестало быть конкурентоспособным в связи с резким повышением цены на пропен.

Реакция обмена олефина представляет собой очень интересный подход к производству изопрена из легкодоступных нефтепродуктов. Таким образом, бутеновая фракция, содержащая 2-бутен и изобутен, дает 2-метил-2-бутен и пропан (Рисунок 7):

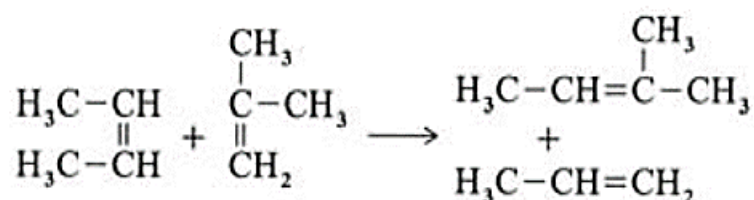


Рисунок 7 – Реакция обмена олефина

2-Метил-2-бутен может быть дегидрогенизирован до изопрена стандартными методами. Однако одним из недостатков реакции обмена является то, что все олефины в реакторе могут вступать в реакцию друг с другом, выходя за пределы спектра побочных продуктов. Это особенно верно, если исходным материалом является смесь технического бутена с 1-бутеном, которая представляет собой единственный экономически целесообразный стартовый материал.

Проанализирована статистика по объему производства изопрена ведущими производителями в России за несколько предыдущих лет. Данные представлены в тыс. тонн в таблице 2.

Таблица 2 – анализ статистических данных по объему производства изопрена

Производители	2014	2015	2016	2017
Нижекамскнефтехим	264,10	284,50	280,54	298,64
Синтез-Каучук, Стерлитамак	69,39	67,77	79,28	92,83
ООО «Тольяттикаучук»	64,69	67,72	60,93	75,73
Производство изопрена, всего	398,18	419,98	420,75	467,20

На выпуск качественного товарного изопрена и изопренового каучука, высокое влияние оказывают микропримеси содержащиеся в изопрене сырце.

В связи с этим также были проанализированы показатели качества изопрена мономера, синтезируемого разными методами получения. Показатели качества изопрена мономера представлены в таблице 3.

Таблица 3 – показатели качества изопрена мономера по России

Наименование компонента	Содержание компонента в изопрене-ректификате, % масс.			
	Норма по ТУ 38.103659	Пиролизный изопрен НКНХ «Синтезкаучук»	Продукт дегидрирования изопентана «Еврохим» на ОАО «НКНХ»	Продукт диоксанового процесса ООО «Тольяттикаучук»
Изопрен	99,0	99,0	91,9	99,3
Пиперилен	0,02	0,01	0,01	0,01
Циклопентадиен	0,0001	0,0001	0,00005	0,00005
α -ацетиленистые соединения	0,0002	0,0018	0,0018	0,0001
Карбонильные соединения	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002
Метилаль	0,0008	отс.	отс.	0,0002
МТБЭ	0,0001	отс.	отс.	0,0001
ТМК	не норм.	отс.	отс.	0,0004

1.3 Патентный анализ способов очистки изопрена-мономера и методов получения 1,4 цис полиизопрена

Результаты патентного поиска представлены в таблице 4.

Таблица 4. – Патентный поиск

№ патента	Название	Авторы	Ссылка в списке лит-ры
1	2	3	4
РФ 2151760 от 27.06.2000	Способ очистки изопрена от ацетиленовых углеводородов	Зиятдинов А.Ш., Курочкин Л.М., Садриева Ф.М. и др.	[7]
РФ 2237051 от 27.09.2004	Способ очистки изопрена от ацетиленовых углеводородов и установка для его осуществления	Абзалин З.А., Беланогов И.А., Борейко Н.П. и др.	[8]
РФ 2266887 от 27.12.2005	Способ очистки C ₅ -углеводородов	Яфизова В.П., Борейко Н.П., Кабанова Р.З. и др.	[9]
РФ 79054 от 21.12.2008	Каталитическая система для очистки диолефинов от примесей ацетиленовых соединений	Бальжинимаев Б.С., Загоруйко А. Н., Гильмутдинов Н.Р. и др.	[10]
РФ № 2236394 от 16.02.2001	Способ очистки жидкого углеводородного продукта	Роберт П.Х., Эдвар Ян., Эдуард Рудольф	[11]
РФ № 2622395 от 15.08.2016	Способ очистки гликогелей от микропримесей	Ленёв Д.А.	[12]
РФ № 2575926 от 17.11.2014	Способ получения изопрена	Барышников М.Б., Барышнекова М.А., Садова Н.А.	[13]
РФ № 1018344 от 20.12.1999	Способ очистки изопрена от примесей ацетиленовых углеводородов	Кичигин В.П., Кабиев Т.К., Хасанов А.С., и др.	[14]
РФ № 772075 от 12.02.2000	Способ очистки изопрена	Смирнов В.В., Сараев Б.А., Павлов С.Ю., и др.	[15]
РФ № 2622404 от 19.01.2016	Способ очистки жидких углеводородов от высокомолекулярных примесей	Зотов Р.А., Соколов Е.В., Гордеев А.В.	[16]
РФ № 1631944 От 10.05.2000	Способ очистки изопрена от циклопентадиена	Тужиков О.И., Хохлова Т.В., Шлахтер А.Э.	[17]

Таблица 4 – Продолжение

№ патента	Название	Авторы	Ссылка в списке лит-ры
1	2	3	4
РФ № 2539655 от 20.01.2015	Способ получения цис-1,4-полиизопрена	Баженов Ю.П., Жаворонков Д.А., Насыров И.Ш. и др.	[18]
РФ № 2006115196 от 20.11.2017	Способ получения изопрена.	Богатырев В.Ф	[19]

В патенте [7] приводится описание способа очистки изопрена от ацетиленовых примесей путем осуществления каталитического гидрирования изопрена водородом. Поток, поступающий на гидрирование, содержит в себе помимо свежего изопрена рецикл, в составе которого содержится остаточное количество непрореагировавшего водорода. Описываемый способ позволяет снизить содержание ацетиленовых углеводородов до 0,02% мас.

В патенте [8] предлагается подавать на стадию гидрирования поток изопрена, смешанный с водородсодержащим разом, предварительно турбулизованный в устройстве для ввода сырья реактора гидрирования. Описываемый способ позволяет добиться снижения расхода водородсодержащего газа на процесс очистки, а также улучшить эффективность гидрирования ацетиленовых углеводородов.

Патент [9] предлагает способ очистки углеводородов C₅, в т.ч. изопрена, от примесей циклопентадиена. Очистка осуществляется путем обработки изопрена циклогексаном. Процесс ведется в органическом растворителе (моноалкиловые эфиры алкиленгликолей или их смеси) и присутствии щелочного катализатора (KOH). Далее изопрен отделяется от примесей методом ректификации. Такая технология позволяет добиться полного отсутствия циклопентадиена в составе изопрена.

В патенте [10] приводится описание каталитической системы для очистки изопрена от примесей ацетиленовых углеводородов путем жидкофазного гидрирования. В составе каталитической системы в качестве активного

компонента используется палладий, в качестве носителя – микроволокна силикатного стекла.

В патенте [11] приводится способу очистки жидкого углеводородного продукта, включающего 5 мас.% и менее загрязняющих примесей, имеющих молекулярную массу по меньшей мере 1000, в котором поток продукта подвергают контакту с гидрофобной, непористой или нанопористой мембраной, а поток очищенного продукта выделяют в виде пермеата.

В патенте [12] предлагается адсорбционный способ удаления карбонильных соединений ионитами. Способ характеризуется как энергоэффективный, не загрязняющий продукты посторонними химикатами, позволяет организовать очистку потоков как непрерывный технологический процесс с короткими циклами регенерации сорбента.

В патенте [13] предлагается способ получения 4,4-диметил-1,3-диоксана конденсацией изобутилена с формальдегидом в присутствии кислотного катализатора. Использование предлагаемого способа обеспечивает снижение расхода катализатора, повышение конверсии изобутилена при сохранении высокой селективности его превращения, снижение выхода побочных продуктов на стадии синтеза ДМД, а также повышение производительности оборудования.

Патент [14] предлагает способ очистки изопрена от примесей ацетиленовых углеводородов путем жидкофазного гидрирования в присутствии катализатора на основе выщелаченного никель-алюминий-молибденового сплава, отличающийся тем, что, с целью повышения селективности процесса, используют катализатор, дополнительно содержащий хром.

Патент [15] предлагает способ очистки изопрена, полученного дегидрированием углеводородов C_5 или пиролизом бензина, от пиперилена и циклопентадиена с использованием ректификации, отличающийся тем, что, с целью упрощения технологии

процесса, очистку проводят путем экстрактивной ректификации в присутствии экстрагента, содержащего, мас. %:
Алифатический спирт C_3-C_{12} или фракцию спиртов C_8-C_{12} , выкипающую при 175 - 257°C, или гликоль C_2-C_5 - 50 - 99,8
Гидроокись щелочного или щелочноземельного металла - 0,1 - 12
Кетон C_3-C_6 - 0,02 - 49,9

Патент [16] Изобретение относится к способу очистки жидкого углеводородного продукта, содержащего не более 3 мас.% полимерных примесей, имеющих молекулярную массу по меньшей мере 8×10^5 г/моль, в котором жидкий углеводородный продукт подвергают контакту с гидрофобной пористой ультрафильтрационной инклюдированной мембраной, включающей подложку, слой полимерного субстрата, слой гидрофобного полимера.

Патент [17] Способ предлагает очистку изопрена от циклопентадиена нагреванием изопрена -сырца с ненасыщенным оксосодержащим соединением и дистилляцией смеси с получением очищенного продукта в виде дистиллята и остатка перегонки, содержащего примеси, отличающийся тем, что, с целью повышения глубины извлечения циклопентадиена, в качестве оксосодержащего соединения используют 0,001 - 1,0 мас.% бензохинона на изопрен -сырец при 20 - 60°C в течение 0,5 - 4,5 ч.

Патент [18] описывает способ получения цис-1,4-полиизопрена полимеризацией изопрена в растворе изопентана или смеси изопентана и изоамиленов в присутствии каталитического комплекса. Каталитический комплекс готовят взаимодействием смеси триизобутилалюминия и диизобутилалюминийгидрида (А) в толуоле, содержащей пиперилен (В) со спиртовым сольватом хлорида лантаноида (С). Мольное соотношение А:В:С составляет (12÷15):(1÷2):1. Технический результат – получение цис-1,4-полиизопрена с заданной вязкостью по Муни.

Патент [19] представляет способ получения изопрена, включающий жидкофазное взаимодействие формальдегида с изобутиленом в циркулирующей водной среде с фосфорной кислотой в качестве катализатора в две ступени, с использованием во 2-й ступени циркулирующего инертного органического растворителя для выделения изопрена, отличающийся тем, что процесс в обеих ступенях проводят в противоточных реакторах

Таким образом, исследования научного сообщества направлены на выявление новых способов очистки изопрена от примесей и получения изопрена.

1.4 Синтетический метод получения изопрена на предприятии ООО «Тольяттикаучук»

Одним из наиболее распространенных промышленных способов производства изопрена в настоящее время является разложение ДМД на изобутилен и формальдегид через промежуточное получение 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД). Синтетический метод получения изопрена осуществляется в две стадии. Первая стадия в присутствии кислотного катализатора представляет образования 4,4-диметилдиоксана путем синтеза изобутилена с формальдегидом. Вторая стадия расщиплет образовавшийся 4,4-диметилдиоксан-1,3 на изопрена на твердом катализаторе фосфатного типа, формальдегид и воду. В России представленным методом синтезируется около 53 % изопрена. В качестве исходного сырья на действующих заводах применяют метанол и изобутан. При взаимодействии метанола с кислородом при 600-700°C с участием катализатора серебра на пемзе образуется формальдегид. В реакторе протекают две реакции: первая реакция это окисление метилового спирта с выделением тепла и получение воды с поглощением тепла (Рисунок 8):

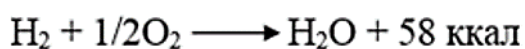


Рисунок 8 – Эндотермическое окисление спирта и экзотермическое образование воды.

Совместно с данными реакциями протекает процесс прямого окисления метанола до CH_2O , HCOOH , CO , CO_2 . Водный раствор формалина, который содержит примерно 37-40 вес.% формальдегида и 8-12% метанола. Перед подачей на синтез формальдегид идет на ректификацию, тем временем метанол возвращается на окисление, а затем добавляют H_2SO_4 1,3-1,5 вес. %. Преимущественно в виде сырья применяют изобутилен, который содержится во фракциях C_4 , выделенных из продуктов пиролиза или крекинга жидких углеводородов. Формальдегид конденсируется совместно с изобутиленом по реакции Принса в присутствии кислотного катализатора. Так как ДМД синтезируется при смешении двух нерастворимых фаз, то предел взаимодействия осуществляется одной реакционной водной фазы, а реакционная масса представляет двухфазную жидкую систему.

Для того, чтобы фракция углеводорода C_4 оставалась в жидкой фазе необходимо поддерживать параметры протекающего процесса: $t=85-95$ °С, $P=1,5-2$ МПа. В состав реакционной массы должен входить свободный формальдегид для предотвращения процесса полимеризации изобутилена. Соотношение изобутилена к формальдегиду составляет 1/2, а заданная конверсия по обоим реагентам 85-90%. Селективность синтеза диметилдиоксана по изобутилену 68—70% (свыше 10% изобутилена идет на образование триметилкарбинола —ТМК), по формальдегиду 80%. ТМК, содержащийся в ДМД, практически полностью превращается в изобутилен. Селективность по изопрену составляет 84—86% (мол.). ДМД синтезируется в реакторе идеального вытеснения, который работает по принципу прямо -или

противотока. В реакторе должен осуществляться эффективный массообмен между углеводородным и водным слоем, а также равномерный съем тепла, постоянная температура и постоянное время пребывания исходных компонентов в зоне реакции. Получение ДМД осуществляется в реакционном узле, который представляет систему труб в общем кожухе. Углеводородная фракция распыляется с высокой скоростью и расщепляется при контакте с навстречу движущейся водной фазой благодаря соплам, которые расположены на каждой трубе реактора.

Паровой конденсат в свою очередь поддерживает температуру и отвод тепла. Поддержание температуры и отвод тепла осуществляется паровым конденсатом, подающимся в межтрубное пространство. Схема промышленного реактора показана на рисунке 9.

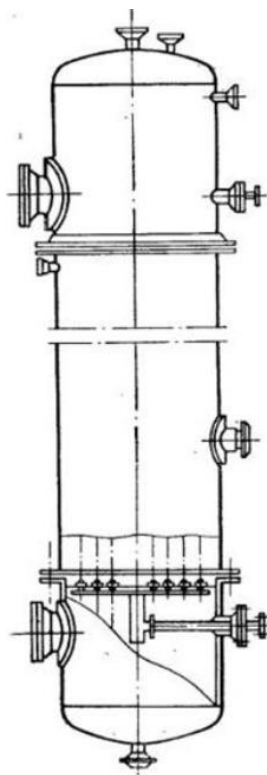


Рисунок 9 - Реактор синтеза ДМД

Технологическая схема синтеза ДМД представлена на рисунке 10.

Обозначения к схеме представлена в таблице 5.

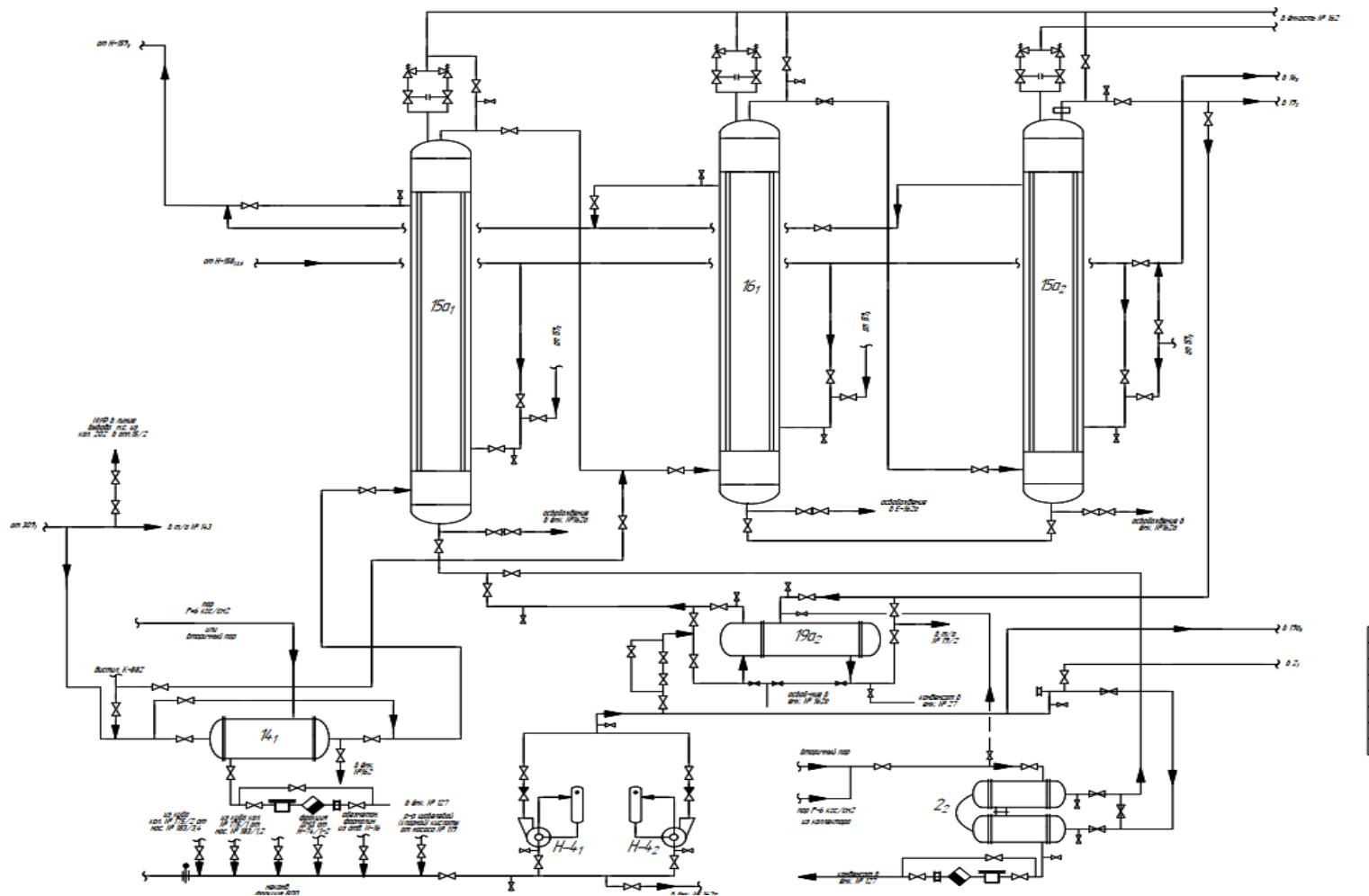


Рисунок 10 – Технологическая схема синтеза ДМД

Таблица 5 – Обозначения схемы синтеза ДМД

№ поз.	Наименование	Кол.
2 ₂	Теплообменник	1
4 _{1,2}	Насос	2
14 ₁	Теплообменник	1
15 _{a1,2}	Реактор	2
16 ₁	Реактор	1
15 ₂	Отстойник	1
19 _{a2}	Теплообменник	1

Вторая стадия синтеза изопрена протекает термokatалитическим разложением диметилдиоксана (ДМД). В процессе применяется компактный катализатор, представляющий собой смесь средних и кислых фосфатов кальция. Наиболее эффективными катализаторами разложения ДМД являются кальций фосфатные: КБФ-76у; КФ-83 (промотированный марганцем); КФМ-4 (модифицированный магнием). Разложение ДМД (реакция эндотермическая) осуществляется в токе водяного пара при температуре 270-390° С и давлении в реакторе не более 3,0 кгс/см².

Основные реакции процессакаталитического разложения ДМД:

- разложение 4,4-диметилдиоксана-1,3 с образованием изопрена;
- дегидратация непредельного спирта с получением изопрена.

Побочные реакции процесса каталитического разложения ДМД:

- разложение ДМД на исходные продукты синтеза: изобутилен и формальдегид;
- разложение ДМД с образованием непредельных спиртов, таких как изопропенилэтиловый спирт (ИПЭС), метилдигидропиран (МДГП), метилен-тетрагидропиран (МТГП), изомерные пентены (амилены), карбонильные соединения, циклопентадиен (ЦПД), окись углерода и др.

Формальдегид, изобутилен и ИПЭС направляются в рецикл, зеленое масло сжигается, а фракцию МДГП, представляющую собой смесь МДГП, МТГП и легких компонентов с температурой кипения 40-85°С (так называемая гексадиеновая фракция) направляется на каталитическое разложение. Выход

ВПП составляет 400-450 кг на 1 т изопрена. Легкая часть ВПП разлагается в изопрен и исходные продукты синтеза, а оставшаяся часть сжигается.

1.5 Основные процессы производства цис-1,4-полиизопрена

Цис-1,4-полиизопрен является каучуком общего назначения. Изопреновый каучук используют в изготовлении, как аналог натурального каучука при сочетании с другими эластомерами практически всех резиновых изделий, таких как: шинные покрытия, резинотехнические изделия, резиновой обуви. Также изопреновый полимер, который содержит неокрашенные и нетоксичные стабилизаторы, используют для изготовления изделий широкого потребления, таких как: медицинские изделия, резин, применяющихся в пищевой промышленности.

Получение высокомолекулярного цис-1,4-полиизопрена, обладающего определенными комплексом молекулярными характеристиками основывается на смешении изопрена в растворе изопентана и в присутствии каталитической системы на основе триизобутилалюминия и четыреххлористого титана.

Основными стадиями полимеризации являются:

- приготовление изопентан-изопреновой шихты;
- азеотропная осушка ИИШ;
- охлаждение ИИШ перед подачей на полимеризацию и ее очистка от влаги и примесей раствором ТИБА в толуоле.

Полимеризация изопрена в изопентане производится в двух или трех последовательно соединенных полимеризаторах №98 батарей II, IV и VI в присутствии многокомпонентного каталитического комплекса.

Изопентан-изопреновая шихта поступает в первый по ходу процесса полимеризатор №98. В этот же аппарат насосом №87 из аппарата №405 подается суспензия каталитического комплекса в толуоле. Полимеризат из

одного аппарата в другой перетекает за счёт давления, создаваемого насосами, подающими шихту и каталитический комплекс. Перед смесителем 105 подается раствор антиоксиданта для дезактивации каталитического комплекса. Полимеризат из аппаратов №105 подается в смеситель №501 для отмывки от продуктов разрушения каталитического комплекса умягченной водой, подаваемой насосом №139. Смесь полимеризата и воды из смесителей №501 поступает в отстойные емкости №500, где происходит расслаивание полимеризата и воды.

Процесс полимеризации осуществляется при температуре до 20-60 °С. Процесс полимеризации представлен на рисунке 11.

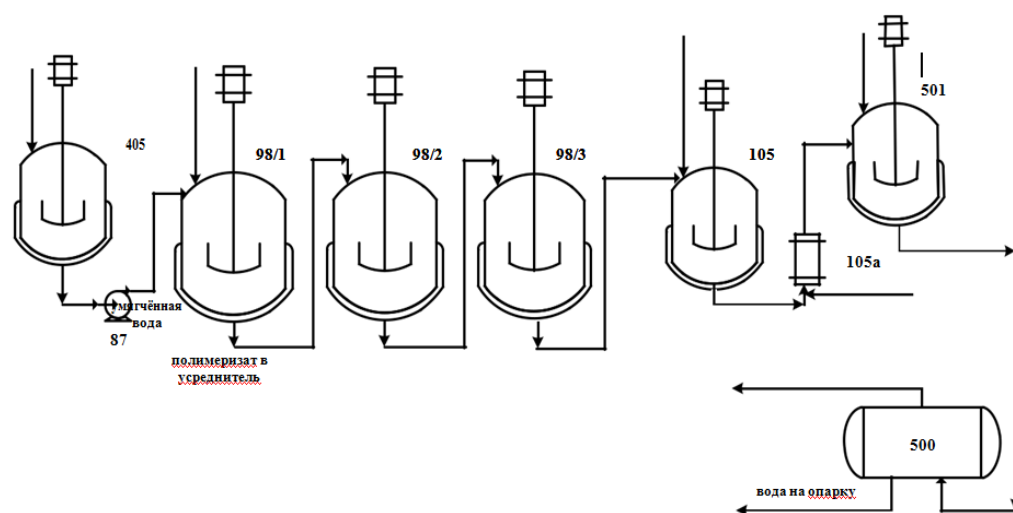


Рисунок 11 – Принципиальная схема блока полимеризации изопрена

Конкретные марки СКИ-3 применяют для производства изделий вакуумных резин и в производстве кабелей для изготовления электроизоляции. На основе изопренового каучука марки СКИ-3 изготавливают латекс, который применяется для производства губчатых резин и пленочных изделий.

Производство изопренового каучука на предприятии осуществляется с 1963 года. В течение всего этого продолжительного периода времени с целью получения высококачественного продукта процесс совершенствовался и оптимизировался.

В производстве СКИ ООО «Тольяттикаучук» выпускаются две марки изопренового каучука СКИ-3 и СКИ-3С. Отличие этих марок заключается в типе используемого стабилизатора – окрашивающего (для СКИ-3) и неокрашивающего (для СКИ-3С). В таблице представлены основные технологические параметры процесса полимеризации цис-1,4-полиизопрена.

1.6 Анализ основных технологических параметров производства цис-1,4 полиизопрена

Для обеспечения высокой эффективности производственного процесса и получения изопренового каучука, обладающего высокими потребительскими свойствами необходимо строго соблюдать технологические параметры и особенности всех процессов.

Стереоспецифическими называются такие реакции, в ходе которых из разных пространственных изомеров образуются стереоизомерно неравноценные соединения.

Изопреновый каучук – продукт стереоспецифической растворной полимеризации изопрена (2-метил-1,3-бутадиена). При полимеризации изопрена-мономера в зависимости от раскрытия связей возможно образование четырех типов звеньев, представленные на рисунке 12:

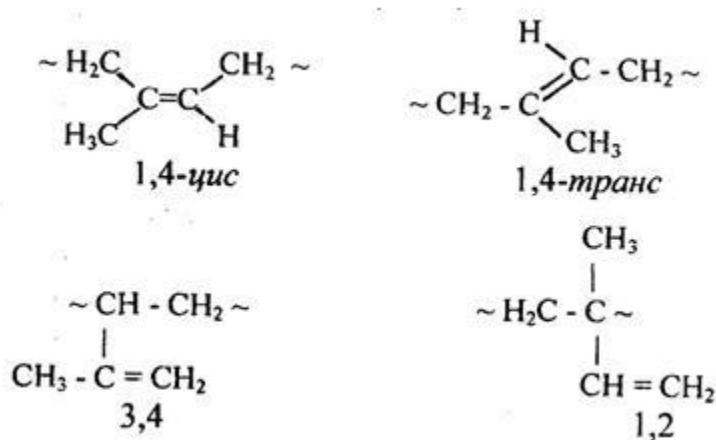


Рисунок 12 – Четыре типа образования звеньев

Поливариантность направлений вхождения молекул мономера в полимерную цепь обуславливает многообразие структурообразующих полиизопренов, которые отличаются друг от друга как относительным содержанием звеньев определённого типа, так и характером их расположения в макромолекулах.

Присоединение молекул изопрена-мономера в полимерах с типом цис- или транс-1,4- звеньев, происходит по принципу «голова к хвосту» (C1-C4), «голова к голове» (C1-C1) или «хвост к хвосту» (C4-C4); 3,4- или 1,2-полиизопрены могут иметь изо-, синдио- или атактическое расположение боковых заместителей. В регулярно построенных полимерах наблюдается статистическое или блочное соединение звеньев различной структуры.

Для количественного исследования микроструктуры полиизопренов используется главным образом ИК- и ПМР-спектры полимеров.

Самое высокое влияние на физико-механические свойства резины оказывает микроструктура полиизопрена. Прочность ненаполненных вулканизатов уменьшается с увеличением содержания 1,2- и 3,4-звеньев. Полимеры, имеющие очень малые значения эластичности, характеризуются повышенным содержанием 1,2- и 3,4- типов звеньев.

Производство высокомолекулярного СКИ-3 с высоким содержанием цис-1,4-звеньев не менее 96 % является важным в практическом отношении и обеспечивает проявление высокоэластических свойств полиизопрена в широком температурном интервале (от -110 до -72 °С соответственно до температур текучести свыше 100 °С).

При одинаковом содержании цис-1,4-звеньев в полимерах предпочтительно большее влияние на кристалличность оказывают 3,4-звенья, чем транс-1,4-звенья.

Относительное содержание цис-1,4- и транс-1,4 звеньев практически не влияет на температуру стеклования полиизопрена.

Натуральный каучук (100 % цис-1,4- полиизопрен) и балата (транс-1,4-полиизопрен) имеют близкие температуры стеклования (от -70 до -72 °С). В то же время те повышаются с увеличением доли 1,2- и 3,4- звеньев.

Влияние этих структур на температуру стеклования может быть выражено функцией: $T_g = -0,74 \cdot (100 - C)$, где C- суммарное содержание 1,2- и 3,4- звеньев (%)

Однородность микроструктуры полиизопрена очень важна для достижения высокой условной прочности при растяжении – одного из основных потребительских свойств синтетического изопренового каучука.

Синтетический полиизопрен является стереорегулярным. Его макромолекулы состоят из одинаковых по химическому составу звеньев, имеющих одинаковую пространственную конфигурацию, преимущественно 1,4-цис звенья. Для промышленного полиизопрена марки СКИ-3 характерна следующая микроструктура:

- 1,4-цис	-98
-1,4-транс	- 1
- 1,2-	- 0
- 3,4-	- 1
- «Голова к хвосту»	-98
- «Голова к голове»	- 1
- «Хвост к хвосту»	- 1

Его температура стеклования составляет 61- 62 °С. В промышленных масштабах производятся два типа синтетических цис-1,4-полиизопренов, полученных на основе литийалкильных катализаторов и катализаторах Циглера-Натта. Эти полиизопрены различаются по степени стереорегулярности, молекулярным характеристикам.

Также установлено, что высокой активностью и стереоселективностью обладают катализаторы на основе f-элементов – лантаноидов и актиноидов. Каталитические системы этих типов содержат органические соли или алкоголяты редкоземельных элементов, галогенсодержащие и

алюминийорганические или титанорганические соединения и проявляют высокую каталитическую активность и стереоселективность в реакции полимеризации. Могут быть также использованы комплексы хлоридов редкоземельных элементов в сочетании с алюминийалкилом.

Таблица 6 – технологические параметры процесса полимеризации цис-1,4-полиизопрена.

Наименование параметров	Значение
Концентрация исходной ИИШ	15-19
Дозировка каталитического комплекса, л/час	0,2-0,5
Содержание сухого остатка, С %масс	10-13
Температура процесса, t°С	20-60
Давление, Р атм	1-5
Температура в первом аппарата, t°С	Не выше 60 с колебанием от заданной в 1°С
Температура в последнем аппарате, t°С	Не выше 65 колебанием от заданной в 1°С

Температура оказывает значительное влияние на процесс самопроизвольной полимеризации изопрена. В отсутствие ингибиторов за 24 час: при температуре 100⁰С образуется 8,4% термополимера; 80⁰С - 3,5%; 60⁰С - 1,5%; 40⁰С - за этот промежуток времени термополимер не образуется. Влияние температуры на процесс полимеризации представлено на рисунке 13.

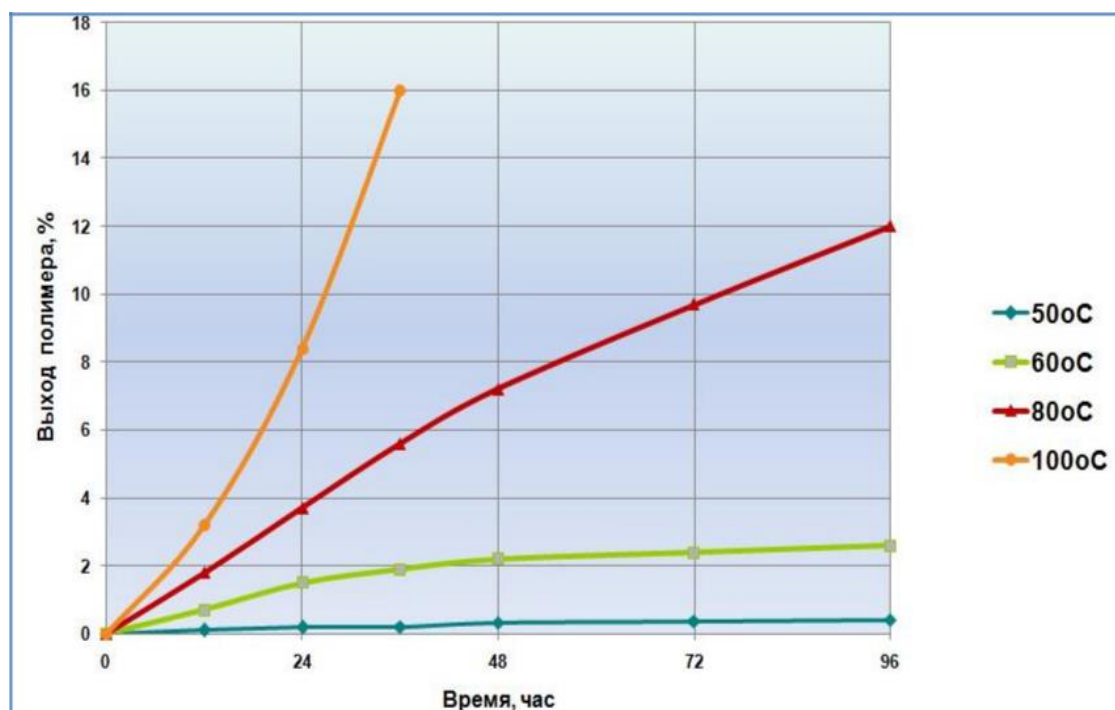


Рисунок 13 – Влияние температуры на процесс полимеризации

Влияние температуры на процесс самопроизвольной термополимеризации изопрена конц. 99,4%

Выход полимера во времени монотонно возрастает при температуре 80°C и в исследуемом интервале носит практически линейный характер, при температурах 50 и 60°C выход полимера возрастает во времени незначительно. При 100°C кинетика термополимеризации изопрена имеет ускоряющийся характер. Поэтому все процессы, связанные с выделением и очисткой изопрена, ведут при температурах ниже 100°C.

Влияние концентрации изопрена в пределах 80-99 %масс на процесс его самопроизвольной полимеризации при температуре 60°C приведено на рисунке 14.

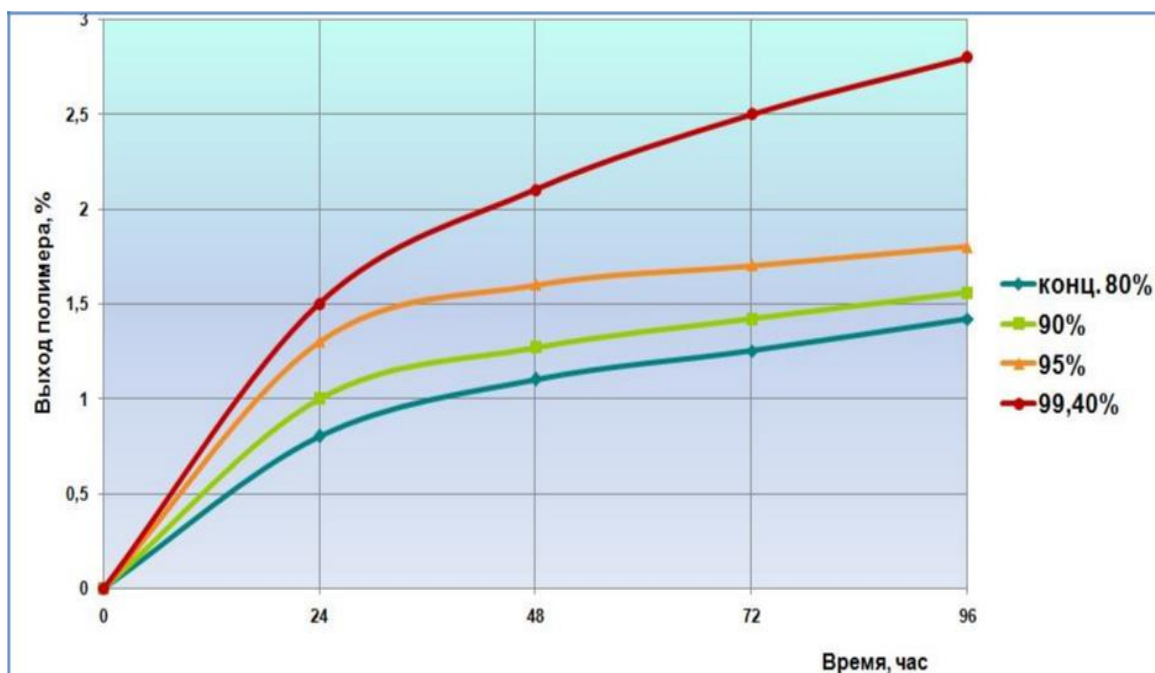


Рисунок 14 – Влияние концентрации изопрена на процесс полимеризации

Влияние концентрации изопрена на процесс его самопроизвольной термополимеризации при температуре 60°C

Выход полимера во времени монотонно возрастает при всех исследуемых концентрациях. С увеличением концентрации изопрена с 80 до 99,4% скорость реакции термополимеризации увеличивается в 1,5-2 раза.

Следует отметить, что при одной и той же концентрации изопрена скорость реакции полимеризации при температуре 80°C ~ в 2-3 раза выше, чем при 60°C . Там, где возможно вести процесс переработки углеводородного сырья, содержащего мономер, при низких температурах самопроизвольная полимеризация мономера будет значительно снижена.

Одними из самых важных технологических параметров полимера являются его молекулярно-массовое распределение, молекулярная масса, степень сшивания и разветвления. Полиизопрен с повышенным молекулярно-массовым распределением определяется лучшими технологическими свойствами в сравнении с аналогичными полимерами, которые в свою очередь

отличаются наиболее узким ММР. Качественные характеристики цис-1,4-полиизопрена представлены в таблице

Для образцов СКИ-3, получаемых с применением титанового катализатора отсутствует корреляция между показателями пластичности, вязкости по Муни и средневязкостной молекулярной массой. Это обусловлено молекулярными особенностями «титанового» полиизопрена. «титановый» полиизопрен состоит из золь- и гель-фракции*.

Под термином гель-фракция полиизопренового каучука представляют количество полимера, нерастворимого в статических условиях гексана. Гель в синтетическом каучуке образован ковалентными связями.

Один из возможных механизмов образования гель-фракции в синтетическом полиизопрене, получаемом на гетерогенном комплексном металлорганическом катализаторе. По теории Поддубного и Гречановского при достаточно высокой степени полимеризации длина макромолекул становится соизмеримой с расстояниями между частицами катализатора. Поскольку в полимерных цепях содержится значительное количество ненасыщенных групп, возможна сополимеризация макромолекул, связанных с различными частицами катализатора. При этом возникают вторичные полимер-катализаторные структуры, число макромолекул в которых составляет 10^2 – 10^3 . Эти структуры образуют микрогель, при связывании частиц которого между собой образуется макрогель (гель-фракция). Нельзя исключить и вероятность переноса цепи через полимер, возможный при анионной полимеризации. От плотности структурирования частиц в макрогеле различают плотный и рыхлый гель, отличающийся индексом набухания в гексане. Качественные характеристик полиизпрена представлены в таблице 7.

Таблица 7 - качественные характеристики цис-1,4-полиизопрена.

Наименование показателей	Норма для марки
Плотность (ρ), при 20°C кг/м ³	910-920
Температура воспламенения, t°C	290
Температура самовоспламенения, t°C	320
Вязкость по Муни (100 °C)	67-85
Пластичность, (ед)	0,3-0,48
Эластичное восстановление после определения пластичности, мм (не более)	1,5-1,8
Условия прочности при растяжении, МПа (кгс/см ²), не менее при 23 °C	27,0-27,5
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	500
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,8
Массовая доля стеариновой кислоты,%	0,6-1,4

Полиизопрен с содержанием плотного геля (индекс набухания <20), обладает низкими прочностными свойствами, а также плохо подвергается дальнейшей утилизации и перерабатывается.

Гель фракция с рыхлой структурой может разрушиться в том случае, если в процессе технологической обработки полимера окажут влияние сдвиговые напряжения.

В качестве наполнителя в полимере остается плотный гель.

Плотный гель сам по себе кристаллизуется быстрее, чем исходный полимер и золь-фракция. В то же время с повышением содержания гель-фракции в каучуке полупериод кристаллизации его вначале уменьшается, затем возрастает.

Такой характер влияния геля объясняется с одной стороны, ускорением образования зародышей кристаллов и, с другой стороны, уменьшением подвижности цепей и нарушением их структуры.

В серийном каучуке СКИ, полученном в алифатическом растворителе средняя молекулярная масса золь-фракции равна $(1,2 \div 1,5) \cdot 10^6$, а содержание гель-фракции находится на уровне 10 % масс.

Для золь-фракции СКИ указанные зависимости имеют обычный вид: при увеличении молекулярной массы (характеристической вязкости) вязкость по Муни возрастает, а пластичность уменьшается

Катализатор полимеризации – сердце сложного технологического процесса, определяющее как кинетические особенности процесса, так и свойства получаемого продукта.

Наиболее распространенной каталитической системой при получении 1,4-цис-изопренового каучука является титановая, состоящая из β - TiCl_3 и алюминийорганического соединения (каучук СКИ-3).

Получение катализатора в промышленности – это самостоятельная производственная операция.

Известно, что каталитический комплекс полимеризации изопрена представляет собой комплексное соединение (Рисунок 15) β -модификации TiCl_3 и диизобутилалюминийхлорида:

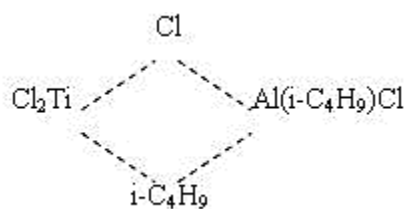


Рисунок 15 – Комплексное соединение

Образование комплекса происходит прямым взаимодействием растворов эфирата ТИБА и TiCl_4 .

В настоящее время в производстве СКИ используется пятикомпонентный модифицированный каталитический комплекс: ТИБА: TiCl_4 :ДФО:пиперилен:дипроксид.

1.7 Подготовка изопентан-изопреновой шихты

Процесс полимеризации изопрена-мономера осуществляется в разных альфатических и ароматических углеводородах, которые растворяют образовавшийся полимер.

В большинстве случаев скорость процесса полимеризации симбатна скорости растворения полимера в растворителе. При невысокой скорости растворения полимер обволакивает активные центры катализатора, что приводит к снижению скорости процесса полимеризации.

. Самыми лучшими растворителями в процессе подготовки шихты являются такие известные растворители, как: пентан, гексан, гептан. Следующие растворители по актуальности в применении процесса получения цис-1,4-полиизопрена это такие растворители как: изопентан, бутан, изооктан. Испытанные растворители не существенно влияют на микроструктуру полиизопрен. При использовании бензола и изопентана в качестве растворителей наблюдается более высокая скорость полимеризации, но в производстве цис-1,4-полиизопрена на ООО «Тольяттикаучук» нашел применение изопентановый растворитель. Для технологического оформления процесса изопентан считается более удобным растворителем.

В сравнении с другими растворителями изопентан обладает такими достоинствами как: невысокая вязкость полимеризата, возможность образования высокомолекулярного полимера в течение всего процесса полимеризации, а также обладает низкой температурой кипения, которая облегчает процесс выделения каучука.

Для подготовки изопентан-изопреновой шихты подаваемой на полимеризацию изопрен-ректификат и растворитель смешивают в рассчитанных количествах с возвратной изопентан-изопреновой фракцией, которая проходит предварительную очистку. Определение количественного состава шихты осуществляется хроматографическим методом анализа. Перед

подачей в полимеризаторы ИИШ охлаждают, что позволяет снимать значительную часть тепла.

В процессе полимеризации в присутствии ацетиленистых По характеру влияния на процесс полимеризации примеси, содержащиеся в изопрене-мономере, делятся на две группы:

- К первой относятся вещества, вступающие в реакцию с активными центрами каталитического комплекса, но при этом не взаимодействующие с растущими макромолекулами. В присутствии макромолекул значительно снижается содержание 1,4-цис-звеньев и соответственно молекулярная масса полимера.

Ко второй примеси, обрывающие процесс полимеризации, но практически не реагирующие с активными центрами катализатора. Они приводят к увеличению индукционного периода, существенному снижению скорости полимеризации и молекулярной массы полимера.

Наиболее сильным каталитическим ядом для полимеризации изопрена является циклопентадиен (ЦПД). Исследования двухкомпонентного каталитического комплекса проведённые Коротковым и его сотрудниками, показали, что низкое содержание ЦПД практически не влияет на значение средневесовой молекулярной массы (M_w) полимера, а в количестве $0,014 \times 10^{-3}$ моль/л приводит к значительному индукционному периоду и изменению кинетики процесса полимеризации. Высокая концентрация ЦПД снижает M_w в 3-4 раза и при концентрации $1,5 \times 10^{-3}$ моль/л каталитический комплекс разрушается полностью.

Для углеводородов характерно увеличение индукционного периода и уменьшение молекулярной массы получаемого полиизопрена.

Особое влияние на полимеризации оказывают кислородосодержащие соединений и влага в ИИШ, а именно значительно снижается скорость полимеризации, приводит к низкой молекулярной массе полиизопрена, увеличению гель-фракции и при контакте с компонентами катализатора и полимеризатом приводит к образованию структурированного полимера.

1.8 Влияние примесей вырабатываемого изопрена-мономера на качество цис-1,4 полиизопрена

Примеси в составе изопрена, поступающего на стадию полимеризации, значительно влияют на сам процесс. Требования к чистоте исходного изопрена регулярно пересматриваются и изменяются с приходом новых технологий и модернизаций процесса. На сегодняшний день до сих пор остаются актуальными вопросы чистоты исходного реагента, т.к. примеси содержащиеся в мономере влияют на активность каталитических систем, в частности, рассматриваемой в работе титановой каталитической системы. [19]

Количество и состав примесей в изопрене зависят от способа его получения. Большая часть сопутствующих изопрену веществ в процессе полимеризации влияет на кинетику образования целевого продукта и его качество. Так, концентрация воды в изопрене, превышающая 0,001%, является причиной увеличения индукционного периода процесса и повышенным содержанием геля в образующемся полиизопрене.

Микроструктура полиизопрена зависит от содержания в исходном сырье димеров изопрена. Отрицательно сказывается на скорости процесса полимеризации содержание в смеси изобутилена. Циклопентадиен представляет собой каталитический яд при содержании его более 0,1%, а его концентрация 0,0001% мас. значительно увеличивает длительность процесса.

Ацетилен и его производные, а также диеновые углеводороды приводят к увеличению индукционного периода и существенному снижению скорости полимеризации [20, 21].

В работе [22] описывается влияние примесей изопрена на процесс полимеризации.

В таблице 8 представлены значения ПДК примесей в составе исходного изопрена в условиях применения в процессе полимеризации титанового катализатора.

Таблица 8 – ПДК микропримесей в составе изопрена в процессе полимеризации

Наименование компонента:	ПДК, 10^{-3} % мас.
Тиофен	25
Ацетон	1
Метилэтилкетон	7
н-Бутиловый спирт	0,8
Метил-трет-бутиловый эфир	0,1
Циклопентадиен	0,1
Пиперилен	470
Метилэтилацетилен	2,8
Винилацетилен	0,6
Изопропилацетилен	2,1
Бутилмеркаптан	0,4
Диэтилсульфид	0,9

Сильнейшим ингибитором процесса является циклопентадиен, влияние которого на процесс заметно при содержании его менее 1 м.д. [23]

В работе [22] проводится исследование трех образцов изопрена, одним из которых является продукт ООО «Тольяттикаучук» (№2), полученный из изобутилена и формальдегида по известной технологии через 4,4-диметил-1,3-диоксан. Помимо изопрена производства ООО «Тольяттикаучук» исследовались образцы изопрена, полученные из изобутилена и формальдегида по жидкофазной технологии ОАО «Нижекамскнефтехим» (№1) и двухстадийным дегидрированием изопентана ОАО «Синтезкаучук» (№3).

Согласно данным таблице 10 состав изопрена, полученного различными технологиями, отличается. Особенно заметно различие в содержании ацетиленовых углеводородов и амиленов. Из данных таблице 9 видно, что ацетиленовые углеводороды являются сильными каталитическими ядами для титановых каталитических систем. Образцы №2 и №3 характеризуются содержанием бутена-1, соответствующим или превышающим ПДК.

Таблица 9 – Состав изопрена-мономера

Компонент	Содержание, % масс.		
	№1	№2	№3
Изопрен	99,53	99,42	97,42
транс-Бутен-2	0,0053	-	0,0006
Бутен-1	-	-	0,0012
Изобутилен	0,0426	0,0003	0,0213
цис-Бутен-2	0,0173	-	-
Бутадиен	0,0004	0,0020	0,0009
α -Изоамилены+ циклопентен	0,0248	0,0476	0,1630
β -транс-Амилен	0,0061	0,0006	0,0107
β -Изоамилен	0,2187	0,3290	1,811
α -н-Амилен	-	0,0106	-
γ -Изоамилен	0,0635	0,1522	0,4962
β -цис-Амилен	0,0036	0,0009	0,0209
Бутин-2	0,0006	0,0011	-
Метилциклобутан	0,0002	0,0083	0,0005
Пиперилен	0,0072	0,0011	

Данные о влиянии содержания амиленов в изопрене весьма противоречивы. Так, например, в работе [24] приводятся данные о ПДК β -амиленов в расчете на изопрен 7-8% мас. Однако производстве промышленного каучука СКИ-3 допускается концентрация амиленов в реакционной смеси, равная 15-20%. На рисунке 15 приводятся результаты исследования кинетики процесса полимеризации изопрена в среде изопентана и амиленах.

В результате исследований кинетики процесса полимеризации на неодимовом катализаторе и свойств образующегося полимера был сделан следующий вывод: при производстве изопрена из сырья, представляющего собой изопрен-изоамиленовую фракцию, значительных изменений в микроструктуре полимеров, физико-механических показателей, а также молекулярных параметрах по сравнению с использованием изопентана обнаружено не было.

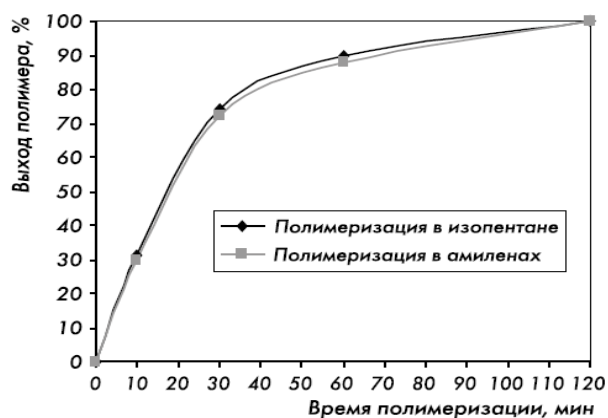


Рисунок 15 – Кинетика процесса полимеризации изопрена в зависимости от используемого растворителя

Присутствие в пиперилена в составе изопрена оказывает влияние на процесс полимеризации, только если концентрация его достигает десятых долей процента. При этом пиперилен вступает в реакцию полимеризации, в результате которой образуются сополимеры.

В работе [25] описывается влияние примесей-доноров в составе сырья на процесс полимеризации, проводимый с участием каталитической системы, состоящей из хлорида титана (III) и триэтилалюминия.

Оба компонента легко реагируют с соединениями, которые имеют в своем составе атом со свободной парой электронов. Такая реакционная способность триэтилалюминия является причиной того, что при нормальных условиях он представляет собой димер.

Триалкилалюминии образуют комплексы с донорами, некоторые из которых настолько стабильны, что попытки разложить их на исходные компоненты часто приводят к разрушению всей молекулы.

Однако доноры не только атакуют молекулы триалкилалюминия. Поверхность трихлорида титана обладает высокими адсорбирующими способностями. Переходный металл (Ti) с не полностью заполненными орбиталями открывает возможности для хемосорбции как для молекул

олефинов, так и молекул, содержащих атомы V и VI групп периодической системы.

При хемосорбции непредельных углеводородов происходит перенос π -электронов двойной связи на незаполненные орбитали переходного металла. Аналогичное взаимодействие происходит с молекулами, имеющими свободную электронную пару. Конечные соединения, способные к координации, покрывают часть активной поверхности; некоторые из них действуют как каталитические яды и влияют на ход полимеризации.

В работе исследовались влияние веществ донорного типа в составе сырья на основные показатели процесса полимеризации (скорость процесса, молекулярный вес полимера и т.д.). Очевидно, что взаимодействие между донорами и твердой фазой катализатора согласуется с правилами адсорбции (за исключением случаев, включающих более глубокие изменения твердой фазы во время реакции, например, ее растворение). Сорбированные соединения оказывают существенное влияние на процесс полимеризации. Они вступают в процесс более интенсивно, чем продукты взаимодействия веществ донорного типа с триалкилалюминием, которое обычно приводит к образованию сложных соединений, не оказывающих столь сильного влияния на ход полимеризации. Было обнаружено, что на течение процесса полимеризации наибольшее влияние оказывают примеси, содержащие в молекуле свободные электронные пары (COS , CS_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, H_2O , H_2S). С небольшими исключениями было обнаружено, что молекулярная масса увеличивается за счет действия примесей.

Выводы

Таким образом, содержащиеся в изопрене-ректификате примеси значительно влияют на качество полиизопрена, а также на параметры полимеризации и активность катализатора. Вне зависимости от строения примесей присутствие их в реакционной смеси увеличивает молекулярную массу готового полимера. Предполагается, что снижение содержания микропримесей в составе изопрена позволит получать полиизопрен с заданными качественными характеристиками.

Глава 2. Исследования влияния примесей на процесс полимеризации изопрена и качество полученного цис-1,4-полиизопрена

2.1 Методика определения влияния примесей на процесс полимеризации

Исследования влияния кислородосодержащих и непредельных соединений, на кинетику полимеризации изопрена проводили дилатометрическим методом при дозировке комплексного катализатора в количестве 0,4% масс на изопрен.

Каждое соединение исследовали индивидуально при отсутствии в системе других примесей. В день постановки опыта соединение переиспаряли и сушили. В работе использовали растворы примесей в изопентане с концентрациями 0,002 г/мл и 0,00004 г/мл. Ввод примеси осуществляли в изопентан-изопреновую шихту до загрузки катализатора.

В работе использовался пятикомпонентный каталитический комплекс.

Для определения предельно-допустимых концентраций примесей в изопрене, а также для определения концентрации активных центров использовали метод дозированного ввода исследуемых соединений.

Для исследования влияния примесей на свойства полиизопрена получены образцы каучука полимеризации в присутствии примесей и без них (контрольные образцы).

Полимеризацию проводили в 6 л аппарате из нержавеющей стали, снабженном пропеллерной мешалкой с числом оборотов 250 об/мин и рубашкой для подачи пара и хладагента. Концентрация изопрена в шихте составляла 15 %об, дозировка катализатора – 0,6% масс. на мономер.

Деактивацию катализатора (этанолом) и стабилизацию полимера осуществляли совместно.

Полимеризат от продуктов разрушения катализатора отмывали дистиллированной водой при соотношении полимеризат : вода = 1:1 и температуре 20 °С.

Дезгазацию и сушку каучука проводили в шкафу с принудительной подачей воздуха с температурой 80 °С.

2.2 Подготовка исходных реагентов и оборудования

Реактивы:

- триизобутилалюминий, 1 М раствор в толуоле (в сосуде Шленка)
- тетрахлорид титана, 1 М раствор толуоле (в сосуде Шленка)
- изопрен, 25% раствор в толуоле или гексане (в сосуде Шленка)
- толуол или гексан
- этиловый спирт
- охлаждающая смесь

Оборудование:

- установка для полимеризации
- дилатометр
- шприцы типа «Рекорд» на 1-2, 5-10 и 50 мл с иглами № 1 и 2
- эксикатор с Al₂O₃, для хранения шприцев
- стакан химический вместимостью 200 мл
- баллон с аргоном или азотом
- баня для охлаждающей смеси
- термометр водяной
- секундомер
- магнитная мешалка

В стеклянный реактор осушенным аргоном или ацетона, вводят из сосуда Шленка рассчитанное количество раствора толуола, 0,5 мл тетрахлорида титана , охлаждают реактор в охлаждающей смеси до 20 °С в течение 20 мин и затем при работающей мешалке и охлаждении вводят из

сосуда Шленка рассчитанное количество раствора триизобутилалюминия в толуоле. Полученную суспензию смешивают в течении 10 мин и ставят при температуре приготовления на 1-2 ч для созревания. Далее производят отбор суспензии шприцом и вводят в сосуд полимеризации, т е дилатометр.

Дилатометр нагревают при температуре 180-200 °С в течение 1 ч, затем наполняют инертным газом и далее нагревают. Операция повторяется 2-3 раза, затем дилатометр остужается.

После подготовки дилатометра, его помещают в термостат, который предварительно установлен на магнитной мешалке и доводят до заданной температуры. Заполненный поршень инертным газом помещают в сосуд с изопреном и отбирают приблизительно 3-4 мл изопрена. Заполненный изопреном шприц вынимают. Затем шприцем прокалывают пробку дилатометра и иглой №2 прокалывают эту же пробку для выхода инертного газа. Растворитель в дилатометр вводят подобным образом.

После введения шихты содержимое дилатометра перемешивают на магнитной мешалке в течение 5 минут. Количество раствора катализатора рассчитывают по формуле:

$$\frac{V_{из} \cdot \rho \cdot P}{C \cdot 100} ;$$

где, V- объем изопрена, мл;

ρ –плотность изопрена, г/см³;

P – массовая доля вводимого катализатора, %;

C – концентрация катализатора, г/мл

2.3 Результаты исследований влияния примесей на кинетику

На рисунках 16, 17 представлены результаты кинетических исследований процесса полимеризации изопрена в присутствии примесей.

Полученные данные показывают, что степень влияния примесей на кинетику полимеризации изопрена зависит от природы исследуемых

соединений. Наиболее сильнодействующими являются кислородосодержащие, ацетиленовые соединения и метиленциклобутан. Присутствие этих примесей в системе значительно снижает скорость полимеризации при их концентрациях в изопрене в количестве 0,001 % масс.

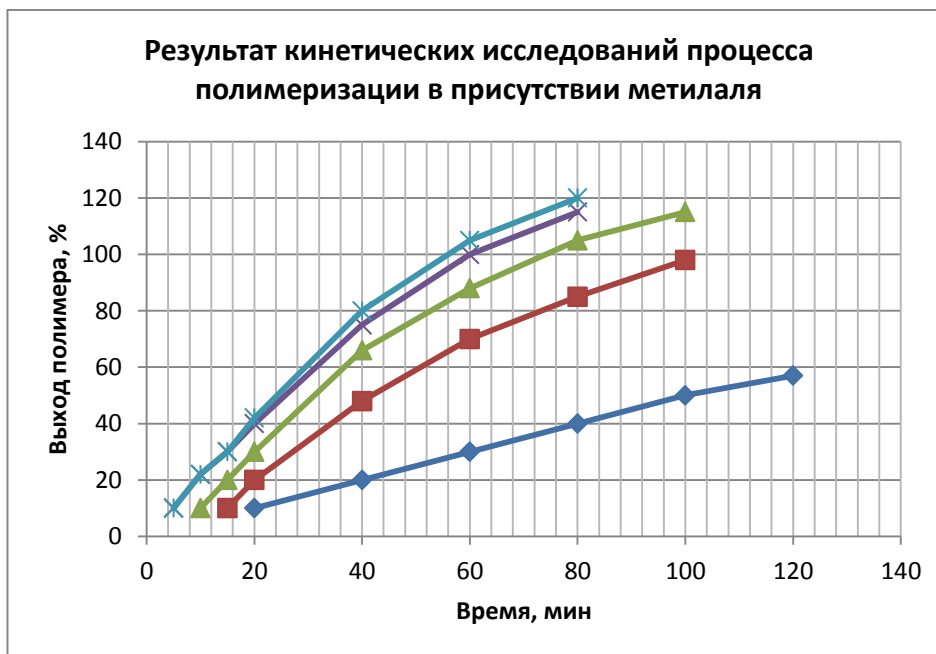


Рисунок 16 – Кинетическая зависимость процесса полимеризации в присутствии метилала

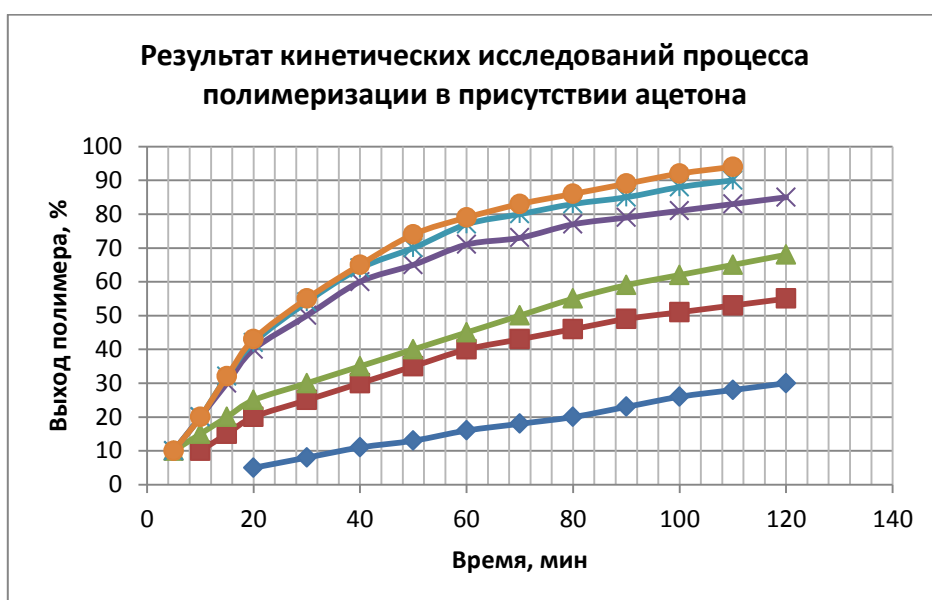


Рисунок 17 – Кинетическая зависимость процесса полимеризации в присутствии ацетона

Ядом процесса полимеризации является метилтретичнобутиловый эфир, присутствие которого в изопрене не должно превышать 0,001%. Предельно допустимая концентрация остальных примесей составляет 0,0003-0,0008%. По величине их действия эти примеси можно расположить в ряд : ацетон – МЦБ – н-бутиловый спирт – третично-бутиловый спирт – венилацетилен – метилаль, метилакролеин, диметилацетилен. Наименьшее влияние среди исследованных кислородосодержащих примесей оказывает метилокролеин. При содержании этой примеси в количестве 0,01% масс в изопрене происходит снижение скорости полимеризации в 1,7 раза. Такое поведение метилакролеина, по-видимому, связан с наличием в системе сопряженных двойных связей и обусловленной этим способностью его участвовать в диеновых синтезах.

Кривая определения ПДК для ацетона представлена на рисунке 18.

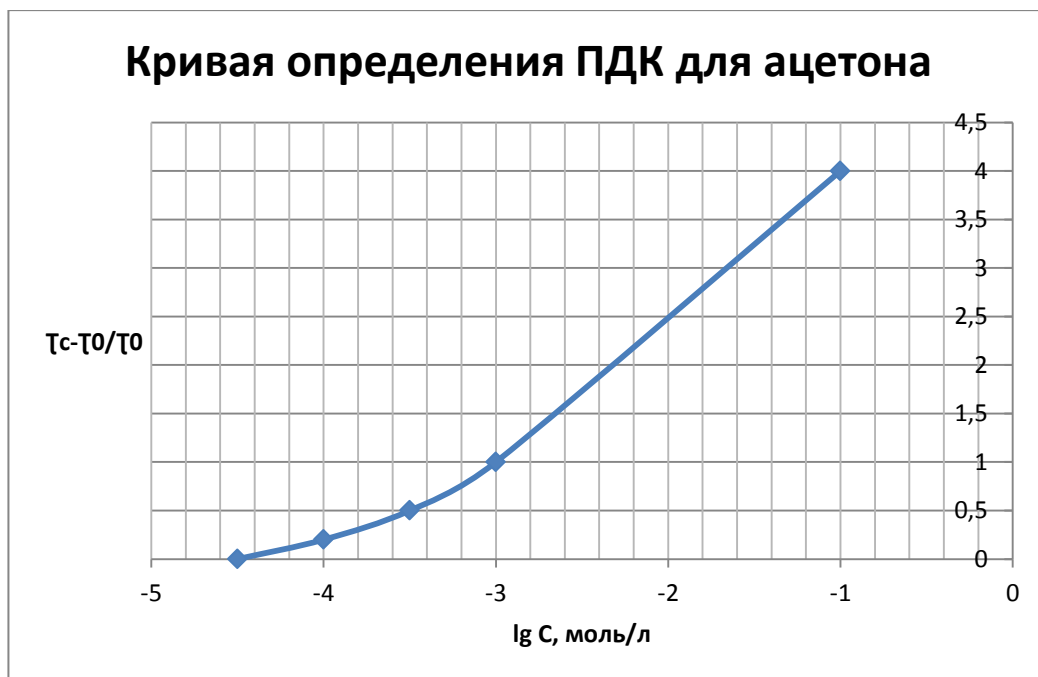


Рисунок 18 – ПДК для ацетона

Предельно-допустимые концентрации примесей при полимеризации изопрена с применением пятикомпонентного каталитического комплекса представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Предельно-допустимые концентрации для пятикомпонентного каталитического комплекса

Наименование компонента	Содержание % масс
Метилаль	Не более 0,0008
МТБЭ	Не более 0,0001
ЦПД	Не более 0,0001
Ацетиленовые углеводороды	Не более 0,0002
Карбонильные соединения (МЭК,ацетон)	Не более 0,0002
ТМК (метанол, ТМК)	Не нормируются

Влияние изученных ацетиленовых соединений на скорость полимеризации изопрена менее существенно, чем кислородосодержащих примесей, что связано с их способностью к полимеризации под влиянием исследованного пятикомпонентного катализатора.

2.4 Методики проведения исследований на содержание микропримесей в изопрене

В работе исследовалось качество изопрена, поступающего на стадию полимеризации, относительное содержание в нем микропримесей.

Качественный и количественный состав примесей определялся хроматографически. Особое внимание уделено содержанию карбонильных, ацетиленовых соединений, циклопентадиена (ЦПД).

В качестве хроматографа использовался прибор с пламенно-ионизационным детектором. Неподвижная фаза – полиэтиленгликоль – 1500

(ПЭГ-1500) на диатомитовом кирпиче. Длина колонки 3 м, диаметр 3 мм. Температура колонки 62-65°C.

Метилаль, циклопентадиен, МТБЭ в изопрене находили по методике с предварительно препаративным отделением их в охлажденной форколоне и дальнейшим анализом на хроматографе.

Для измерения концентрации карбонильных соединений применяли методику, предусматривающую их взаимодействие с 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ).

Содержание ацетиленовых соединений оценивалось по реакции пробы с азотнокислым серебром.

2.5 Методика определения карбонильных соединений в углеводородах С5 производства изопренового каучука

2.5.1 Методические указания по определению карбонильных соединений фотометрическим методом анализа

В предварительно продутые азотом конические колбы вместительностью 50 мл вводят 10 мл раствора ДНФГ (динитрофенилгидрозин) в толуоле; затем вносят 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мл основного градуировочного раствора ацетона в толуоле массовой концентрации 0,00005 г/см³, 0,5 мл раствора фосфорной кислоты с массовой долей 1 % в н-бутиловом спирте. Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять в течение 1 ч (Рисунок 19). Параллельно холостой пробе ведется приготовление анализируемой пробы.

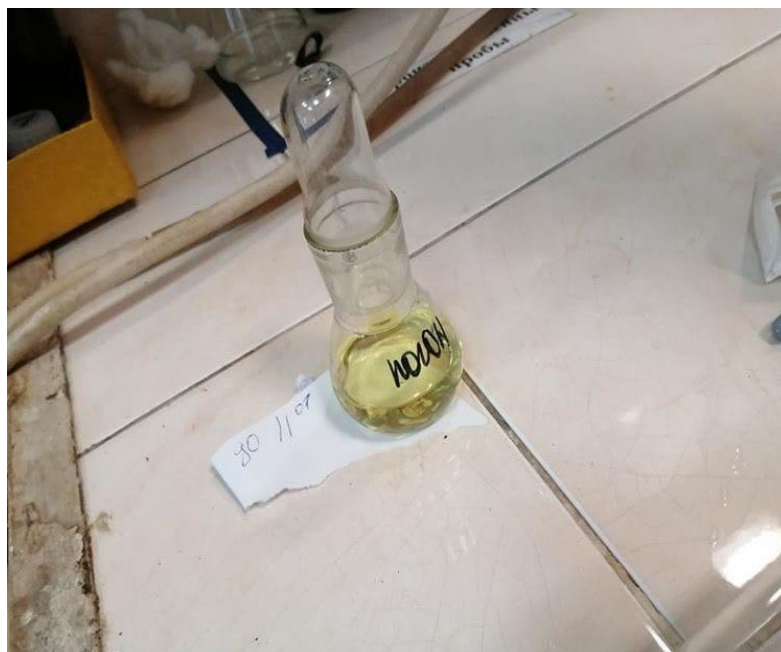


Рисунок 19 – Приготовление холостой пробы

Через 1 ч содержимое колбы переводят в делительную воронку, колбу обмывают 3 раза 15 мл гексана, сливая его в ту же воронку (рисунок 20).



Рисунок 20 – 15 мл гексана

Затем добавляют дистиллированной воды в соотношении углеводородный слой : водный слой = 1 : 2 и встряхивают содержимое воронки в течение 1-2 мин рисунок 21.



Рисунок 21 – Углеводородный и водный слой

После полного расслоения нижний (водный) слой отбрасывают, а углеводородный слой отмывают дистиллированной водой еще 2 раза до прозрачности рисунок 16.

Отмытый углеводородный слой переводят в колбу для отгонки, колбу обмывают гексаном как описано выше. Присоединяют колбу к елочному дефлегматору прибора для отгонки. Последний соединяют через прямой холодильник аллонж с приемником (колба на 100 мл). Под колбу с раствором ставят колбонагреватель или песчаную баню с температурой до 130°C и отгоняют гексан. Когда температура флегмы достигнет 80-90°C, прекращают отгонку, удаляют нагреватель, дают колбе охладиться до комнатной температуры и отсоединяют ее от прибора. Установка перегонки гексана представлена на рисунке 21.



Рисунок 21 – Прозрачный углеводородный слой

Содержимое отгонной колбы переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, отгонную колбу обмывают 2 р по 4 мл этиловым спиртом, сливая его в ту же мерную колбу. Добавляют 5 мл спиртового раствора гидроксида калия с массовой долей 10%, доводят объем до метки этиловым спиртом и перемешивают.

Через 15 мин раствор фильтруют и измеряют на фотометре КФК-3КМ (рисунок 22) оптическую плотность раствора при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя жидкости 10 мм по отношению к дистиллированной воде.



Рисунок 22 – установка перегонки гексана

Контрольный опыт на реактивы готовят аналогично без добавления градуировочного раствора. Оптическая плотность при этом не должна превышать 0,2.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси ординат оптическую плотность, представляющую собой разность оптических плотностей анализируемого градуировочного раствора и контрольного опыта на реактивы, а по оси абсцисс – массу карбонильных соединений в граммах.

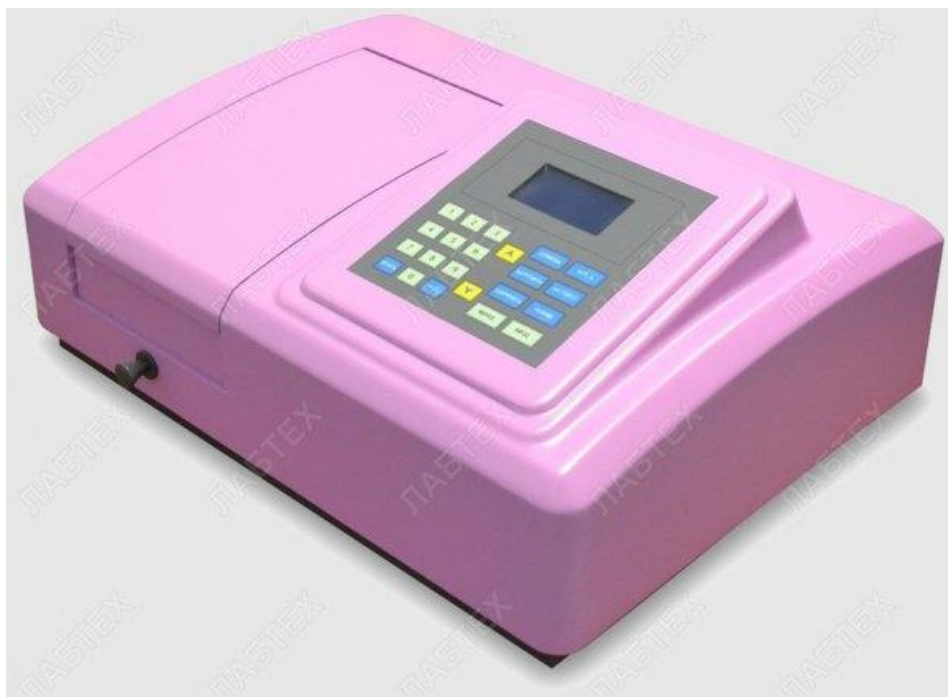


Рисунок 23 – Фотометр КФК-3КМ

2.5.2 Выполнение измерений исследуемой пробы

В предварительно продутую азотом коническую колбу вместимостью 100 мл вводят 10 мл раствора ДНФГ в толуоле и 0,5 мл раствора ортофосфорной кислоты в н-бутиловом спирте с массовой долей 1%. Затем берут пробу объемом 10-50 мл в зависимости от ожидаемого содержания карбонильных соединений в пробе. Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять в течение 1 ч. Далее определение карбонильных соединений проводят по п. 1.2.1, начиная со слов «через 1 ч содержимое колбы переносят...».

2.5.3 Обработка результатов на основе полученных данных фотометрического метода анализа

Массовую долю карбонильных соединений определяют по формуле:

$$\chi = \frac{a \cdot 100}{V \cdot d} \quad (1)$$

где a – масса карбонильных соединений, найденная по градуировочному графику, г;

V – объем взятой на анализ пробы, см³

D – плотность пробы, г/ см³

В случае двух параллельных измерений при допустимом расхождении рассчитывают среднее арифметическое значение и округляют до двух значащих цифр.

2.5.4 Результаты исследования изопрена на содержание в нем микропримесей

Результатом хроматографического исследования образцов изопрена являются хроматограммы на рисунке 24.

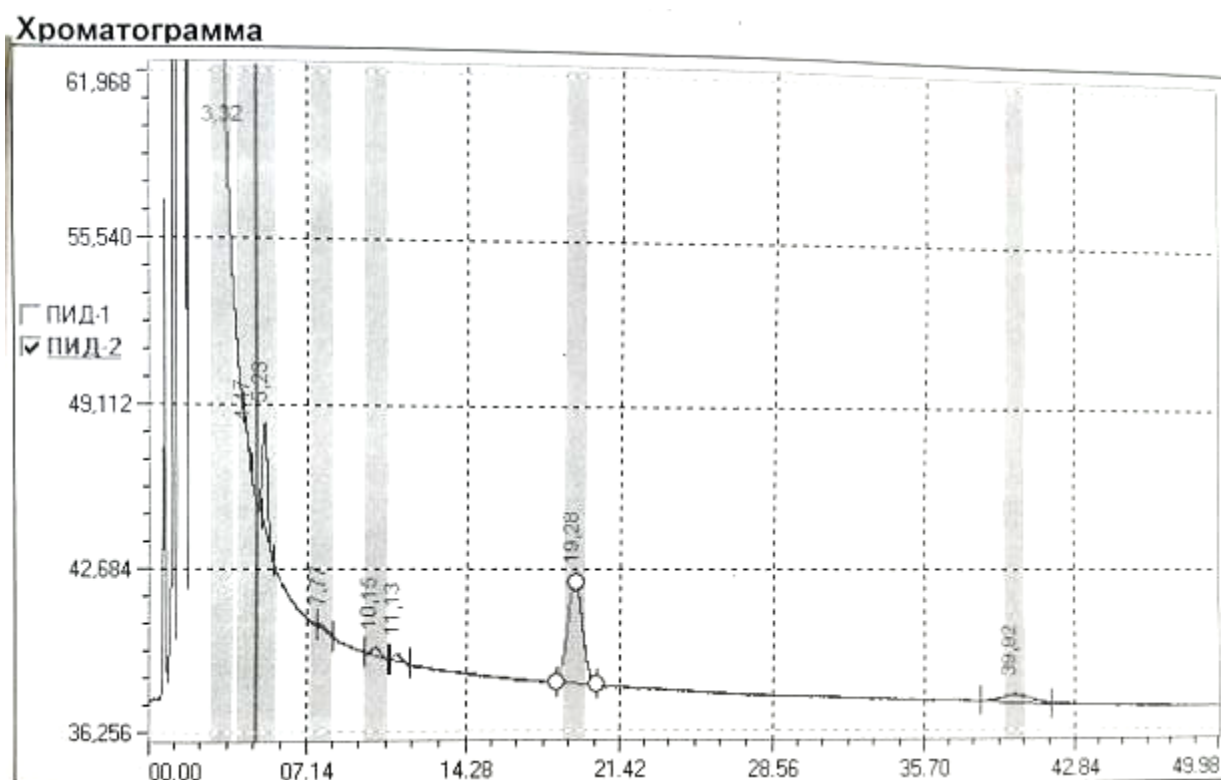


Рисунок 24 – Хроматограмма образца изопрена

В таблице 11 представлены данные по составу определяемых хроматографически микропримесей.

Таблица 11 – Результаты хроматографического анализа пробы изопрена

№	Компонент	Детектор	Время, мин	Окно, мин	Концентрация, % мас.
1	метилаль	ПИД-2	3,32	0,50	0,00001
2	фуран	ПИД-2	4,47	0,50	0,00001
3	ацетон	ПИД-2	5,23	0,50	0,00001
4	х	ПИД-2	7,77	0,50	0,00000
5	этанол	ПИД-2	10,15	0,50	0,00000
6	толуол	ПИД-2	19,28	0,50	0,00001
7	х2	ПИД-2	39,92	0,50	0,00000
Итого:					0,00005

Обобщенные данные по составу изопрена, полученные в результате применения нескольких методик, сведены в таблице 12.

Таким образом, основной примесью изопрена является азеотропно - связанный с ним ацетон. Практически всё количество карбонильного соединения попадает в изопрен-ректификат. В результате экспериментальной работы показано, что 20% проб не соответствовало требуемым нормам качества.

По данным аналитического контроля производства содержание ацетиленовых соединений в изопрене не превышает 0,0002%. Основное количество производимого изопрена содержит от 0,0001-0,00012% масс.

По содержанию карбонильных соединений изопрен из исследуемых 25 проб 5 проб не соответствует нормам ТУ.

Содержание ЦПД в большинстве проб не идентифицировалось. Содержание метилала колеблется от 0,0001-0,0005% и соответствует требуемым показателям.

Таблица 12 – Определение состава изопрена, подаваемого на полимеризацию

Компонент	Среднее содержание, % масс.					Требования ТУ
	1	2	3	4	5	
Изопрен	97,18 ÷ 99,29	98,05 ÷ 99,34	99,44 ÷ 99,99	98,19 ÷ 99,49	99,22 ÷ 99,63	не менее 99%
Ацетон	$(27 \div 46) \times 10^{-4}$	$(49 \div 77) \times 10^{-4}$	$(2,4 \div 60) \times 10^{-4}$	$(11 \div 51) \times 10^{-4}$	$(42 \div 57) \times 10^{-4}$	не нормируется
Карбонильные соединения	$(5 \div 26) \times 10^{-5}$	$(10 \div 31) \times 10^{-5}$	$(15 \div 38) \times 10^{-5}$	$(9 \div 29) \times 10^{-5}$	$(12 \div 33) \times 10^{-5}$	не более 0,0002%
ЦПД	-	-	-	-	$0,1 \times 10^{-4}$	не более 0,0001%
Метилаль	$(7 \div 29) \times 10^{-5}$	$(7 \div 21) \times 10^{-5}$	$(7 \div 10) \times 10^{-5}$	$(5 \div 18) \times 10^{-5}$	$(сл \div 9,5) \times 10^{-5}$	не более 0,0008 %
Неидентифицируемые примеси	$(1,4 \div 14) \times 10^{-5}$	$(1,5 \div 6,4) \times 10^{-5}$	$(1,5 \div 6,0) \times 10^{-5}$	$(1,5 \div 14) \times 10^{-5}$	$(3,0 \div 49) \times 10^{-5}$	не нормируется

2.6 Оценка полимеризационной активности изопрена на титановом катализаторе

Данные о полимеризационной активности изопрена в присутствии титанового катализатора представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Данные о полимеризационной активности изопрена

№ п/п	$\tau_{50}^{0,6}$, мин
1	6-15
2	5-13
3	6-9
4	5-16
5	6-7
6	7-11
7	6-14
8	6-12
9	8-15
10	10-12

Согласно данным таблицы более 93% проанализированных проб изопрена имеют высокую полимеризационную активность ($\tau_{50}^{0,6}$ менее 12 мин).

Выводы

Повышение содержания ацетона в изопрене может привести к увеличению содержания карбонильных соединений к товарном изопрене.

Основными факторами, отрицательно влияющими на показатели качества изопрена, являются:

- качество сырья. Например, превышение содержания метилала в изопрене, было связано с использованием ДМД с высоким содержанием метилала в период пуска установки после длительного ремонта;

- параметры работы ректификационной колонны

Высокие нагрузки и малое число тарелок не позволяют тщательно очистить изопрен от примесей.

Глава 3. Анализ технологии очистки от примесей вырабатываемого изопрена-мономера на предприятии ООО «Тольяттикаучук»

3.1 Технология очистки изопрена-мономера на установках ООО «Тольяттикаучук»

3.1.1 Отмывка изопрен-изобутиленовой фракции от формальдегида

Отмывка изопрен-изобутиленовой фракции от формальдегида производится в колонне 84. Изопрен-изобутиленовая фракция подаётся в нижнюю часть К-84. Для отмывки изопрен-изобутиленовой фракции в колонну 84 подаётся захлажденная промывная вода из К-129(колонна отмывки изопрена-ректификата). Отмытая от формальдегида изопрен-изобутиленовая фракция поступает в К-155. Отмывная вода поступает в колонну 140 на отпарку органики из воды. В К-155 происходит разделение изопрен-изобутиленовой фракции на изопрен-сырец, который отводится по кубу колонны, и изобутилен, который отводится по верху колонны. Обогрев К-155 осуществляется горячей водой.

Пары изобутилена, отгоняемые с верха колонны 155 конденсируются в дефлегматорах, охлаждаемых рассолом 0°С. Конденсат из дефлегматоров сливается в ёмкость, откуда подаётся в виде флегмы на орошение колонны, а избыточное количество отводится на установку БК-3 (БК-4, отделение Д-1а).

Изопрен-сырец из куба колонны 155 подаётся на химическую очистку от ЦПД. Для предотвращения процесса термополимеризации изопрена в колонну 155 выше линии питания подаётся раствор ингибитора в изопрене.

На рисунке 25 представлена технология узла отмывки изопрен-изобутиленовой фракции от формальдегида.

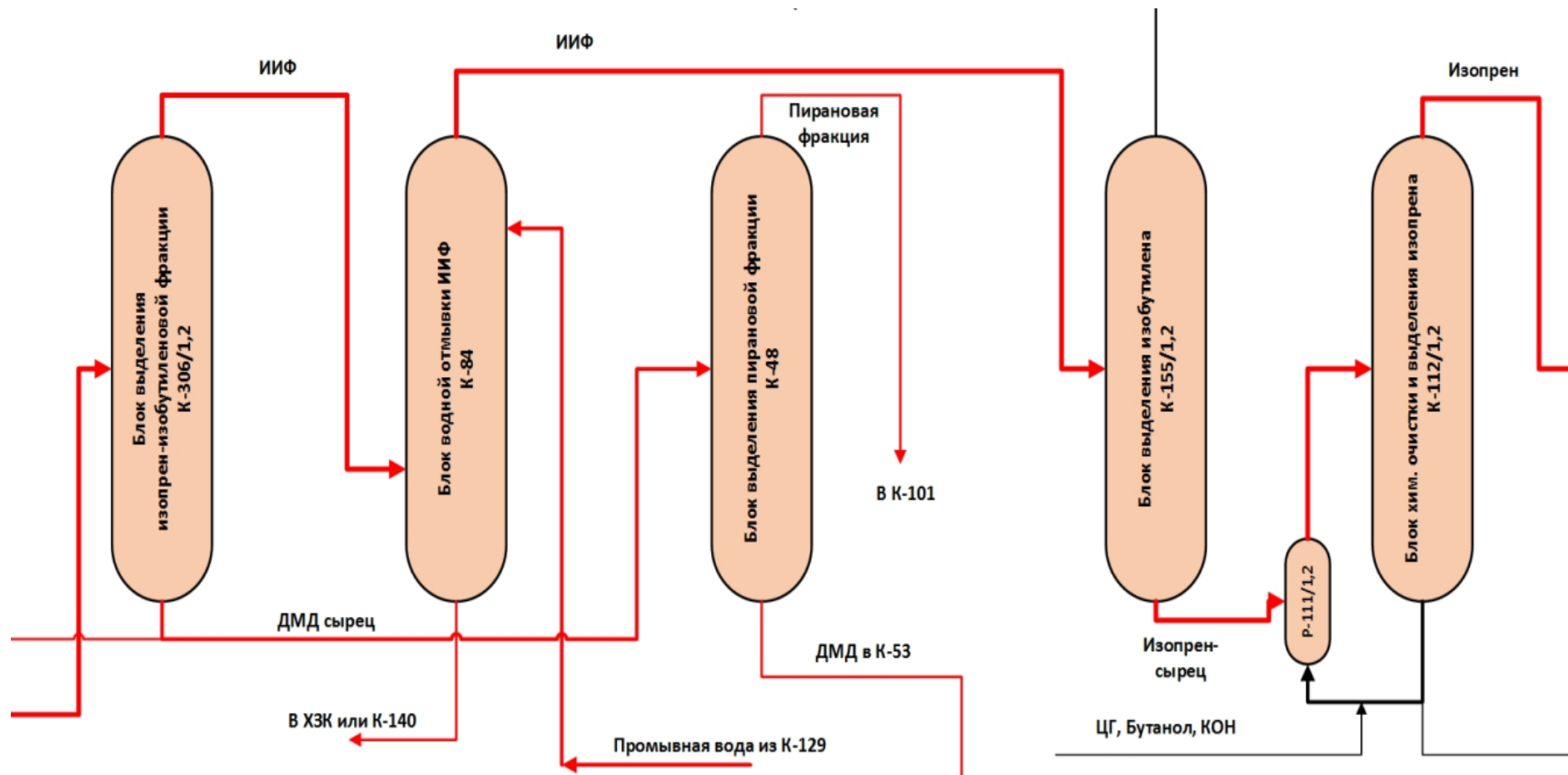


Рисунок 25 – Технология узла отмывки изопрен-изобутиленовой фракции от формальдегида

3.1.2 Очистка изопрена-мономера от ЦПД

Очистка изопрена от циклопентадиена (ЦПД) необходима ввиду отрицательного влияния последнего на качество полимеризованного изопрена, а именно на его структурные свойства.

Согласно действующим требованиям регламента, а также другой технической документации содержание ЦПД в изопрене не должно превышать 0,0001 % мас.

В основе процесса очистки изопрена от ЦПД лежит процесс взаимодействия последнего с диенофилами (малеинового ангидрида, фурфурола и др). Такое взаимодействие носит название реакции Дильса-Адлера. В промышленности такой процесс осуществляется в присутствии циклогексанона.

В процессе реакции протекает образования фульвена, который ввиду своих температурных свойств в дальнейшем отделяется от изопрена методом ректификации. Реакция процесса (Рисунок 26):

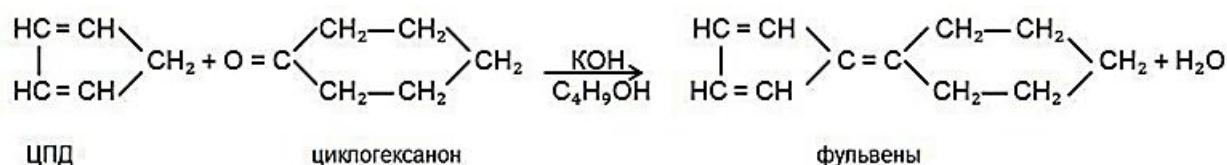


Рисунок 26 – Образование фульвена

В качестве катализатора процесса может применяться щелочь в твердом состоянии, различные аниониты и растворы щелочных оснований. Чаще всего в промышленности используют сочетание щелочи в растворителе (бутиловом спирте) и твердой KOH.

В дальнейшем образующаяся реакционная смесь может быть разделена процессом ректификации ввиду различий температур кипения участников реакции.

Процесс очистки протекает при следующих рабочих параметрах:

- температура от 20 до 100°C;
- время контакта от 1 до 3 часов;
- концентрация циклогексанона поддерживается равной 10%;
- концентрация н-бутилового спирта принимается от 5 до 10%;
- концентрация катализатора (щелочи) не превышает 1%.

Подобные условия процесса могут снизить содержание ЦПД до значения менее $1 \cdot 10^{-4}$.

Однако данная технология имеет существенный недостаток – большой расход бутилового спирта и циклогексана.

Описание технологического процесса:

Изопрен, смешиваясь с потоком, выходящим из куба ректификационной колонны К-112 подается, в реактор Р-111. В реакторе осуществляется перемешивание смеси, в результате которого протекает реакция образования фульвенов.

Продукт реактора Р-111 направляется в куб ректификационной колонны К-112, обогреваемой горячей водой. Верхний продукт К-112 представляет собой пары изопрена, которые направляются в дефлегматор, жидкая фаза из которого возвращается в колонну К-112 в виде флегмы.

Часть куба колонны К-112, содержащего циклогексанон, бутанол, фульвены, часть изопрена и его димеров, подается на смешение с исходным изопреном, а часть выводится из на склад.

Предусмотрена подпитка систем свежим циклогексаном, бутиловым спиртом и катализатором.

3.1.3 Очистка изопрен мономера от тяжелых компонентов

Далее очищенный от ЦПД изопрен поступает в отделение ректификации, которое представляет собой три последовательных колонны, работающие как одна большая колонна, разделенная на три части. Целью осуществления такого процесса является получение чистого изопрена без примесей тяжелых компонентов.

Данная технология очень энергоемка, т.к. требуется очень большой расход флегма на отделение (около 50 т/ч).

Изопрен, очищенный от ЦПД, поступает в колонну ректификации К-171, обогрев которой осуществляется горячей водой.

Паровая фаза, выходящая с верха колонны, направляется на конденсацию в дефлегматор, пары изопрена которого минуя стадию охлаждения направляется в колонну К-129.

Куб колонны К-171 подается в колонну К-178 для дополнительного извлечения изопрена. Аналогично, паровая фаза поступает в дефлегматор. А кубовая жидкость направляется в колонну -161.

Данная колонна предназначена для отгонки изопрена от амиленов, метилциклобутана, гексана, этира бутилового и т.д. Кубовый продукт колонны направляется в отделение Д-3, где происходит синтез добавки высокооктановой.

Предусмотрено введение ингибиторов полимеризации в колонны ректификации для предотвращения самопроизвольной полимеризации мономера.

Выделившийся изопрен на данной стадии очистки направляется на отмывку от карбонильных соединений.

3.1.4 Отмывка изопрена от карбонильных соединений

Стадия отмывки от карбонильных соединений включает в себя две колонны, работающие последовательно.

В первой колонне К-129 протекает процесс промывки изопрена щелочной водой. Далее поток изопрена направляется во вторую колонну К-137/І, где отмывается водой до требуемых нормативов.

Чистый изопрен с верха колонны К-137/І направляется в емкость 194, откуда поступает на установку полимеризации [45].

Промывная вода из куба колонны 137/І совместно с раствором щёлочи, подаётся в верхнюю часть К-129. Из куба колонны 129 промывная вода

подаётся в колонну 84 для отмывки изопрен-изобутиленовой фракции от формальдегида.

Отпарка органики из промывной воды производится в колонне 140. Обогрев колонны 140 осуществляется через выносной кипятильник, в межтрубное пространство, которого подаётся пар. Температура в кубе колонны 140 выдерживается в пределах $90\div 95$ °С. Пары органики и воды с верха К-140 поступают в конденсатор, в межтрубное пространство которого подаётся рассол 0°С. Конденсат из конденсатора поступает в отстойник, а затем откачивается в И-7. Нижний водный слой возвращается в колонну 140. Фузельная вода из куба колонны 140 после охлаждения сливается в химзагрязненную канализацию.

На рисунке 27 представлена технологическая схема узла очистки изопрена от карбонильных соединений.

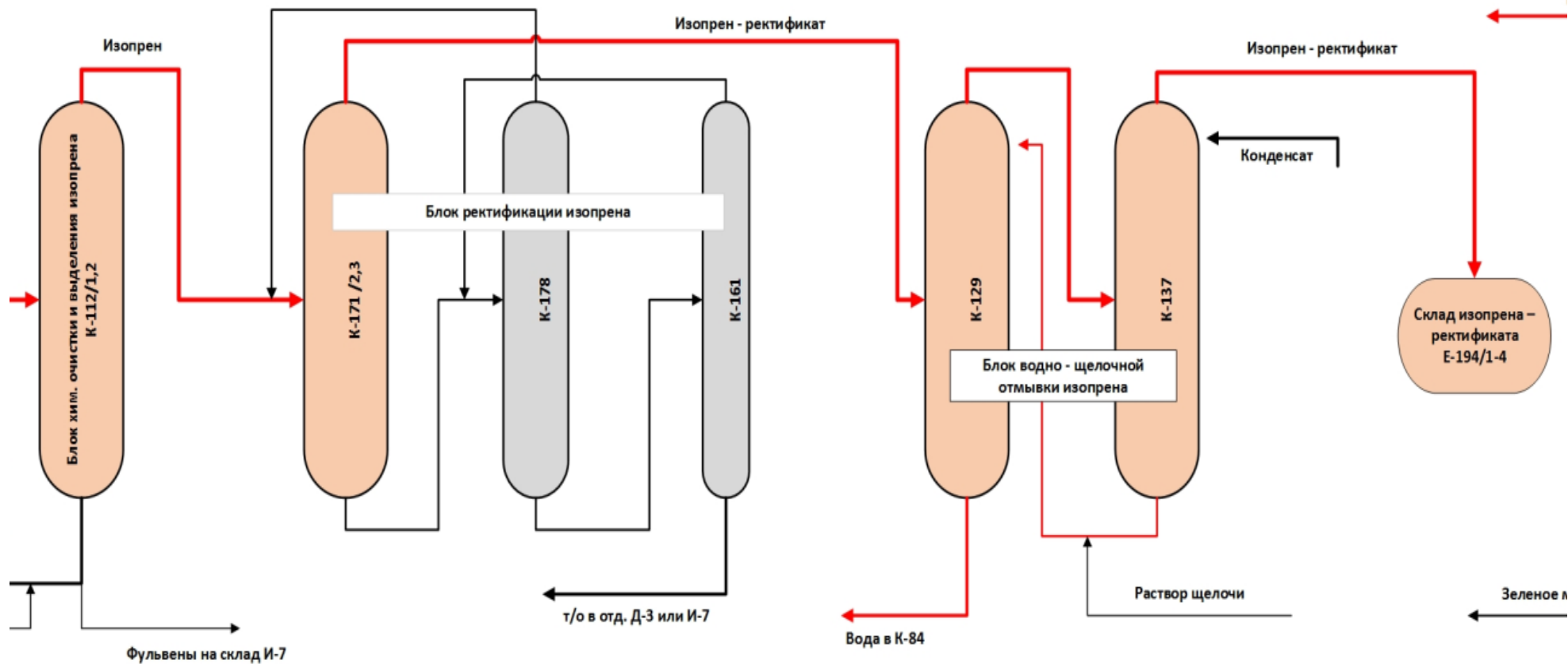


Рисунок 27 – Технология узла очистки изопрена от карбонильных соединений

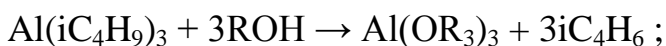
3.2 Технология очистки шихты от микропримесей, применяемая на установке синтеза изопренового каучука

Основным способом очистки шихты, представляющей собой смесь изопрена и изопентана, на производстве ООО «Тольяттикаучук» является азеотропная осушка.

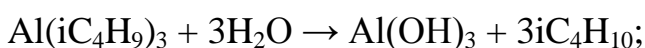
Процесс осуществляется путем введения в шихту небольшого количества ТИБА. Носителем ТИБА является его 1-2% раствор, растворителем которого является толуол либо изопентан [46].

Основные реакции процесса:

от спиртосодержащих примесей



от влаги:



от кислородосодержащих примесей:



3.3 Технологическое предложение очистки изопрена-мономера

В качестве модернизации существующей схемы очистки изопрена от примесей целесообразно предложить включение в схему узла хемосорбционной очистки в качестве стадии очистки изопрена от карбонильных соединений.

В качестве анионообменников в работах [47-49] использовались иониты Purolite A830, A500, A 500 Plus. Характеристики ионита Purolite A830 представлена в таблице 14.

Таблица 14 – хемосорбент Purolite A830

Параметр	Значение
Структура	Макропористый ионит полиакриловый сшитый дивинилбензолом
Внешний вид	Сферические зерна
Функциональная группа	Комплексные амины
Полная обменная емкость	2,75 г-экв/л
Сильноосновные группы	0-5 %
Диапазон размеров частиц	300-1200 мкм
Максимальная рабочая температура	35°C

В работе [49] рассматривалась эффективность предлагаемой технологии при удалении различных карбонильных соединений из жидких фаз.

На рисунке 28, 29 представлены кинетические кривые сорбции метанала.

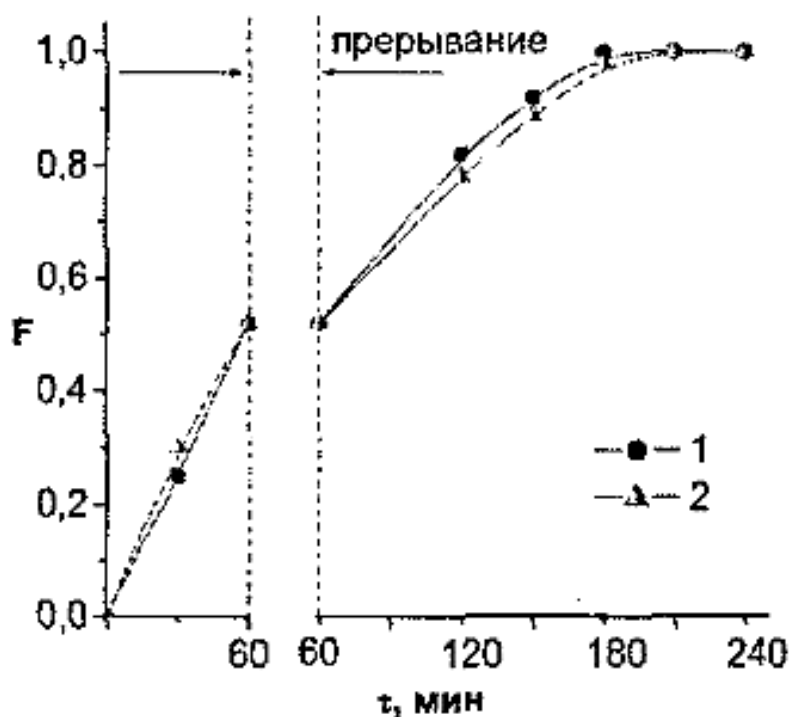


Рисунок 28 – Степень заполнения сорбента от времени контакта

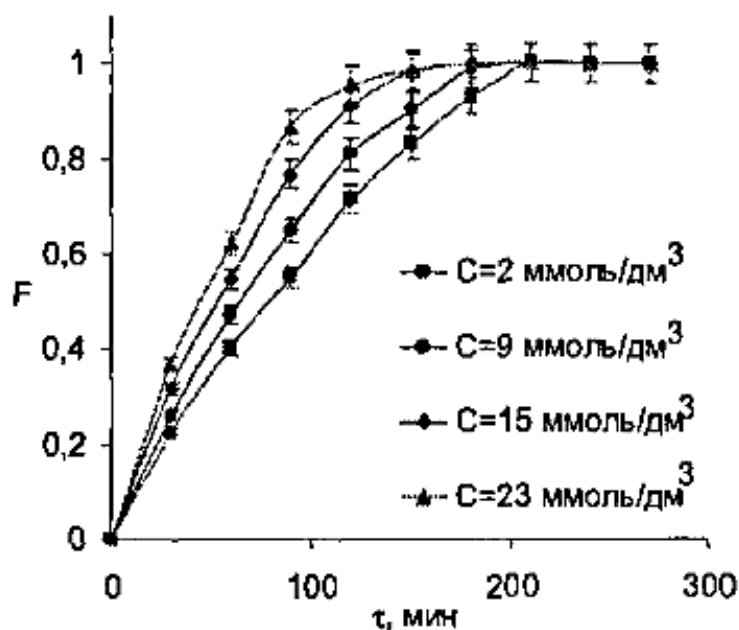


Рисунок 29 - Зависимость степени заполнения сорбента от времени контакта при различных концентрациях метанала

В процессе хемосорбции аминогруппы ионитов при наличии карбонильных групп сшиваются с ними по следующему механизму (Рисунок 30):

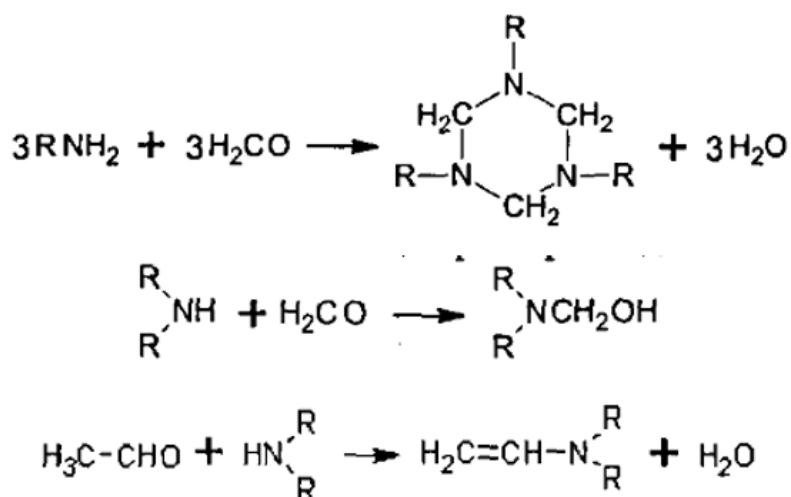


Рисунок 30 – Процесс хемосорбции аминогруппы ионитов

На рисунке 31 представлена кривая сорбции карбоновых кислот (масляной и пропионовой) на ионообменнике Purolite A830.

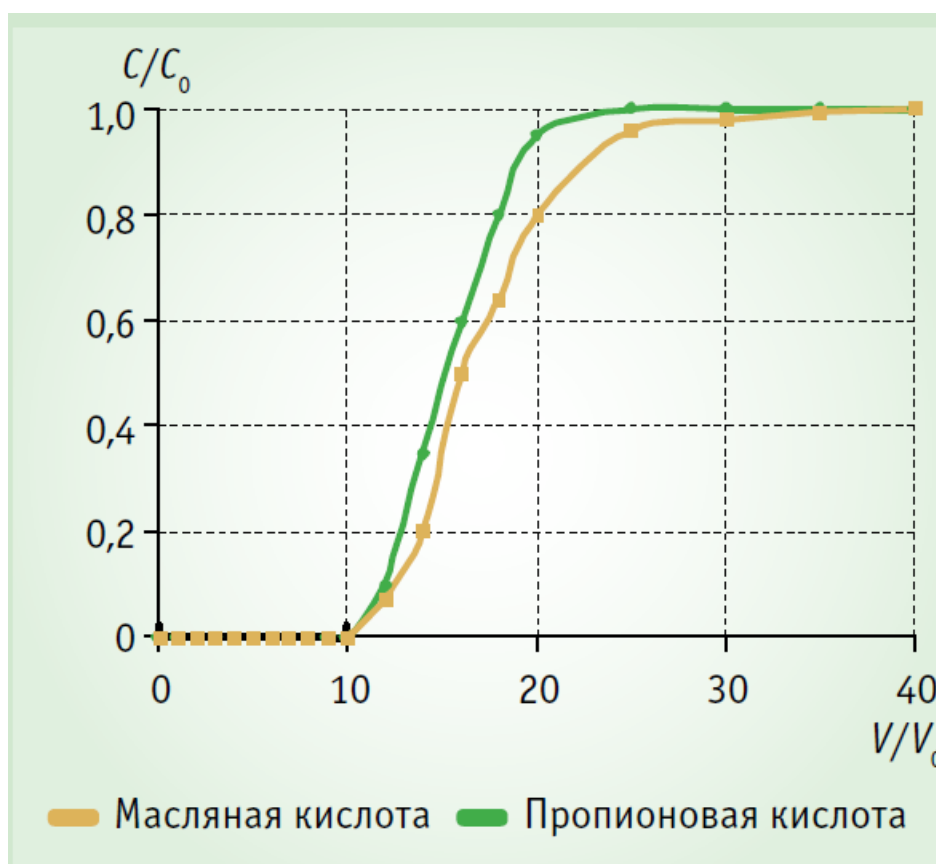


Рисунок 31 – Кривая сорбции масляной и пропионовой кислот

Регенерация ионита возможна путем вымывания карбонильных соединений слабым раствором кислоты (серной, соляной).

Аппарат хемосорбции представлен на рисунке 32.

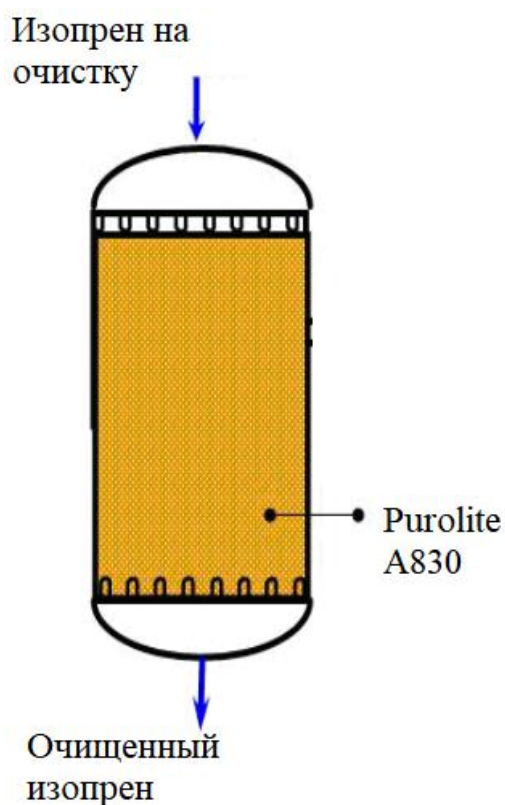


Рисунок 32 – Хемосорбция изопрена

Внедрение данной технологии позволит снизить содержание ацетона, метилаля и других карбонильных соединений практически на 99,9%.

3.4 Материальный баланс процесса хемосорбции

Состав карбонильных примесей изопрена представлен в таблице 15.

Таблица 15 – Примеси изопрена [49]

Компонент	Содержание, w_i , % масс
2,2-Диметилпропаналь (2,2-ДМПА)	2,20
Триметилкарбинол	2,37
Метилизопропилкетон (МИПК)	45,71
2-метилбутаналь	3,72
Диметилвинилкарбинол	1,54
3,3-Диметилаллиловый спирт	0,44
Не идентифицированные	44,02

Часовая производительность установки по изопрену составляет:

$$G_{\text{изопрен}} = \frac{55000 \cdot 1000}{24 \cdot 330} = 6945 \text{ кг/ч}$$

Общее содержание карбонильных примесей в составе изопрена составляет около 5%. Тогда общее количество карбонильных примесей:

$$G_{\text{примеси}} = \frac{G_{\text{изопрен}} \cdot 0,05}{0,95} \quad (2)$$

$$G_{\text{примеси}} = \frac{6945 \cdot 0,05}{0,95} = 365,52 \text{ кг/ч}$$

Для расчета массового расхода примесей в потоке изопрена используем следующую формулу:

$$G_i = \frac{G_{\text{примеси}} \cdot w_i}{100}, \quad (3)$$

где G_i – массовый расход примеси, кг/ч.

Расчет массовых расходов примесей в составе изопрена, поступающего на очистку, представлен в таблице 16.

Таблица 16 – Массовые расходы примесей

Компонент	w_i , % масс	G_i , кг/ч
2,2-Диметилпропаналь (2,2-ДМПА)	2,20	8,04
Триметилкарбинол	2,37	8,66
Метилизопропилкетон (МИПК)	45,71	167,08
2-метилбутаналь	3,72	13,60
Диметилвинилкарбинол	1,54	5,63
3,3-Диметилаллиловый спирт	0,44	1,61
Не идентифицированные	44,02	160,90
Итого:	100	365,52

При степени очистки, равной 99,98%, получаем содержание примесей в изопрене на выходе из колонны хемосорбции по формуле:

$$G_{i \text{ кон}} = \frac{G_i \cdot (100 - 99,98)}{100}$$

Процентное содержание примеси в изопрене на выходе из колонны:

$$w_{i \text{ кон}} = \frac{G_{i \text{ кон}}}{G_{\text{изопрен}} + G_{\text{примеси кон}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

Результаты расчета представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Состав примесей на выходе из колонны

Компонент	$G_{i \text{ кон}}, \text{ кг/ч}$	$w_{i \text{ кон}}, \% \text{ мас.}$
2,2-Диметилпропаналь (2,2-ДМПА)	0,0016	0,00002
Триметилкарбинол	0,0017	0,00002
Метилизопропилкетон (МИПК)	0,0334	0,00048
2-метилбутаналь	0,0027	0,00004
Диметилвинилкарбинол	0,0011	0,00002
3,3-Диметилаллиловый спирт	0,0003	0,00000
Не идентифицированные	0,0322	0,00046
Итого:	0,0731	0,00105

Таким образом суммарное количество карбонильных примесей составляет 0,001%, что позволяет сделать вывод об эффективности хемосорбной очистки изопрена.

Материальный баланс процесса хемосорбной очистки изопрена представлен в таблице 18.

Таблица 18 – Материальный баланс

Компонент	Приход		Расход	
	кг/ч	% мас.	кг/ч	% мас.
Изопрен	6945	95,000	6945	95,000
2,2-Диметилпропаналь (2,2-ДМПА)	8,04	0,110	0,0016	0,000
Триметилкарбинол	8,66	0,118	0,0017	0,000
Метилизопропилкетон (МИПК)	167,08	2,285	0,0334	0,000
2-метилбутаналь	13,6	0,186	0,0027	0,000
Диметилвинилкарбинол	5,63	0,077	0,0011	0,000
3,3-Диметилаллиловый спирт	1,61	0,022	0,0003	0,000
Не идентифицированные	160,9	2,201	0,0322	0,000
Хемосорбированные примеси			365,447	4,999
Итого:	7310,52	100,000	7310,52	100,000

Выводы

Рассмотрена действующая технологии очистки изопрена от микропримесей. Для улучшения качества изопрена, подаваемого на стадию полимеризации, в работе предложена технология хемосорбции карбонильных соединений изопрена с помощью ионита Purolite A830. Внедрение предложенной технологии позволит снизить содержание ацетона, метилаля и других карбонильных соединений практически на 99,9%.

Заключение

В магистерской работе проведен анализ литературного обзора по теме исследования. Изучены литературные данные о влиянии состава и количества микропримесей на качество изопренового каучука. Проведен патентный поиск по способам очистки изопрена от содержащихся в нем примесей.

Проведена экспериментальная работа по определению состава микропримесей изопрена, вырабатываемого на установке получения изопрена ООО «Тольяттикаучук». По результатам исследования можно судить о том, что на состав микропримесей изопрена влияют параметры процесса синтеза, а также возможные неполадки в работе смежных производств (ремонт, останов и т.д.). Проведен анализ полимеризационной активности изопрена на титановом катализаторе.

Основной примесью в изопрене-ректификате является ацетон, дающий легкокипящий азеотроп с изопреном, и поэтому ацетон почти целиком попадает в изопрен-ректификат. Повышение содержания ацетона в изопрене может привести к увеличению содержания карбонильных соединений в товарном изопрене.

Изучены действующие технологии очистки изопрена и изопрен-изопентановой шихты на установках синтеза изопрена и получения изопренового каучука ООО «Тольяттикаучук».

Очистка карбонильных соединений на действующей установке заключается в водно-щелочной отмывке в двух последовательных колоннах.

Как показали результаты экспериментов, данная стадия не является селективной, т.к. в составе изопрена, подаваемого на установку синтеза каучука ввиду различных факторов, связанных с ремонтом, остановкой, авариями сопутствующих процессов, количество карбонильных соединений может быть завышено.

В связи с этим в работе предлагается замена стадии отмывки изопрена от карбонильных соединений на стадию хемосорбции ионитом Purolite A830.

Предлагаемый процесс является высокоселективным к извлечению алдегидов, кетонов и спиртов, содержащихся в жидкой фазе изопрена.

Рассчитан материальный баланс процесса хемосорбционной очистки. Предлагаемая технология позволит снизить содержание карбонильных соединений в изопрене до 0,00001%.

Список используемых источников

1. Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учебник для вузов. –М.: Химия, 1999. 472 с.
2. Калыгин В.Г. Промышленная экология: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. –М.: Изд. центр "Академия", 2004. –432 с.
3. Платэ Н.А., Сливицкий Е.В. Основы химии и технологии моно-меров. –М. «Наука», 2002. –715 с.
4. Журавлева К. А., Назаров А. А., Поникаров С. И. Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида. / К. А. Журавлева, А. А. Назаров, С. И. Поникаров // Вестник Казанского технологического университета. №23, 2012. –с. 36–38.
5. Кирпичников П. А., Аверекко-Антонович Л.А., Аверекко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. –Л.: «Химия», 1998. 424 с.
6. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. –Л. «Химия», 1973. –296 с.
7. Патент РФ 2151760. Способ очистки изопрена от ацетиленовых углеводородов/ Зиятдинов А.Ш., Курочкин Л.М., Садриева Ф.М. и др./ ОАО "Нижнекамскнефтехим". Оpubл. 27.06.2000
8. Патент РФ . Способ очистки изопрена от ацетиленовых углеводородов и установка для его осуществления/ Абзалин З.А., Беланогов И.А., Борейко Н.П. и др./ ОАО "Нижнекамскнефтехим". Оpubл. 27.09.2004
9. Патент РФ 2266887. Способ очистки C5-углеводородов/ Яфизова В.П., Борейко Н.П., Кабанова Р.З. и др./ ОАО "Нижнекамскнефтехим". Оpubл. 27.12.2005
10. Патент РФ 79054. Каталитическая система для очистки диолефинов от примесей ацетиленовых соединений. Бальжинимаев Б.С., Загоруйко А. Н., Гильмутдинов Н.Р. и др. Оpubл. 02.04.2008

11. Патент РФ № 2236394. Способ очистки жидкого углеводородного продукта / Роберт П.Х., Эдвард Ян., Эдуард Рудольф и др. Оpubл. 16.02.2001
12. Патент № 2622395 Способ очистки гликогелей от примесей / Ленёв Д.А. – Москва: Публичное акционерное общество «СИБУР Холдинг», 2016.
13. Патент РФ № 2575926 Способ получения изопрена / Барышников М.Б., Барышнекова М.А., Садова Н.А. Оpubл. 17.11.2014
14. Патент РФ № 1018344 Способ очистки изопрена от примесей ацетиленовых углеводородов / Кичигин В.П., Кабиев Т.К., Хасанов А.С., и др. Оpubл. 20.12.1999
15. Патент РФ № 772075 Способ очистки изопрена / Смирнов В.В., Сараев Б.А., Павлов С.Ю., и др. Оpubл. 12.02.2000
16. Патент РФ № 2622404 Способ очистки жидких углеводородов от высокомолекулярных примесей / Зотов Р.А., Соколов Е.В., Гордеев А.В. Оpubл 10.01.2016.
17. Патент РФ № 1631944 Способ очистки изопрена от циклопентадиена / Тужиков О.И., Хохлова Т.В., Шлахтер А.Э. Оpubл. 10.05.2000
18. Патент РФ № 2539655 Способ получения цис-1,4-полиизопрена / Баженов Ю.П., Жаворонков Д.А., Насыров И.Ш. и др. Оpubл 20.01.2015
19. Патент РФ № 2006115196 Способ получения изопрена. / Богатырев В.Ф Оpubл. 20.11.2017
20. Огородников С.К., Формальдегид. / Санкт-Петербург, «Химия», 1984г.
21. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена / Санкт-Петербург, «Химия», 1973г.
22. Огородников С.К. Физико-химические свойства продуктов производства изопрена. / под ред., ЦНИИТЭНефтехим, Москва., 1984г.
23. Павлов. С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука, Санкт-Петербург., Химия, 1987г.

24. Платэ Н.А., Сливинский С.Е., Основы химии и технологии мономеров. / Москва., 2002г.
25. Г.И. Каракулева, И.В.Виноградова, В.А.Беляев и др. «Ингибирование полимеризации диолефинов в процессах их выделения и хранения», НИИТЭХИМ, М., 1974г.
26. Бабичев И.В. Извлечение компонентов и регенерация отработанного железо-молибденового катализатора производства формальдегида, Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Иваново, 2016г.
27. Богачева Т.М, Юнусова Л.М., Голованова К.В., Лиакумович А.Г.,
Ахмедьянова Р.А., Новые конкурентоспособные технологии получения мономеров / Вестник Казанского университета, 2013г.
28. Грауман Л., Технологии формалина. Проблема выбора, Химия и бизнес № 7-8 (189).
29. Левчук А.А. Ингибирование полимеризационных процессов фенолами различного происхождения в жидких продуктах пиролиза / диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, Томск, 2010.
30. Тарасов А., Состояние и перспективы развития мирового рынка формальдегида. / Московская международная конференция «Формалин – 2006».
31. Постоянный технологический регламент производства диметилдиоксана из изобутилена и формальдегида / ТР-И-6-40-11.
32. Постоянный технологический регламент производства изопрена термическим разложением ДМД и ВПП / ТР-И-8-22-14.
33. Постоянный технологический регламент производства формальдегида (формалина) окислением метанола / ТР-И-6-37-10.
34. Постоянный технологический регламент производства изопрена-ректификата / ТР-И-9-26-12.

35. Каблов В.Ф. Введение в химическую технологию полимеров. Часть 2: учебное пособие / В.Ф. Каблов, В.И. Аксенов, Н.А. Кейбал, Т.В. Крекалева, М. Я. Логвинова ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2017 г.
36. Синтетический каучук. Под ред. Гармонова И.В. – Л., Химия, 1976.
37. Новикова Е.С., Бодрова В.С., Васильев В.А. Кинетические закономерности полимеризации изопрена под влиянием каталитической системы на основе бис-(2-этилгексил)фосфата неодима/ «Молодой ученый» №14,1, Казань. 2014
38. Электронный ресурс: <http://www.rupec.ru/news/38063/>
39. Левковская Е. И. Стереорегулярная полимеризация изопрена под влиянием каталитических систем на основе соединений гадолиния. Диссертация на соискание уч. ст. канд. хим. наук. СПб, 2017
40. Е.В. Соколова, А.Р. Шангареева, Т.И. Ахметова. Определение микропримесей в изопрене методом капиллярной хроматографии/Вестник технологического университета. 2017. Т.20, №14
41. Бубнова С.В., Бодрова В.С., Дроздов В.Т., Пассова С.С., Васильев В.А./ Промышленное производство и использование эластомеров. № 3 (2011).
- С.В. Бубнова, В.С. Бодрова, В.Т. Дроздов. Влияние примесей в изопрене на активность «неодимового» катализатора в процессе полимеризации/ Синтез полимеров. Промышленное производство и использование эластомеров № 3 2011
42. Dong, W. Novel neodymium (III) isopropoxide-methylaluminumoxane catalyst for isoprene polymerization / W. Dong, T. Masuda // Journal of Polymer Science. – 2002 – V. 40 – P. 1838-1844.
43. Ren, C. Soluble neodymium chloride 2-ethylhexanol complex as a highly active catalyst for controlled isoprene polymerization / C. Ren, G. Li, W. Dong // Polymer. – 2007 – V. 48 – P. 2470-2474.

44. K. Vesely, J. Ambroi, R. Vilim. Influence of Donor-Type Impurities on the Polymerization of Propylene Catalyzed by a Titanium Trichloride-Triethylaluminum System/ Journal of polymer science/ Vol. 55, P. 25-32 (1961)

45. Chen Liu, Zhi Liu Hu, Jian Min Zeng Removal of Impurities in Aluminum by Uses of Fluxes / Advanced Materials Research (Volume 509) / April 2012 / P. 152-155

46. Yannick Estevez, Christian Gardrat, Karine Berthelot / Unexpected dimerization of isoprene in a gas chromatography inlet. A study by gas chromatography / mass spectrometry coupling / Journal of Chromatography A, Elsevier, 2014, 1331, pp.133-138.

47. Барышникова Н.А. Процесс двухстадийного синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида диоксановым методом / Учебно-методическое пособие. – Тольятти: ООО «Тольяттикаучук», 2018.

48. Способ выделения изопрена из углеводородного слоя / [Электронный ресурс]. URL: <https://findpatent.ru/patent/68/687784.html>

49. Воронюк И. В. Хемосорбция метаналя и этаналя из водных растворов низкоосновными анионообменниками / Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. – Воронеж, 2011 г.

50. Рудаков С.Ю. Применение ионитов нового поколения / Технология. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-ionitov-novogo-pokoleniya-dlya-izvlecheniya-letuchih-karbonovyh-kislot-iz-pischevogo-etilovogo-spirta/viewer>

51. Ф.Б.Шевляков, Т.Г.Умергалин, О.К.Шурупов. Оценка эффективности очистки бутан-бутиленовой фракции методом хемосорбции с использованием трубчатого турбулентного аппарата / Нефтегазовое дело. – Уфа, УГНТУ. 2019. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/3_2019/ogbus_3_2019_p126-140.pdf

52. Вершинин К.А. Реакции изопрена в условиях жидкофазного разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3 / Дисс. на соиск. уч. ст.канд. хим. наук. – Санкт-Петербург, 2011.