

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

(институт)

Химия, химические процессы и технологии

(кафедра)

240100.62 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

«Химическая технология органических веществ»

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА
ПОЛИМЕТАКРИЛАТНЫХ ПРИСАДОК»

Студент(ка)

О.А. Пучкова

(И.О. Фамилия)

_____ (личная подпись)

Руководитель

О.С. Авдякова

(И.О. Фамилия)

_____ (личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой, д.х.н, профессор Г.И. Остапенко

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

_____ (личная подпись)

« 15 » _____ июня _____ 2016г.

Тольятти 2016 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Голыяттинский государственный университет»
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ Г.И. Остапенко
(подпись) (И.О. Фамилия)

« 26 » февраля _____ 20__16 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение Бакалаврской работы

Студенту Пучковой Ольге Александровне

1. **Тема:** Разработка способа производства полиметакрилатных присадок

2. **Срок предоставления законченной готовой работы** 27 июня 2016 г.

3. **Исходные данные к проекту (работе):** полиметакрилатные присадки

4. **Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов)** Теоретическая часть. Обзор по физико-химическим основам процесса получения полиметакрилатных присадок. Способы получения присадок. Технологическая часть – характеристика сырья и готовой продукции, разработка и описание технологической схемы производства, выбор основного технологического оборудования. Материальные и тепловые балансы.

5 **Перечень графического материала** (с точным указанием обязательных чертежей)

5.1. Виды присадок и их действие

5.2. Химизм процесса получения полиметакрилатных присадок

5.3. Таблица рабочих технологических параметров

5.4. Принципиальная технологическая схема получения полиметакрилатных присадок

5.5. Таблица материального баланса

5.6. Общий вид основного аппарата

6. Консультанты

7. Дата выдачи задания на выполнение Бакалаврской работы – 26.02.2016г.

Руководитель _____ Авдякова О.С.

Задание принял к исполнению _____ Пучкова О.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

«_26_»_февраля_____ 2016 г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

бакалаврской работы

Студента: Пучковой Ольги Александровны

по теме: Разработка способа производства полиметакрилатных присадок

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	26.02.2016	26.02.2016	выполнено	
Теоретическая часть	30.04.2016	30.04.2016	выполнено	
Технологическая часть	7.05.2016	7.05.2016	выполнено	
Расчетная часть	15.05.2016	15.05.2016	выполнено	
Выполнение чертежей	1.06.2016	1.06.2016	выполнено	
Выполнение плакатов	3.06.2016	3.06.2016	выполнено	
Заключение	7.06.2016	7.06.2016	выполнено	
Предварительная защита	15-18.06.2016	15.06.2016	выполнено	
Оформление работы	18-26.06.2016	26.06.2016	выполнено	

Руководитель выпускной
квалификационной работы

_____ (подпись)

О. С. Авдякова
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

_____ (подпись)

О. А. Пучкова
(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 63 с., 17 таблиц, 25 источников, 6 л. графического материала.

ПОЛИМЕТАКРИЛАТЫ, ПРИСАДКА ДЛЯ МАСЕЛ И ТОПЛИВ,
ДЕПРЕССОР, ТЕХНОЛОГИЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Объектом исследования является производство депрессорной полиметакрилатной присадки.

Цель работы – выбор технологических параметров, принципиальной технологической схемы и основного технологического оборудования для производства депрессорной полиметакрилатной присадки.

В процессе работы описаны виды и свойства полимерных присадок, проведено сравнение способов получения полиметакрилатных присадок.

Проведен патентный поиск по способам получения полиметакрилатных присадок.

В результате анализа литературных материалов предложена принципиальная схема производства депрессорной присадки К-110, выбраны рабочие технологические параметры. Проведены расчеты материального и тепловых балансов, а также основного технологического оборудования.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
1 Теоретическая часть.....	8
1.1 Назначение и виды полимерных присадок.....	8
1.2 Физико-химические основы полимеризации алкилметакрилатов.....	10
1.3 Технологии получения полиметакрилатных присадок.....	15
1.4 Патентная часть	21
2 Технологическая часть.....	26
2.1 Характеристика сырья, полупродуктов и готовой продукции.....	26
2.2 Принципиальная технологическая схема	37
2.3 Рабочие технологические параметры.....	45
3 Расчетная часть.....	50
3.1 Материальный баланс	50
3.2 Тепловой баланс	52
3.3 Расчет основного технологического оборудования.....	53
3.3.1 Расчет основного аппарата – колонны.....	53
3.3.2 Расчет тепловой нагрузки и поверхности конденсатора.....	58
Заключение.....	60
Список использованной литературы.....	61

ВВЕДЕНИЕ

Техническое использование топлив и масел в настоящее время невозможно без присадок, существенно улучшающих качественные характеристики этих нефтепродуктов. Одной из актуальных проблем является улучшение низкотемпературных свойств горюче-смазочных материалов, поскольку холодная климатическая зона в Российской Федерации занимает до 80% территории страны [1].

Ассортимент присадок насчитывает не одну сотню наименований. В качестве присадок используются соединения различной химической природы. Особое место среди них занимают полимерные присадки. Это связано с хорошей совместимостью полимеров с нефтепродуктами и с легкостью модифицирования последних для получения соединений с заданными свойствами.

Полимерные присадки применяются, главным образом, в качестве загустителей, депрессоров и диспергаторов для различных нефтепродуктов. В ряду полимерных присадок к нефтепродуктам особое место занимают полиметакрилаты (ПМА). Полиметакрилатные присадки в зависимости от концентрации проявляют депрессорные и защищающие свойства [1]. При этом по низко- и вязкостно-температурным свойствам они превосходят другие полимерные присадки, такие, как полиизобутены и сополимеры этилена с пропиленом или винилацетатом, гидрированные каучуки.

Уникальные свойства полиметакрилатов позволяют создавать депрессорные ПМА-присадки широкого спектра действия для масел и дизельного топлива. Необходимость создания композиций в этом случае обусловлена сложностью процессов протекающих при охлаждении нефтепродуктов, а также значительной разницей в составах исходных нефтепродуктов.

В последнее время возрастает интерес к полиметакрилатным депрессорным присадкам. Перспективность этого направления обусловлена

тем, что присадки этого класса обладают высокой эффективностью (они способны понижать температуру помутнения зимних сортов дизельных топлив).

В нашей стране производство присадок после 1992 года значительно снизилось. Ассортимент выпускаемых полиметакрилатных присадок сводится, фактически к двум позициям – депрессору ПМА-«Д» и загустителю ПМА-«В-2». Существующие производства полиметакрилатных присадок работают по морально устаревшей технологии. Помимо многостадийности эта технология отличается, образованием большого количества отходов, высокой энергоемкостью, невысоким качеством получаемого продукта и неудовлетворительными экономическими показателями [2] .

В этой связи разработка экономичного и экологичного способа производства депрессорных присадок для дизельных топлив является актуальным.

Цель выпускной квалификационной работы является выбор технологических параметров, принципиальной технологической схемы и основного технологического оборудования для производства депрессорной полиметакрилатной присадки.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Назначение и виды полимерных присадок

Широкое применение для получения всесезонных высокоиндексных топлив и смазочных масел находят полиметакрилатные (ПМА) присадки, обладающие высокими загущающими и депрессорными свойствами [3]. Исследования по синтезу и изучению депрессорных свойств полиметакрилатов ведутся по всему миру [4-8].

Главным преимуществом полиметакрилатов, определяющим их перспективность является легкость варьирования в широких пределах физико-химических свойств получаемых полимеров и, соответственно, функциональных характеристик получаемых присадок. Это дает возможность получения большого числа полифункциональных присадок с заранее заданными свойствами.

Алкилметакрилаты, служащие базовыми мономерами в их производстве легко сополимеризуются с любыми функциональными (мет)акрилатами и другими виниловыми и винилароматическими мономерами, малеинатами, итаконатами, некоторыми олефинами и рядом других мономеров. Например, введение в состав сополимера азот- и гидроксилсодержащих мономеров придает полимеру моющие, диспергирующие и антикоррозионные свойства, а сополимер с карбоксильными группами позволяет снижать трение при перекачке нефти по трубопроводу.

Придавать необходимые свойства ПМА-присадкам можно не только варьированием мономерного состава, но и изменением структуры макромолекулы и молекулярной массы полимера, а так же с помощью привитой полимеризации, полимераналогичных превращений и другими способами.

Установлено, что технологическими приемами (термообработкой и ультразвуковой обработкой) можно изменить вязкостные и

низкотемпературные свойства нефтепродуктов, содержащих полиметакрилатные присадки [9].

В таблице 1 дана характеристика ряда полимерных присадок [2,10].

Таблица 1 - Характеристика полимерных присадок

Наименование показателей	К-110	ПМА-Д	ПМА-В-1	ПМА-В-2
1. Внешний вид	Прозрачная вязкая жидкость	Прозрачная вязкая жидкость	Прозрачная вязкая жидкость	Прозрачная вязкая жидкость
2. Вязкость кинематическая, мм ² /с (сСт)	-	900-2500 при 50°С	200-320 при 100°С	1100-1700 при 50°С
3. Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	165	165	155	160
4. Температура застывания масла И-20А, содержащего присадку, не выше	минус 35°	минус 38°		
5. Индекс вязкости, не ниже	108	108-110		
6. Массовая доля активного вещества, %	60-100	30-40	58-65	40±2%
7. Массовая доля нерастворимых в толуоле примесей %, не более	0,03-0,05	0,05-0,08	0,08	0,07-0,1
8. Условная молекулярная масса	2500-3500	12000-13000	3000-4300	12000-17000
9. Цвет на калориметре ЦНТ, Ед.ЦНТ, не более	3,5	3,5 -5,0	4,0	4,5
10. Растворимость в масле	Полная	Полная	Полная	Полная
11. Назначение	депрессорная	депрессорно-вязкостная	загущающая	загущающая

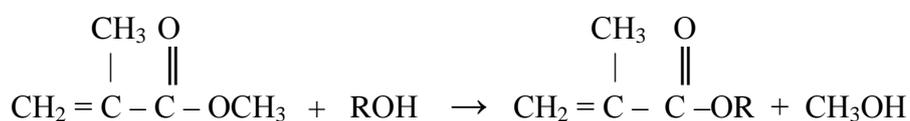
В данной выпускной работе предметом рассмотрения выбрана присадка К-110.

1.2 Физико-химические основы полимеризации алкилметакрилатов

В основе технологии производства полиметакрилатных присадок лежат два основных процесса: синтез базовых мономеров – алкилметакрилатов (АМА) – переэтерификацией метилметакрилата высшими жирными спиртами и их полимеризация или сополимеризация с другими мономерами [11-13].

Получение алкилметакрилатов.

Получение алкилметакрилатов основано на реакции переэтерификации метилметакрилата (ММА) соответствующими жирными спиртами:



R = Alkyl

Эта реакция, как и другие реакции переэтерификации обратима. С целью ускорения достижения состояния равновесия применяется катализатор, а смещение равновесия в сторону образования алкилметакрилатов достигается отгонкой метанола из реакционной смеси в виде его азеотропа с ММА или органическим растворителем. Синтез проводится под вакуумом.

В реакционной системе может протекать ряд побочных реакций. Основные побочные реакции в подобных синтезах следующие:

а) Присоединение спиртов по двойным связям ММА и алкилметакрилатов. В реакцию присоединения вступает преимущественно образующийся в ходе синтеза метанол, поскольку он обладает большей реакционной способностью в реакциях нуклеофильного присоединения по двойным связям вследствие малых стерических затруднений.

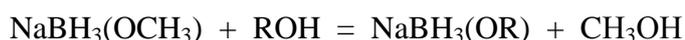
б) Полимеризация ММА и алкилметакрилатов в реакционной массе и на стенках аппаратов, входящих в состав реакционного узла. Инициаторами радикальной полимеризации метакрилатов могут выступать продукты

термоокислительных процессов с участием кислорода воздуха, а также некоторые примеси в исходном сырье.

Разработанные условия синтеза, включающие использование высокоэффективного и селективного катализатора, позволяющего проводить процесс в мягком температурном режиме, а также применение эффективной ингибирующей системы позволили полностью исключить эти нежелательные побочные процессы.

Для ингибирования процессов полимеризации используется высокоэффективный ингибитор – стоппер диэтилгидроксиламин (ДЭГА). Этот ингибитор широко применяется (в зарубежной практике) в производстве мономеров для синтетических каучуков для пассивации технологического оборудования против попкорн-полимеризации (образования губчатых полимеров), а также в качестве стоппера в производстве латексов.

В качестве катализатора для этого процесса выбран боргидрид натрия. Из всех протестированных катализаторов он показал наибольшую активность и селективность в реакции переэтерификации ММА первичными алифатическими спиртами, начиная со спирта C₄. Более легкие эфиры обычно получают прямой этерификацией. Химизм реакции переэтерификации в присутствии боргидрида достаточно сложный. Первоначально боргидрид натрия реагирует с жирными спиртами с образованием моно- и диэфиров, которые и являются истинными катализаторами, выступая в качестве переносчиков алкоксильного остатка.



Боргидрид натрия очень активный катализатор. При добавлении его в количестве 0,2 – 0,3 г на 1 кг реакционной массы реакция ММА с жирными спиртами проходит при температуре 70-90⁰С за 2-3 часа. Однако, как и все катализаторы основного типа, он очень чувствителен к некоторым примесям, особенно к воде и кислотам. Поэтому реакционную массу перед началом

синтеза необходимо тщательно осушать, отгоняя воду в виде азеотропа с ММА. Кроме того, к реакционной массе перед началом осушки необходимо добавлять 0,05-0,1 г поташа (углекислого калия) для нейтрализации метакриловой кислоты, содержащейся в ММА.

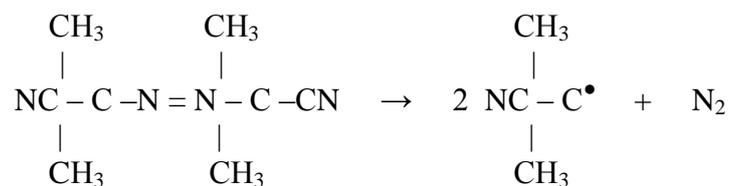
Боргидрид натрия проявляет еще и восстановительные свойства. Поэтому он может дезактивироваться многими примесями, по отношению к которым он будет выступать в качестве восстановителя. Таковыми, например, могут выступать перекиси, гидроперекиси, альдегиды и некоторые кетоны, способные образовываться в сырье при его длительном хранении. В связи с этим, в производстве необходимо использовать сырье с непросроченным сроком хранения. Использование предлагаемого катализатора позволяет проводить процесс при температурах 70-100⁰С. Это дает возможность использовать минимальное количество ингибитора, что значительно упрощает процесс очистки получаемого продукта. После обычной фильтрации продукт (алкилметакрилат) может быть использован в производстве полиметакрилатных присадок .

Полимеризация алкилметакрилатов.

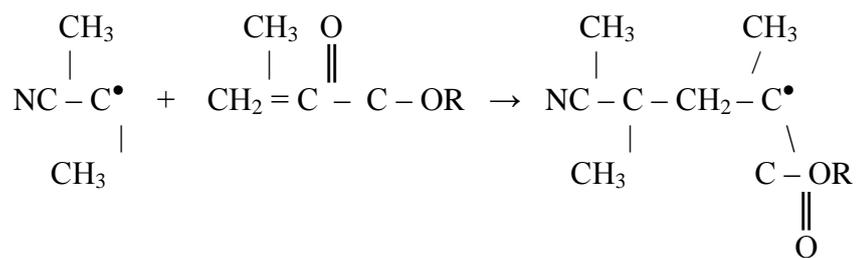
Товарные полиметакрилатные присадки (ПМА-присадка) получают радикальной полимеризацией (или сополимеризацией) алкилметакрилатов. Процесс полимеризации, как и все цепные реакции, определяется совокупностью элементарных реакций и состоит из ряда последовательных стадий, включающих инициирование, рост и обрыв цепи.

Инициирование. Реакция инициирования приводит к образованию из мономерных молекул реакционных центров. Первичные радикалы, иницирующие цепную полимеризацию, возникают при термическом распаде специально добавляемых веществ – инициаторов.

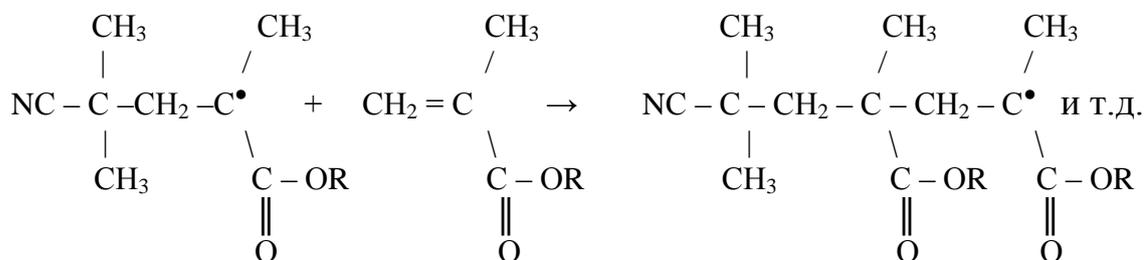
В предлагаемой технологии в качестве инициатора используется азо-бис-изобутиронитрил, распадающийся по схеме:



Первичный распад перекиси определяет скорость и эффективность инициирования при полимеризации виниловых мономеров. Образовавшиеся радикалы затем присоединяются к двойной связи мономера по схеме:



Реакция роста цепи является основной элементарной реакцией полимеризационного процесса. Она в значительной степени определяет скорость полимеризации, молекулярный вес образующегося полимера и строение полимерной цепи. Особенностью радикально-цепной полимеризации является то, что молекулы полимера растут не все время, а каждая из них быстро вырастает до размера, определяемого условиями реакции, а затем стабилизируется тем или иным путем (обрыв цепи). Рост реакционной цепи происходит через активные полимеры (радикал роста) – промежуточные продукты полимеризации путем последовательного присоединения молекул мономера к образовавшемуся радикальному центру по общей схеме:



Обрыв реакционных цепей обычно происходит в результате взаимодействия двух радикалов, которое может приводить или к реакции рекомбинации

гидроксиметил-бензтиазолтина, метакриловую кислоту, растворитель, серную кислоту (как катализатор), водный раствор аммиака, пероксид бензоила (инициатор), масло-разбавитель.

Процесс получения полиметакрилатов осуществляется следующим путём: в аппарат — этерификатор по порциям поступают гидроксиметилпроизводные гетероциклических соединений, метакриловая кислота, растворитель, серная кислота. Процесс этерификации ведётся при атмосферном давлении, нагреве и непрерывном перемешивании. Водяные пары, образующиеся в процессе реакции, удаляются из аппарата - этерификатора вместе с парами растворителя и поступают через холодильник в водоотделитель. Степень превращения исходного сырья в метакрилат составляет 95–97%.

Продукт, содержащий смесь метакрилатов, непрореагировавшие компоненты сырья, катализатор и растворитель, непрерывно подают в нейтрализатор для нейтрализации водным раствором аммиака. Смесь нейтрального продукта и промывных вод самотеком поступает в фильтр-сепаратора для отделения от промывных вод, дополнительной промывки мономера. Очищенный продукт собирается в сушилке, а промывные воды поступают в ёмкость для дальнейшей утилизации. Нейтральные метакрилаты служат исходным сырьём для второй основной стадии синтеза — полимеризации [14]. Недостатком процесса является образование не утилизируемых твёрдых отходов отработанного катализатора и осушителя, а также жидких отходов, в составе которых содержатся ценные продукты в виде метилметакрилата и метанола.

Описаны многочисленные способы получения акрилметакрилата (АМА) путем переэтерификации метилметакрилата (ММА) высшими жирными спиртами или их фракциями по периодической схеме с использованием в качестве катализатора метилат магния, алкоголяты титана, фосфатов, бикарбонаты щелочных металлов, хелатных соединений циркония, тория, железа, бария и цинка, гидроксида или карбоната лития, смеси солей и

оксидов лития и кальция с отгонкой образующегося метанола в виде азеотропа с ММА [цит. по 15].

Получение АМА путем переэтерификации ММА фракциями высших жирных спиртов можно вести по периодической схеме с использованием в качестве катализатора карбонатов щелочных металлов, борогидрида натрия, сульфокатиониты марки КУ-2-3, КУ-2-8, Amberlit-120 и Wofatit в количестве 1-10% от реакционной массы с отгонкой образующегося метанола в виде азеотропа с ММА [16].

По [17] получение АМА осуществляют по периодической схеме путем переэтерификации ММА высшими жирными спиртами с использованием в качестве катализатора борогидрида натрия или его алкилового эфира или их смеси и ингибитора диэтилгидроксиламина с отгонкой образующегося метанола в виде азеотропа с ММА.

Реакционную смесь ММА и жирный спирт в мольном отношении 1,67-1,88:1 готовят предварительно, затем осушают с нейтрализацией кислотных примесей в присутствии карбоната щелочного металла и азеотропной отгонкой воды с частью ММА. Синтез АМА ведут на катализаторе, после переэтерификации охлаждают реакционную смесь, удаляют отработанный катализатор и осушитель путем фильтрации. Жидкие отходы - азеотропы воды и метанола с ММА возвращают рециклом в производства ММА при совмещенном производстве ПМА присадок. Установка включает реактор с мешалкой, емкость для приготовления реакционной смеси, емкости для приема азеотропов воды и метанола с ММА, устройство фильтрации, емкость для изготовленного продукта [17].

По способу [18] получение полиметакрилатной депрессорной присадки полимеризацией алкилметакрилатов фракции $C_{12}-C_{18}$ (40-90 мас.%) или сополимеризацией их с метилметакрилатом в количестве до 9 мас.% проводят в присутствии диазо-инициатора радикальной полимеризации (0,5-2 мас.%) при температуре 70-100°C в минеральном или синтетическом масле при остаточном давлении 1-50 мм рт.ст.

По способу получения полимера [19] в качестве растворителя используют базовое нефтяное масло марки 100N. Установка получения ПМА присадки на второй стадии состоит из нагревателя для подогрева реактора, реактора, снабженного мешалкой, обычным термометром и контактным термометром для регулирования температуры, вводом для азота, обратным холодильником с выводом для азота, устройством (капельная воронка) подачи реакционной смеси.

Способы получения ПМА присадки на второй стадии путем полимеризации базовых мономеров АМА в низкомолекулярных растворителях и базовых маслах с последующим разбавлением базовым маслом обладают основным преимуществом: получение в базовом масле сразу конечного продукта ПМА присадки и исключение энергоемкой стадии отгонки низкомолекулярного растворителя.

По сравнению с периодическими способами переэтерификации наиболее экономичными являются способы переэтерификации по непрерывной схеме, в соответствии с которыми непрерывно подают исходные соединения и непрерывно отводят продукты реакции. Способы переэтерификации по непрерывной схеме имеют следующие преимущества: процесс проще автоматизировать и для его осуществления можно обойтись меньшим количеством персонала, лучше воспроизводится качество продукции, повышается производительность установки вследствие отсутствия последовательности отдельных рабочих операций.

Описан непрерывный способ и установка получения алкиламинометакриламида переэтерификацией ММА аминами [20]. Установка для непрерывного проведения переэтерификации включает реакционный аппарат с мешалкой, состоящий из трех реакторов или каскада последовательно соединенных реакторов, дистилляционную колонну для азеотропа, дистилляционную колонну для низкокипящих продуктов, пленочный испаритель, емкость, дистилляционную колонну выделения целевого продукта. Переэтерификация протекает в первом реакторе при температуре 107°C, во

втором при 111°C и третьем реакторе при 130°C. Общее время пребывания реакционной смеси в трех реакторах 3 часа.

Разработана безотходная непрерывная технология получения полиалкилметакрилатных присадок (ПМА) путем непрерывного синтеза АМА с извлечением дополнительного продукта-метанола и полимеризации АМА в базовом масле [15]. Способ включает непрерывное получение алкилметакрилатов переэтерификацией метилметакрилата высшими жирными спиртами в присутствии катализатора и ингибитора, с последующей полимеризацией полученных алкилметакрилатов в базовом масле. При этом для получения алкилметакрилатов проводят ингибирование метилметакрилата, который затем смешивают с расплавленной фракцией высших жирных спиртов в мольном отношении 2-2,5:1 при температуре 65-70°C. Полученную смесь подвергают реакции переэтерификации в присутствии гетерогенного катализатора с получением алкилметакрилатов с одновременной ректификацией образовавшегося метанола в виде азеотропа с метилметакрилатом, затем полученные алкилметакрилаты очищают от остаточного метилметакрилата и метанола пленочным испарением, а образующиеся в процессе переэтерификации и пленочного испарения пары метанола с метилметакрилатом охлаждают,

Получаемый в результате охлаждения конденсат смешивают с этиленгликолем для растворения в нем метанола с последующим фазовым разделением смеси на метилметакрилат и этиленгликоль с растворенным метанолом, после чего метанол отделяют от этиленгликоля и используют в качестве готового продукта, этиленгликоль возвращают на стадию смешения с конденсатом, а метилметакрилат - на стадию ингибирования. Для проведения полимеризации очищенных алкилметакрилатов предварительно при постоянном перемешивании готовят смесь алкилметакрилатов с базовым маслом при температуре 115-120°C и отдельно взвесь порофора в базовом масле, которую непрерывно вводят в горячую реакционную смесь в течение времени, обеспечивающем процесс полимеризации алкилметакрилатов при

температуре 115-120°C. После полной конверсии алкилметакрилатов в полимер с получением полимеризата его разбавляют базовым маслом.

В качестве ингибитора реакции полимеризации может быть использован гидрохинон, в качестве гетерогенного катализатора - сульфокатионит Амберлист 36WET, в качестве базового масла и переносчика полимерной цепи - масло марки И-20А. Реакцию переэтерификации метилметакрилата и ректификацию образовавшегося метанола в виде азеотропа с метилметакрилатом из реакционной зоны осуществляют при температуре 70-100°C и вакууме 0,6-0,95 атм, а удаление пленочным испарением из алкилметакрилатов остаточного метилметакрилата и метанола осуществляют при температуре 75-100°C и вакууме 0,95-0,97 атм. Непрерывная подача взвеси порофора в базовом масле может осуществляться в течение 3-4 часов, а выдерживание реакционной смеси после окончания подачи в нее взвеси порофора в базовом масле - в течение 0,5-1,5 часа.

Установка получения полиалкилметакрилатных присадок включает соединенные трубопроводами через насосы первый смеситель для ингибирования метилметакрилата, второй смеситель для приготовления реакционной смеси метилметакрилата и высших жирных спиртов, по крайней мере, один реакционный аппарат, пленочный испаритель, емкость для сбора очищенных алкилметакрилатов, блок полимеризации алкилметакрилатов, который включает третий смеситель для приготовления взвеси порофора в базовом масле, соединенный через дозировочный насос с реактором полимеризации, а также блок выделения метанола, ММА и этиленгликоля, который включает первый холодильник для охлаждения паров метанола с ММА, соединенный с флорентийским сосудом для фазового разделения ММА и этиленгликоля с растворенным метанолом, имеющим два выхода, первый из которых предназначен для ММА, а второй - для этиленгликоля с растворенным метанолом, соединенный с емкостью, которая через насос соединена с дистилляционной колонной для выделения метанола из этиленгликоля, один выход которой соединен через второй холодильник с емкостью для метанола,

второй выход через насос и третий холодильник соединен с емкостью для этиленгликоля, которая в свою очередь через насос соединена с флорентийским сосудом, образуя замкнутый цикл, при этом первый холодильник блока своим входом соединен с выходами реакционного аппарата и пленочного испарителя, а первый выход флорентийского сосуда, предназначенный для ММА, соединен со входом первого смесителя для ингибирования ММА. Реакционный аппарат представляет собой, по крайней мере, одну реакционно-ректификационную колонну с паровой, реакционной и кубовой частью. Реакционная часть реакционно-ректификационной колонны заполнена катализатором, при этом вход для подачи реакционной смеси расположен над слоем катализатора.

Несмотря на высокий выход, высокую чистоту промежуточного продукта алкилметакрилатов и высокое качество присадки, технология сложна для внедрения, так как требует высоких инвестиционных и эксплуатационных расходов.

1.4 Патентная часть

Для определения технического уровня разрабатываемой выпускной работы проведен патентный поиск с глубиной 10 лет: 2006 г.-2016 г.

Исследуемая тема индексируется согласно международной патентной классификации (МПК) по следующим классам:

- C07C67/03 Реакция эфирной группы с оксигруппой;
- C07C69/54 Акриловая кислота; метакриловая кислота;
- C08 F 20/10 Эфиры;
- C08 F 120/10 Эфиры;
- C08 F 120/18 с акриловой или метакриловой кислотами;
- C08 F 120/14 Этерификация;
- C08 F 220/10 Акриловая кислота; метакриловая кислота;
- C10 M145/14 Акрилаты; Метакрилаты.

Проведенный патентный поиск оказал, что исследования по получению полиметакрилатных присадок ведутся достаточно широко, что доказывает актуальность выбранной темы.

Выявленные технические решения, наиболее близкие по теме и в дальнейшем использованные в данной выпускной квалификационной работе приведены в таблице 2.

Цель выбранных патентных решений – выбор эффективной технологии получения полиметакрилатных присадок.

Для разработки технологии производства полиметакрилатных присадок выбираем технологию, разработанную ООО НПП «Квалитет» [17,18]. ООО «НПП Квалитет» совместно с ООО «Лаборатория метакриловых мономеров» в течение ряда лет занимается разработкой полиметакрилатных присадок. Разработанная там технология включает в себя получение базовых мономеров – алкилметакрилатов переэтерификацией метилметакрилата соответствующими жирными спиртами и последующую их полимеризацию или сополимеризацию с другими сомономерами в масле или другом подходящем растворителе. В отличие от других технологий полимерных присадок, при этом не требуется высоких температур и давлений, специального дорогостоящего оборудования

Таблица 2 – Патентная документация

Предмет поиска (объект исследования)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Заявитель (патенто-обладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения. Цель и сущность изобретения.
1	2	3	4
Способ получения полиметакрилатной присадки	РФ, Патент №2402571, МПК: C08 F 20/10, C08 F 220/10, C10 M145/14	ООО "Научно-производственное предприятие КВАЛИТЕТ" (ООО "НПП КВАЛИТЕТ") (RU) Чугунов Михаил Александрович (RU), Рыбин Александр Геннадьевич (RU), Меджибовский Александр Самойлович (RU), Колокольников Аркадий Сергеевич (RU), Дементьев Александр Владимирович (RU) подача заявки: 2009-04-24 публикация патента: 27.10.2010	СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ И ДЕПРЕССОРНАЯ ПРИСАДКА, ПОЛУЧЕННАЯ ЭТИМ СПОСОБОМ. Цель- повышение качества и эффективности депрессорной присадки. Способ получения полиметакрилатной депрессорной присадки полимеризацией алкилметакрилатов фракции C ₁₂ -C ₁₈ или сополимеризацией их с метилметакрилатом в присутствии диазо-инициатора радикальной полимеризации при температуре 70-100°С, отличающийся тем, что процесс полимеризации или сополимеризации алкилметакрилатов фракции C ₁₂ -C ₁₈ с метилметакрилатом в количестве до 9 мас.% от количества алкилметакрилатов проводят в минеральном или синтетическом масле при остаточном давлении 1-50 мм рт.ст., содержании мономерной смеси, включающей метилметакрилат и алкилметакрилаты, в количестве 40-90 мас.% и инициатора 0,5-2 мас.% от мономерной массы, которые вводят в процесс сразу или частями до индукционного периода, определяемого по повышению температуры реакционной массы, и после его окончания [18].

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
<p>Способ получения полиметакрилатной присадки.</p>	<p>РФ, Патент № 2411231, МПК: C07C67/03, C07C69/54</p>	<p>ООО "Научно-производственное предприятие КВАЛИТЕТ" (ООО "НПП КВАЛИТЕТ") (RU) Чугунов Михаил Александрович (RU), Рыбин Александр Геннадьевич (RU), Меджибовский Александр Самойлович (RU), Колокольников Аркадий Сергеевич (RU), Дементьев Александр Владимирович (RU) подача заявки: 2009-04-24 публикация патента: 10.02.2011</p>	<p>СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ Цель- уменьшение числа стадий и снижение количества отходов при синтезе алкилметакрилатов. Алкилметакрилаты получают переэтерификацией метилметакрилата жирными спиртами общей формулы $C_n H_{2n+1}OH$, где $n \geq 4$, на катализаторе основного типа в присутствии ингибитора радикальной полимеризации диэтилгидроксиламина с отгонкой образующегося метанола в виде азеотропа с метилметакрилатом, перед переэтерификацией реакцию массу, содержащую жирный спирт и метилметакрилат в мольном отношении 1:1,67-1,88, соответственно осушают в присутствии связывающих воду карбоната калия или натрия, взятых в количестве 0,056-0,07 мас.% от загруженного метилметакрилата, затем процесс переэтерификации проводят в присутствии диэтилгидроксиламина в количестве 0,022-0,03 мас.% от общей массы загруженных реагентов, катализатора - боргидрида натрия в количестве 0,05-0,26 мас.%, или его алкилового эфира в количестве 0,088-0,10 мас.% от жирного спирта, или смеси боргидрида натрия в количестве 0,05-0,26 мас.% и его алкилового эфира в количестве 0,065-0,10 мас.% от жирного спирта. Технический результат - выход 97-99% от загруженных спиртов и высокое качество продукта [16].</p>

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
<p>Способ получения полиметакрилатной присадки</p>	<p>РФ, патент № 2466146, МПК: C08F120/10 C08F120/18 C08F8/14 C10M145/14 C07C67/03 C07C69/54</p>	<p>Рамазанов Кенже Рамазанович (RU) подача заявки: 06.09.2011 публикация патента: 10.11.2012</p>	<p>СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТНЫХ ПРИСАДОК И УСТАНОВКА ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ [17] Цель - получения полиалкилметакрилатных присадок, непрерывным способом. Способ включает непрерывное получение алкилметакрилатов переэтерификацией метилметакрилата высшими жирными спиртами в присутствии катализатора и ингибитора, с последующей полимеризацией полученных алкилметакрилатов в базовом масле, при этом проводят ингибирование метилметакрилата, который затем смешивают с расплавленной фракцией высших жирных спиртов в мольном отношении 2-2,5:1 при температуре 65-70°, реакцию переэтерификации ведут в присутствии гетерогенного катализатора с получением алкилметакрилатов с одновременной ректификацией образовавшегося метанола в виде азеотропа с метилметакрилатом, затем полученные алкилметакрилаты очищают от остаточного метилметакрилата и метанола пленочным испарением. Пары метанола с метилметакрилатом охлаждают, а получаемый в результате охлаждения конденсат смешивают с этиленгликолем с последующим фазовым разделением смеси. Метанол отделяют от этиленгликоля и используют в качестве готового продукта, этиленгликоль возвращают на стадию смешения с конденсатом, а метилметакрилат - на стадию ингибирования. Полимеризацию очищенных алкилметакрилатов ведут в базовом масле при температуре 115-120°C.</p>

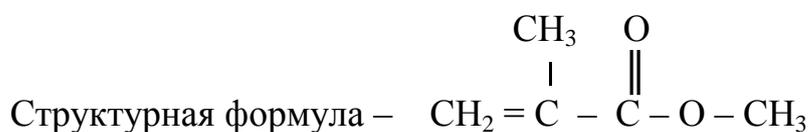
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика сырья, полупродуктов и готовой продукции.

Первая стадия - получение алкилметакрилатов $C_{12}-C_{18}$ по реакции переэтерификации метилметакрилата жирными спиртами фракций $C_{12}-C_{18}$. В качестве катализатора для этого процесса выбран боргидрид натрия, для ингибирования процессов полимеризации – стоппер диэтилгидроксиламин (ДЭГА) и поташ. С целью сокращения потерь ММА на стадии переэтерификации используется промежуточный растворитель – Нефрас А 65/75.

Исходные продукты: метилметакрилат, жирные спирты фракций $C_{12}-C_{18}$, боргидрид натрия, диэтилгидроксиламин, калий углекислый (поташ), Нефрас А 65/75. Полупродукт - алкилметакрилат $C_{12}-C_{18}$. В ходе реакции образуется побочный продукт – метанол.

Метилметакрилат - эфир метиловый метакриловой кислоты



Молекулярная масса –		100
Температура кипения при 1013 мБар –		100,8 °С
Температура плавления –		- 48°С
Относительная плотность	при 20 °С –	0,948
	при 25°С –	0,943
Показатель преломления, n_D	при 20°С –	1,414
	при 25°С –	1,412
Вязкость	при 20°С –	0,561 мПа•С
	при 25°С –	0,528 мПа•С
Растворимость	воды в ММА при 20°С –	1,15 г/100 г
	ММА в воде при 20°С –	1,6 г/100 г
Теплоемкость в жидком состоянии –		1,88 КДж/кг•°С
Теплота испарения –		360 КДж/кг

Теплота полимеризации –

577 КДж/кг

Технические требования на продукт приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Технические требования на эфир метиловый метакриловой кислоты по ГОСТ 20370 – 74 [21]

№п\п	Наименование показателя	Норма
1.	Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
2.	Цветность, не более	10
3.	Содержание основного вещества, %, не менее	99,8
4.	Содержание воды, %, не более	0,05
5.	Плотность при 20°C, г/см ³	0,942 ± 0,003
6.	Показатель преломления при 20°C	1,414 ± 0,004
7.	Содержание метакриловой кислоты, %, не более	0,004
8.	Содержание примесей (ацетона, метанола, метилакрилата, метилизобутирата, этилметакрилата, метил-α-оксиизобутирата, метилацетата), %, не более	0,15
9.	Содержание полимера	Отсутствие помутнения

Высшие жирные спирты.

В производстве депрессорных полиметакрилатных присадок применяются жирные спирты фракций C₁₂ – C₁₈. В таблице 4 приведены физико-химические характеристики высших жирных спиртов по спецификациям фирмы «CONDEA Chemie GmbH».

В таблице 5 приведена спецификация высших жирных спиртов фракции C₁₂ – C₁₈, применяемых в производстве депрессорных присадок.

Таблица 4 - Физико-химические характеристики жирных спиртов фракции $C_{12} - C_{18}$.

№ п/п	Характеристики	Значение показателя	
		Нижний предел	Верхний предел
1.	Форма	твердое вещество	
2.	Цвет	бесцветный	
3.	Точка плавления, °С	25	28
4.	Диапазон выкипания, °С	270	335
5.	Температура вспышки, °С		145
6.	Температура самовоспламенения, °С		230
7.	Давление паров при 20°С, мБар		<1,00
8.	Плотность при 40°С, г/см ³	0,821	0,825
9.	Динамическая вязкость при 40°С, мПа•с		12,2

Таблица 5 - Спецификация на высшие жирные спирты фракции $C_{12} - C_{18}$ марки «Lorol Technisch» фирмы «Cognis»

№ п/п	Параметр	Единица	Нижний допуск	Верхний допуск
1.	Кислотное число	мг КОН/г		0,1
2.	Число омыления	мг КОН/г		1,20
3.	Гидроксильное число	мг КОН/г	265,0	279,0
4.	Вода	%		0,2
5.	Жирный спирт < C_{12}	%		3,0
6.	Жирный спирт C_{12}	%	48,0	58,0
7.	Жирный спирт C_{14}	%	18,0	24,0
8.	Жирный спирт C_{16}	%	8,0	12,0
9.	Жирный спирт C_{18}	%	11,0	15,0
10.	Жирный спирт > C_{18}	%		1,0

Катализатор - боргидрид натрия.

Химическая формула	NaBH ₄
Молекулярная масса	38
Внешний вид:	бесцветные кристаллы.
Насыпная плотность, г/см ³ :	1,074
Температура разложения, °С:	
- в вакууме	до 500
- в сухом воздухе	до 300
Растворимость в воде, г/100г:	при 0°С – 20 20°С – 55 60°С – 88 (с разложением).

При попадании на кожу вызывает раздражение.

В таблице 6 приведены технические требования на боргидрид натрия технический по ТУ 1-92-162-90 марки А.

Таблица 6 - Технические требования на боргидрат - натрия

№ п/п	Наименование показателя	Норма
1.	Внешний вид	Смесь порошка и гранул белого цвета
2.	Массовая доля натрия боргидрида, %, не менее	95

Ингибитор - диэтилгидроксиламин.

Структурная формула	(C ₂ H ₅) ₂ NOH
Молекулярная масса	89,14
Температура кипения, °С:	125-130
Температура замерзания, °С:	минус 25
Давление паров (при 25 °С), мм рт ст:	32
Плотность, г/см ³	0,867
Показатель преломления, n _D ²⁰	1,4200

Калий углекислый (поташ)

В производстве может быть использован калий углекислый технический (поташ) по ГОСТ 10690-73 (кальцинированный, 1 сорта), либо калий

углекислый реактивный (безводный) любой квалификации. Технические требования на калий углекислый технический (кальцинированный, 1-го сорта) по ГОСТ 10690-73 [22] приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Технические требования на калий углекислый

№ п/п	Наименование показателя	Норма
1.	Массовая доля углекислого калия (K_2CO_3), %, не менее	98,0
2.	Массовая доля натрия в пересчете на Na_2CO_3 , %, не более	0,6
3.	Массовая доля хлоридов в пересчете на хлорид-ион, %, не более	0,05
4.	Массовая доля сернокислых солей в пересчете на сульфат-ион, %, не более	0,4
5.	Массовая доля железа в пересчете на F_2O_3 , %, не более	0,001
6.	Массовая доля алюминия в пересчете на Al_2O_3 , %, не более	0,25
7.	Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более	0,05
8.	Массовая доля потери массы при прокаливании при $500^\circ C$, %, не более	5,0

Нефрас А 65/75

Нефрас А 65/75 представляет собой узкую гексановую фракцию деароматизированного бензина каталитического риформинга. Растворитель характеризуется низким содержанием ароматических и непредельных углеводородов, азот- и серосодержащих соединений и других нежелательных примесей (таблица 8).

Нефрас А 65/75 имеет следующий углеводородный состав, %:

2-Метилпентан	-----	5 – 12
3-Метилпентан	-----	18 – 25
н-Гексан	-----	40 – 50
Метилциклопентан	--	10 – 22
Бензол	-----	0,2 – 0,4
Циклогексан	-----	0,5 – 1,5

Метилгексаны ----- 0,8

Таблица 8 -Характеристика растворителя Нефрас А 65/75

Показатель	Значение
Плотность при 20 °С, г/см ³ , не более	0,685
Фракционный состав	
температура начала кипения, °С, не ниже	65
температура перегонки 98%, °С, не более	75
остаток в колбе, %, не более	1,0
Содержание, % масс., не более	
ароматических углеводородов	0,4
нафтеновых углеводородов	
метилциклопентана, циклогексана (сумма)	18
циклогексана	1,5
общей серы	0,0004
водорастворимых кислот и щелочей	отс
окисляемых примесей экстрагируемых	отс
водой	отс.
механических примесей	отс.
Бромное число, г Br на 100 мл, не более	0,04
Качественная проба с TiCl ₄ для	
обезвоженного продукта	выдерживает

Полупродукт - алкилметакрилат C₁₂ - C₁₈

Характеристика алкилметакрилата C₁₂ - C₁₈ приведена в таблице 9.

Таблица 9 – Техническая характеристика алкилметакрилата C₁₂ - C₁₈

Наименование физико-химических характеристик	Значения
Молекулярный вес	285 (средний)
Вязкость, 25 °С, мПа·с	5
Точка застывания, °С	-21 - +20 (обычно от -5 до +5)
Точка кипения, °С (при 8 мм рт.ст.)	166 - 210
Температура вспышки, °С (в открытом тигле)	150 -190
Токсичность, ЛД ₅₀ , г/кг	> 5
Раздражение кожи, глаз	среднее
Плотность, кг/м ³ при 20 °С	868 - 870
Показатели преломления, n ²⁰ _D	1,447 – 1,452
Растворимость в воде при 20 °С, г/100 г	0,09
Теплота полимеризации, кДж/моль	54
Теплоемкость, Дж/г·град	1,9

Метанол (побочный продукт).

Структурная формула	CH ₃ OH
Молекулярная масса	32,0
Температура плавления, °С,	- 93,9
Температура кипения, °С,	64,96
Плотность при 20°С, г/см ³ ,	0,7914
Показатель преломления, n ²⁰ _D	1,3288
Концентрационные пределы взрываемости 6,7 – 36,5 %.	
Теплота испарения, КДж/кг при 0°С	1210,0
при 20°С	1191,1
при 40°С	1163,9
Теплоемкость, КДж/кг • град при 0°С	2,42

	20°С	2,46
	40°С	2,52
Вязкость, $\eta \cdot 10^3$, Н•сек/м ²	при 0°С	0,817
	20°С	0,578
	40°С	0,446

Легко смешивается с водой (в любом соотношении) и органическими растворителями.

На стадии полимеризации исходными продуктами являются масло индустриальное И-20А, лаурилмеркаптан (додецилмеркаптан), алкилметакрилат и инициатор. Готовая продукция – депрессорная присадка К - 110.

Лаурилмеркаптан (додецилмеркаптан)

Синонимы: Нормальный додецилмеркаптан

Химическая формула: $C_{12}H_{25}SH$

Внешний вид: Прозрачная, бесцветная жидкость с характерным запахом

Применение: Для производства различных полимеров и сополимеров.

Основные свойства:

Растворимость:

— в воде — нерастворим (20°С) (<1 mg/1(приблизительно))

— в растворителях — растворим в углеводороде, в спиртах — слаборастворим

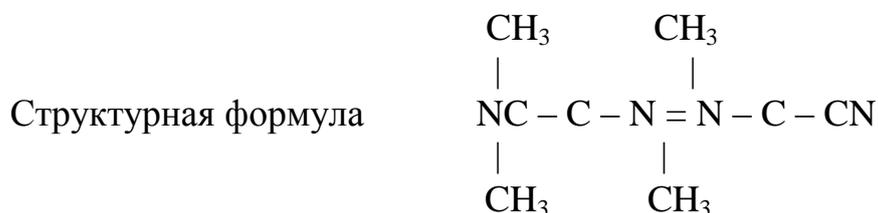
Масло индустриальное И-20А

В таблице 10 даны технические требования на масло индустриальное И-20А по ГОСТ 20799-88 [23] с изм. 1-5.

Таблица 10 – Требования на масло индустриальное И-20А

№ п/п	Наименование показателя	Норма
1.	Вязкость кинематическая мм ² /с, при 40°С, в пределах	29,00-35,00
2.	Кислотное число мг КОН на 1 г масла, не более	0,030
3.	Зольность, %, не более	0,005
4.	Массовая доля серы в маслах из сернистых нефтей, %, не более	1,00
5.	Массовая доля механических примесей, %, не более	Отсутствие
6.	Массовая доля воды, %, не более	Следы
7.	Плотность при 20°С, кг/м ³ , не более	890
8.	Температура застывания, °С, не выше	-15
9.	Цвет на колориметре ЦНТ, единицы ЦНТ, не более	2,0
10.	Температура вспышки, определенная в открытом тигле, °С, не ниже	200
11.	Стабильность против осмоления: приращение кислотного числа окисленного масла, мг КОН на 1 г масла, не более	0,3
12.	Приращение смол, %, не более	2,00
13.	Содержание растворителей в маслах селективной очистки	Отсутствие

Азобисизобутиронитрил (инициатор).



Молекулярная масса 164,2

Температура плавления, °С 105 – 6

Период полураспада ($\tau_{1/2}$), час	0,1	1	10
Температура, °С	101	82	64

Параметры уравнения Аррениуса для реакции термического распада азобисизобутиронитрила:

$$E_{\text{расп}}, \text{ кДж/моль} - 130,23$$

$$A_{\text{расп}}, \text{ с}^{-1} - 2,89 \cdot 10^{15}$$

В производстве присадок используется инициатор азобисизобутиронитрил (порофор ЧХЗ-57 технический) по ТУ 6-03-365-82 или его раствор в минеральном масле в виде масляной пасты. В таблице 11 приведены технические требования на продукт.

Таблица 11 - Технические требования на инициатор

№п/п	Наименование показателя	Норма
1.	Внешний вид	Кристаллический порошок белого цвета, способен слегка слеживаться
2.	Температура плавления, °С, в пределах	100 – 103
3.	Газовое число, см ³ /г, не менее	14 x 10
4.	Массовая доля веществ не растворимых в изопропиловом спирте, %, не более	0,2
5.	Массовая доля воды и летучих, %, не более	0,2
6.	Остаток после просева на сите с сеткой № 2	Отсутствие

Готовая продукция - присадка К-110.

Техническое наименование продукта – присадка депрессорная К-110.

Предназначена для снижения температуры застывания нефтепродуктов.

Наименование технических условий - технические условия ТУ 0257-037-40065452-03. Характеристика присадки дана в таблице 12.

Таблица 12 – Техническая характеристика присадки К-110

Наименование показателей	Норма по ТУ		Метод испытания
	К-110	К-110 «Д»	
1. Внешний вид	Прозрачная вязкая жидкость		По п.5.1
2. Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	165	165	По ГОСТ 4333
3. Температура застывания масла И-20А, содержащего - 0,3% присадки «К-110», не выше -1,5% присадки «К-110Д», не выше	минус 35	минус 35	По п.5.2. и ГОСТ 20287
4. Массовая доля нерастворимых в толуоле примесей %, не более	0,03	0,05	По п.5.3. и ГОСТ 6370.
5. Цвет на калориметре ЦНТ, ед.ЦНТ, не более	3,5	3,5	По ГОСТ 20284
6. Растворимость в масле	Полная		По п.5.4.
7. Индекс вязкости масла М-6 по ТУ 38.101523 присадки модификации «Д», не ниже	-	108	ГОСТ 25371

2.2 Принципиальная технологическая схема

Технология производства ПМА-присадок состоит из узла хранения исходных и возвратных продуктов, двух стадий синтеза: стадии синтеза базового мономера – алкилметакрилата, стадии синтеза полимера и вакуумного узла. На каждой стадии необходим один реакционный аппарат (или несколько параллельных в зависимости от единичной мощности и объема производства), емкостное и теплообменное оборудование. В предлагаемой технологии, в отличие от существующей, отсутствуют стадии нейтрализации, промывки, отгонки и регенерации растворителя, что значительно упрощает и удешевляет производство.

Узел хранения исходных и возвратных продуктов

Высшие жирные кислоты (ВЖС) из автоцистерны или металлических бочек предварительно разогреваются теплоносителем через рубашку или змеевик Т-1 (для автоцистерн) или в камере разогрева Т-2 (для бочек) (рисунок 2.1) и закачиваются обогреваемым шестеренным насосом Н-1а в обогреваемые емкости хранения Е-1.

Метилметакрилат (ММА) из автоцистерны или металлических бочек центробежным насосом Н-2 закачивается в подземную емкость хранения Е-2.

Индустриальное масло И-20А из автоцистерны или металлических бочек шестеренным насосом Н-3 закачивается в емкость хранения Е-3, емкость хранения оборудована внешним змеевиковым обогревом (обогрев производится посредством пара и используется в зимнее время).

Узел синтеза алкилметакрилатов

Синтез алкилметакрилатов основан на реакции переэтерификации ММА соответствующими высшими жирными спиртами. Реакция переэтерификации обратима. Равновесная степень превращения жирных спиртов зависит от мольного соотношения спиртов и ММА, от реакционной

способности этих спиртов. С целью ускорения достижения равновесия применяется катализатор, а смещение равновесия в сторону образования алкилметакрилатов (АМА) достигается отгонкой метанола из реакционной смеси в виде его азеотропа с растворителем (Нефрас 65/75).

Синтез проводится в реакционно-ректификационной системе, обеспечивающей одновременное протекание реакции между ММА и жирными спиртами и ректификацию смеси ММА-растворитель-метанол. Ректификация проводится с целью выведения из зоны реакции метанола и минимизации потерь метилметакрилата с азеотропом.

Система синтеза алкилметакрилатов включает следующие основные аппараты:

- реактор Р-1;
- колонну ректификации К-1;
- систему холодильников-конденсаторов Т-1, Т-2;
- приемные емкости для отбора азеотропа и обратного метилметакрилата Е-8, Е-9;
- отстойник-разделитель АМА Е-5;
- емкость хранения АМА Е-6;
- фазоразделитель ФР-1.

Реактор Р-1 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, оборудованный мешалкой и рубашкой для обогрева. В реактор Р-1 загружаются поташ и ингибитор через герметичное загрузочное устройство М-1а, фракция жирных спиртов из емкости хранения Е-1 А,Б насосом Н-1б через обогреваемый мерник М-1, ММА из емкости хранения Е-2 или емкости хранения возвратного ММА Е-9 насосом Н-2 и растворитель из емкости хранения Е-4 и из реактора-разделителя азеотропа Р-4 (на схеме Р-5) насосом Н-4 через фильтр Ф-1 А по счетчику через обогреваемый мерник М-1. Сначала проводится азеотропная осушка реакционной массы для предотвращения разложения катализатора. В реакторе создается вакуум $0,6- 0,65 \text{ кг/см}^2$, реакционная масса нагревается при перемешивании до кипения. Обогреваемые

пары по трубе питания поступают в кубовую часть колонны ректификации К-1, поднимаются через слой насадки, орошаемой флегмой, в верхнюю часть колонны и по шлемовой трубе идут в верхнюю крышку дефлегматора Т-3. Холодильник-дефлегматор Т-3 работает как прямоточный конденсатор, т.е. жидкая и паровая фазы движутся в одном направлении (сверху в низ). Сконденсировавшиеся пары через смотровой фонарь поступают в фазоразделитель ФР-1. Несконденсировавшиеся пары из нижней крышки холодильника-дефлегматора Т-3 поступают в нижнюю часть хвостового холодильника Т-4, в котором происходит их полная конденсация. Конденсат через тот же фонарь поступает в фазоразделитель ФР-1. Теплообменник Т-4 работает как обратный холодильник (противоточный конденсатор). Верх теплообменника Т-4 через систему ловушек и ресиверов соединяется с вакуумным насосом ВН-1. Фазоразделитель ФР-1 и приемные емкости Е-8 и Е-9 по паровой фазе соединяются с нижней частью теплообменника Т-4. Это позволяет, во-первых, выровнять вакуум во всех аппаратах, что, в свою очередь, позволит устранить подпоры при свободном течение жидкости по продуктопроводам и, во-вторых, снизить потери промежуточного растворителя, нефраса и метилметакрилата в процессе синтеза, т.к. вакуумирование всех аппаратов будет осуществляться через самый холодный теплообменник.

После начала кипения смеси в реакторе Р-1 колонна К-1 работает на себя (без отбора) в течение 40-60 минут для выхода в стационарный режим. Температура в реакторе устанавливается в пределах 70-75 °С, в парах 45-48 °С. За это время большая часть воды или водометанольной смеси (при работе с возвратными растворителем и метилметакрилатом) собирается в нижней части фазоразделителя ФР-1. Далее осушка проводится с небольшим отбором влажного растворителя из фазоразделителя ФР-1 после дефлегматора Т-3 и хвостового холодильника Т-4 (на схеме Т-1 и Т-2) в емкость сбора азеотропа Е-8 в течение 30-60 минут. Окончание осушки определяют по отсутствию расслаивания конденсата в фонаре под дефлегматором Т-3 и стабилизации

температуры паров. После этого проверяется влажность реакционной массы в реакторе Р-1. Если содержание влаги реакционной массе не превышает 0,02-0,04 масс. %, осушку можно считать законченной.

После окончания осушки вакуум снижают до 0,5- 0,55 кг/см², нагревают реакционную массу до кипения (80⁰С в реакторе и 55-60 ⁰С в парах) и через загрузочный бункер загружают первую порцию катализатора (боргидрид натрия). Первые 30-60 минут после начала кипения система работает без отбора дистиллята. В этот период происходит накопление метанола и колонна выходит в стационарный режим. При этом температура в реакторе снижается до 70-75⁰С, в парах до 38-40⁰С. После этого начинают отбор дистиллята из фазоразделителя ФР-1 в емкость Е-8. Отбор ведут при температуре паров 40-42⁰С. При повышении температуры паров выше этого значения скорость отбора снижают. Процесс ведут до тех пор, пока весь образующийся по реакции метанол не отгонится из реактора Р-1 через насадочную колонну К-1 в виде азеотропа с растворителем. Система реактор – ректификационная колонна обеспечивает одновременное протекание двух процессов: реакции переэтерификации и ректификации реакционной массы с целью удаления метанола и сохранения в ней необходимого количества ММА для наиболее полного превращения спиртов в АМА.

Пары азеотропа после колонны К-1 поступают в конденсатор Т-3, где происходит их конденсация оборотной водой от градирни ГР-1. Подача оборотной воды осуществляется насосами Н-12 (а, б) непосредственно из буферной емкости оборотной воды Е-12. Не сконденсировавшиеся в конденсаторе Т-3 пары поступают в хвостовой холодильник Т-4, в котором происходит их полная конденсация. Хвостовой холодильник Т-4 охлаждается артезианской (барашковой) водой. Конденсат с Т-3 и Т-4 через фазоразделитель ФР-1 частично подается на орошение колонны, а частично регулятором отбора в сборник азеотропа Е-8. По мере протекания реакции и исчерпания из реактора метанола и нефраса температура кипения реакционной смеси повышается. При достижении температуры реакционной массы 80⁰С начинают

постепенно углублять вакуум для поддержания этой температуры в реакторе. По мере углубления вакуума температура паров, при которой ведется отбор дистиллята постепенно снижается от 38-40⁰С при вакууме 0,5 кг/см² до 31-33⁰С при вакууме 0,75 кг/см². При достижении вакуума 0,75-0,76 кг/см² выделение метанола практически прекращается, погон перестает расслаиваться и температура паров возрастает до 38-40⁰С. При вакууме 0,75-0,76 кг/см² отбор азеотропа прекращают и начинают отбор остатков нефраса и избыточного метилметакрилата. На этой стадии прием дистиллята с Т-3 и Т-4 (на схеме Т-1 и Т-2) переключают на емкость приема и хранения оборотного ММА Е-9. Окончание синтеза определяют по прекращению отгона избыточного ММА при температуре 100⁰С и вакууме 0,95 кг/см². Режим работы установки синтеза алкилметакрилатов: температура в реакторе 70-100⁰С; вакуум 0,5- 0,95 кг/см²; температура паров 25- 50° С.

Алкилметакрилат, полученный в реакторе Р-1 анализируется на состав, после чего перекачивается насосом НР-1 в вертикальный отстойник-разделитель Е-5 (на схеме Р-4, перемешивающего устройства не требуется), где происходит его отстой от остатков катализатора. Остатки катализатора частично сливаются, а частично возвращаются затем обратно в реактор Р-1 на начало синтеза. Отстоявшийся АМА насосом НР-4 из средней части аппарата Е-5 (Р-4) через фильтр Ф-2а перекачивается в емкость хранения АМА Е-6 (на схеме Е-5).

Узел регенерации азеотропа.

Регенерация азеотропа основана на экстракции метанола водой из азеотропной смеси нефрас-метанол с последующим разделением органической и водно-метанольных фаз. Экстрактор Р-4 представляет собой емкостный цилиндрический аппарат (желательно с коническим днищем) с нижним сливом, снабженный перемешивающим устройством (возможна вставка в нижний слив катушки-конуса - если аппарат не имеет конического днища).

В аппарат-экстрактор закачивают азеотроп из приемной емкости азеотропа Е-8 и при перемешивании промывной конденсат из пластмассовой емкости

промывного конденсата ЕР-4 в и пароконденсат из сборника парового конденсата тех. № Е-13 в объемном соотношении 2 : 1. После 5-10 – минутного перемешивания мешалку останавливают и дают смеси расслоиться в течение 1 – 2 часов. В процессе расслоения водный раствор метанола собирается в нижней части аппарата, а нефрас со следами ММА – в верхней.

После окончания расслоения нижний слой через смотровой фонарь сливают в транспортируемую пластмассовую емкость для водного метанола ЕР-4 а, б. Разделение слоев осуществляют визуально по смотровому фонарю, расположенному под экстрактором. Для увеличения степени извлечения метанола экстракт промывают вторично небольшим количеством пароконденсата. Для этого к экстракту добавляют пароконденсат в количестве 10 – 20 % от первой промывки, перемешивают смесь в течение 5 – 10 минут и отстаивают в течение 1 – 2 часов. Нижний водно-метанольный слой сливают в пластмассовую транспортируемую емкость промывного конденсата ЕР-4в. Верхний органический слой сливают (передавливают) в реактор Р-1 на повторное использование.

Водно-метанольный раствор из транспортируемой пластмассовой емкости ЕР-4 по мере накопления передают на ректификацию для выделения товарного метанола.

Узел полимеризации с получением присадки К-110

Полимеры или сополимеры алкилметакрилатов, используемые в качестве полиметакрилатных присадок получают растворной полимеризацией в емкостном аппарате, оборудованном рубашкой для подогрева реакционной массы и мешалкой. Реакцию ведут в растворе масла.

В реактор Р-2 А,Б из емкости Е-3 насосом Н-3 загружают 300 кг/тн масла И-20А (через мерник или по счетчику), 4,2 кг/т лаурилмеркаптана (додецилмеркаптана), при работающей мешалке смесь вакуумируют до 0,9-0,95 кг/см², нагревают до 85 – 90 °С, выдерживают в течение 10 – 15 минут для

удаления растворенного кислорода и сбрасывают вакуум азотом. В реактор приготовления суспензии порофора Р-3, оборудованный мешалкой и дозировочным насосом НР-3 а,б загружают 700 кг/т алкилметакрилата, 9,8 кг/тн инициатора в виде порошка или пасты, при работающей мешалке смесь вакуумируют до 0,9-0,95 кг/см² при комнатной температуре, выдерживают в течение 10 – 15 минут для удаления растворенного кислорода и сбрасывают вакуум азотом.

После окончания вакуумирования из аппарата Р-3 насосом НР-3 начинают дозировку суспензии порофора в алкилметакрилате в аппарат Р-2 А,Б. Дозировка ведется в течение 1 – 1,5 часов. Через 10 – 15 минут после начала дозировки начинается экзотермия и температура в реакторе Р-2 А,Б начинает расти. При достижении температуры в аппарате 95 °С в рубашку подается охлаждающая вода. В процессе дозировки температура в реакторе поддерживается в пределах 100 ± 5 °С. После окончания дозировки реакционную смесь выдерживают 1 – 1,5 час при 100 – 110 °С. После этого в аппарате медленно (в течение 20 – 30 минут) набирают вакуум (0,8 – 0,9 кг/см²) и выдерживают реакционную массу под вакуумом при 100 – 110 °С в течение 1 часа.

Затем вакуум стравливают азотом и отбирают пробу на остаточный мономер. При содержании остаточного мономера более 3 масс.% реакцию ведут еще 1 час и повторяют анализ. При содержании остаточного мономера ниже 3 масс. % присадку анализируют на соответствие требованиям ТУ и передают через фильтр Ф-2 Б насосом НР-2 в обогреваемую в зимнее время емкость хранения готового продукта Е-7 А,Б, откуда готовый продукт разливается насосом Н-7 А,Б в мелкую тару или закачивается в бензовоз.

Узел приготовления раствора (суспензии) инициатора

Раствор (или суспензия) инициатора полимеризации порофора в соответствующем растворителе готовят в реакторе Р-3, оборудованном

перемешивающим устройством. Реактор приготовления раствора инициатора оборудован загрузочным устройством.. В реактор Р-3 через мерник М-2 закачивается расчетное количество растворителя- масло И-20А, включают вакуум и при работающей мешалке растворитель вакуумируют до 0,9-0,95 кг/см² без нагрева 10 – 15 минут для удаления растворенного кислорода и сбрасывают вакуум азотом до 0 кг/см². Затем в реактор через загрузочное устройство М-2а загружают расчетное количество сухого порофора или его масляной пасты и распределяют инициатор в объеме растворителя путем перемешивания. Перемешивание не прекращают пока весь раствор инициатора не израсходуют в процессе синтеза присадок, температура в реакторе Р-3, во избежание нецелевого разложения инициатора, не должна превышать 40⁰С.

Вакуумный узел.

Вакуумный узел состоит:

- из вакуумной установки ВН-1 в составе маслокольцевого вакуумного насоса, вакуумной емкости, разделительного бака, масляного бака, воздушно-масляного радиатора, блока управления для контроля циркуляции масла и других параметров;
- вакуумных ловушек ВЛ-1, ВЛ-2 и ВЛ-3.

Вакуумные ловушки предназначены для защиты вакуумного насоса от попадания в него продуктов реакции. ВЛ-1 обслуживает прием исходного сырья, ВЛ-2 обслуживает узел синтеза алкилметакрилатов, а ВЛ-3 узел полимеризации.

Узел оборотной воды

Узел оборотной воды предназначен для обеспечения производства охлаждающей водой. Узел оборотной воды включает в себя градирню ГР-1, расходную емкость оборотной воды Е-12, насосы центробежные Н-12. Подпитка градирни осуществляется пароконденсатом из сборника пароконденсата Е-13 насосами Н-13.

Узел приема и откачки пароконденсата

Узел приема и откачки пароконденсата состоит из приемной емкости Е-13 и центробежных насосов Н-13. Конденсат из теплообменного оборудования технологических узлов производства через конденсатоотводчики поступает в приемную емкость Е-13, откуда используется на охлаждение реакторов Р-1 и Р-2, на узле регенерации азеотропа и на подпитку градирни ГР-1.

2.3 Рабочие технологические параметры

Синтез алкилметакрилатов.

Загрузка сырья осуществляется при мольное соотношение ММА: жирные спирты = 1,2:1. Уменьшение количества ММА по отношению к спирту приведет к снижению конверсии спиртов и выхода готового продукта, повышение количества ММА – к увеличению его рецикла, повышению энергозатрат и снижению производительности стадии синтеза.

На синтез может загружаться как свежий ММА, так и смесь свежего, оборотного и регенерированного ММА.

Растворитель нефрас используется для выведения из зоны реакции выделяющегося метанола и для поддержания требуемой температуры кипения реакционной массы. Содержание нефраса А 65/75 в исходной реакционной массе должно составлять, примерно, 17 ± 2 % по массе или 21 ± 2 % по объему. На синтез загружается как свежий, так и регенерированный растворитель. Кроме того, нефрас содержится в составе оборотного метилметакрилата.

Осушка реакционной массы

Эта стадия является неотъемлемой частью технологического процесса. Она предназначена для удаления из реакционной смеси воды, которая является каталитическим ядом.

Осушка реакционной массы осуществляется путем азеотропной отгонки воды с частью растворителя.

Вакуум – $0,6 \div 65 \text{ кг/см}^2$

Температура в реакторе $70 - 75 \text{ }^\circ\text{C}$.

После появления орошения колонны первые $0,5 - 1$ час она работает без отбора (на себя) для выхода в стационарный режим. Затем начинается отбор воды и влажного растворителя.

Флегмовое число зависит от эффективности колонны ректификации установки синтеза алкилметакрилатов. Обычно на стадии осушки флегмовое число не менее 15.

Температура паров постепенно поднимается до температуры кипения растворителя, но не выше температуры кипения чистого ММА при данном давлении. Зависимость температуры кипения ММА от давления приведена в таблице.

Если синтез проводится с использованием оборотного метилметакрилата, сначала отгоняется азеотроп метанола с растворителем, а затем азеотроп растворителя с водой.

Осушка проводится до стабилизации температуры паров и прекращения расслаивания в фонаре под конденсатором на линии отбора.

После завершения осушки реакционной массы в реактор загружается боргидрид натрия.

Стадия отбора азеотропа.

Это основная стадия процесса синтеза алкилметакрилатов. Во время отбора азеотропа реакция проходит на $80 - 90 \%$.

Азеотроп отбирается при температуре в реакторе $70 - 85^\circ\text{C}$.

Поскольку в ходе отбора азеотропа температура кипения реакционной массы возрастает, вакуум постепенно углубляется от $0,5 - 0,55$ до $0,75 - 0,85 \text{ кг/см}^2$ с целью поддержания температуры реакционной массы в заданных пределах.

Температура паров на этой стадии не должна превышать температуру кипения азеотропа более, чем на 2 – 3°С для минимизации отбора растворителя с азеотропом. Температура кипения азеотропа при данном вакууме берется из таблицы. Температура паров регулируется количеством отбора дистиллята. При повышении температуры паров выше заданной отбор уменьшают.

Отбор азеотропа проводят до вакуума 0,75 – 0,85 в течение 2 – 2,5 часов. При достижении этого вакуума температура паров начинает расти относительно температуры кипения азеотропа даже при малом отборе и приближаться к температуре кипения растворителя. Это говорит о том, что количество метанола в погоне падает.

На этом этапе отбор азеотропа заканчивают и начинают отбирать оборотный метилметакрилат с остатками растворителя.

Стадия отбора оборотного метилметакрилата.

На этой стадии происходит полное исчерпание остатков жирных спиртов и удаление из реакционной массы остатков растворителя, метилметакрилата и метанола. Отбор оборотного метилметакрилата осуществляют при флегмовом числе 4 – 5.

Сначала при температуре в реакторе 80 – 85°С постепенно углубляют вакуум до 0,95 – 0,97 кг/см², затем при достижении максимального вакуума плавно поднимают температуру реакционной массы до 100°С и выдерживают при этой температуре до прекращения погона метилметакрилата. Общее время этой стадии составляет около 2 часов.

После завершения отгонки реакционную массу охлаждают и передают на стадию фильтрации.

Стадия полимеризации с получением присадки К-110

Загрузка:

В аппарат Р-2 А,Б

масло И-20А – 300 кг/т

регулятор (лаурилметакрилат) – 4,2 кг/т

В аппарат Р-3

алкилметакрилат – 700 кг/т

инициатор – 9,8 кг/т

Вакуум:

0,9-0,95 кг/см² – на стадии дегазации масла и мономерной смеси в аппарате Р-2 А,Б и Р-3.

0,8 – 0,9 кг/см² – вакуумирование присадки на стадии дополимеризации

Температура:

20 – 30 °С – при дегазации в аппарате Р-3

85-90 °С – на стадии дегазации в аппарате Р-2 А,Б

95-105 °С – на стадии полимеризации

100 – 110 °С – на стадии дополимеризации и вакуумирования присадки.

Продолжительность операций:

дегазация мономерной смеси – 10-15 минут

дозировка мономерной смеси – 1 – 1,5 часа

дополимеризация – 1 – 1,5 часа

вакуумирование присадки – 1 час.

В таблице 13 приведены основные технологические параметры.

Таблица 13 - Контролируемые параметры производства присадки К-110.

№	Контролируемые и регулируемые параметры	Размерность	Номинальное значение или диапазон	Регулирующие параметры или органы регулирования
1.	Температура в реакторе синтеза алкилметакрилатов	°С	70 – 100	Вакуум в реакторе, расход греющего пара
2.	Вакуум в реакторе синтеза	кг/см ²	0,6 – 0,97	Клапан на линии вакуума
3.	Температура верха колонны	°С	25 – 65	Флегмовое число, отбор дистиллята
4.	Перепад давления на колонне	н/м ²	3500	Расход греющего пара
5.	Загрузка ММА на синтез (свежий + оборотный)	м ³ /т	0,60	Счетчики расхода или торированные мерники
6.	Загрузка жирных спиртов на синтез	м ³ /т	0,920	
7.	Загрузка нефраса	м ³ /т	0,21	
8.	Загрузка масла И-20А на полимеризацию	м ³ /т	0,34	
9.	Загрузка алкилметакрилатов на полимеризацию первая загрузка дозировка в течение 1 часа	м ³ /т	0,79	
10.	Загрузка инициатора на полимеризацию	кг/т	9,8	Весы

3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Материальные балансы.

Материальный баланс стадии синтеза алкилметакрилатов фракции $C_{12} - C_{18}$ с использованием синтетических жирных спиртов марки NAFOL 1218K приведен в таблице 14. Поскольку процесс синтеза алкилметакрилатов периодический, расчет материального баланса проводим на 1 т алкилметакрилатов. Мольное соотношение жирных спиртов и метилметакрилата, загружаемых на стадию синтеза составляет 1: 1,2. При расчете загрузки среднюю молекулярную массу синтетических жирных спиртов NAFOL 1218K берем равной 206. Синтез проводится в присутствии растворителя – нефраса А 65/75.

Таблица 14 - Материальный баланс синтеза алкилметакрилатов

Приход			Расход	
Компонент	Загрузка		Компонент	Съем
	кг/т	м ³ /т		кг/т
Спирты жирные NAFOL 1218K в т. ч. вода	760 0,53	0,92	Азеотроп: в т.ч. метанол нефрас вода	244,4 113,6 130 0,84
ММА свежий в т. ч. вода	375 0,19	0,40	Оборотный ММА в т. ч. ММА нефрас метанол	160 65 90 5
ММА оборотный в т. ч. ММА нефрас метанол	160 65 90 5	0,20	Алкилметакрилат-сырец в т. ч. алкилметакрилаты осадок	1010 1005 5
Нефрас (регенерированный + свежий)	145	0,21	Абгазы	20
Катализатор в т. ч. боргидрид натрия карбонат калия	0,50 0,44 0,06		Потери	6,7
Ингибитор в реактор в т. ч. вода	0,6 0,12			
Итого	1441,1	1,73	Итого	1441,1

Материальный баланс стадии фильтрации алкилметакрилатов фракции C₁₂ – C₁₈ приведен в таблице 15 Стадии промывки азеотропа в таблице 16.

Таблица 15 - Материальный баланс стадии фильтрации алкилметакрилатов фракции C₁₂ – C₁₈

Приход		Расход	
Компонент	Загрузка на операцию, кг	Компонент	Съем с операции, кг
Алкилметакрилат сырец, в т. ч. алкилметакрилаты осадок	1010	Алкилметакрилаты	1000
	1005 5	Влажный осадок	8,5
		Потери	1,5
Итого	1010	Итого	1010

Таблица 16 - Материальный баланс стадии промывки азеотропа со стадии синтеза алкилметакрилатов фракции C₁₂ – C₁₈

Приход			Расход	
Компонент	Загрузка		Компонент	Съем
	кг/т	м ³ /т		кг/т
Азеотроп, в т. ч. метанол нефрас вода	244,4	0,33	Нефрас регенерированный, в т. ч. метанол вода	130
	113,6			следы
	130			следы
	0,84			
Вода, в т. ч. первая промывка вторая промывка	120	0,12	Промывная вода, в т. ч. метанол вода нефрас	234,4
	100			113,6
	20			120,8
				следы
Итого:	364,4		Итого:	364,4

Материальный баланс стадии полимеризации приведен в таблице 27.

Таблица 17 - Материальный баланс стадии получения присадки К-110

Приход		Расход	
Наименование	Количество, кг/тн	Наименование	Количество, кг/тн
Масло И-20А	300	Присадка в т.ч. масло И-20А Полимер	1000
Алкилметакрилаты	800		300
Инициатор (АДН)	9,8		700
Регулятор	4,2	Потери	14
Итого	1014	Итого	1014

3.2. Тепловые балансы

В ходе синтеза алкилметакрилатов фракции $C_{12} - C_{18}$ тепло, подводимое реакционному аппарату (пар) расходуется на следующие операции:

Q_1 – подогрев реакционной массы от 20 до 80°C;

Q_2 – испарение MMA на стадии осушки;

Q_3 – испарение MMA и метанола на стадии отгонки азеотропа;

Q_4 – испарение MMA на стадии отбора оборотного MMA;

Q_5 – подогрев реакционной массы (алкилметакрилата) в конце синтеза;

Q_6 – расход тепла на прогрев оборудования в начале синтеза и потери в окружающую среду.

Принимаем $Q_6 = 20\%$ от суммы Q_{1-5} .

Подогрев реакционной массы.

$$Q_1 = (m_{\text{MMA}} \times c_{\text{MMA}} + m_{\text{ЖС}} \times c_{\text{ЖС}}) \times \Delta t$$

m_{MMA} – количество загруженного MMA, 620 кг/т.

c_{MMA} – теплоемкость MMA, 1,88 кДж/кг×град.

$m_{\text{ЖС}}$ – количество загруженных жирных спиртов, 770 кг/т.

$c_{\text{ЖС}}$ – теплоемкость жирных спиртов, 2,1 кДж/кг×град.

Δt – интервал нагрева, $\Delta t = 80 - 20 = 60$ градусов.

$$Q_1 = (620 \times 1,88 + 770 \times 2,1) \times 60 = 166960 \text{ кДж/т}$$

Испарение MMA на стадии осушки.

$$Q_2 = r_{\text{MMA}} \times m_2 \times (F_2 + 1)$$

r_{MMA} – теплота испарения MMA, 360 кДж/кг.

m_2 – количество MMA, отобранного на стадии осушки, 33,5 кг/т.

F_2 – флегмовое число на стадии осушки, $F_2 = 15$.

$$Q_2 = 360 \times 33,5 \times 16 = 192960 \text{ кДж/т}$$

Испарение азеотропа.

$$Q_3 = r_{\text{MMA}} \times m_3 \times (F_3 + 1) + r_{\text{МС}} \times m_4 \times (F_3 + 1)$$

$r_{\text{МС}}$ – теплота испарения метанола, 1171,3 кДж/кг.

m_3 – количество ММА, отобранного на стадии испарения азеотропа, 73,2 кг/т.

m_4 – количество метанола, отобранного на стадии испарения азеотропа, 100,8 кг/т.

F_3 – флегмовое число на стадии испарения азеотропа, $F_3 = 5$.

$$Q_3 = 360 \times 73,2 \times 6 + 1171,3 \times 100,8 \times 6 = 866500 \text{ кДж/т}$$

Испарение оборотного ММА.

$$Q_4 = r_{\text{ММА}} \times m_5 \times (F_4 + 1)$$

m_5 – количество ММА, отобранного на стадии отгонки, 157,8 кг/т.

F_4 – флегмовое число на стадии отгонки, $F_4 = 2$.

$$Q_4 = 360 \times 157,8 \times 3 = 170400 \text{ кДж/т}$$

Подогрев реакционной массы от 80 до 100 °С.

$$Q_5 = c_{\text{ама}} \times m_{\text{ама}} \times \Delta t$$

$c_{\text{ама}}$ – теплоемкость алкилметакрилата, 1,9 кДж/кг×град.

$m_{\text{ама}}$ – количество алкилметакрилата, 1013,2 кг/т.

$$Q_5 = 1,9 \times 1013,2 \times 20 = 38500 \text{ кДж/т}$$

Подогрев оборудования и потери в окружающую среду.

Принимаем Q_6 равным 20% от технологических затрат.

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 1435300 \text{ кДж/т}$$

$$Q_6 = 1435300 \times 0,2 = 287000 \text{ кДж/т}$$

Общее количество тепла на получение 1 т алкилметакрилатов составляет:

$$\sum Q = 1435300 + 287000 = 1722300 \text{ кДж/т}$$

3.3 Расчет основного технологического оборудования.

Размеры основного и вспомогательного технологического оборудования, такие, как диаметр колонны, поверхность теплообмена холодильников-конденсаторов, размеры емкостного оборудования зависят от объема основного реакционного аппарата – реактора синтеза. Поскольку размер реактора в настоящее время не определен, расчет будем вести на 1 т алкилметакрилата.

При синтезе алкилметакрилатов фракции $C_{12} - C_{18}$ загрузка сырья составляет $1,6 \text{ м}^3/\text{т}$. С учетом коэффициента заполнения $0,8$, реакционный объем, необходимый для получения 1 т алкилметакрилата с одной операции составляет 2 м^3 . Поэтому расчет на одну тонну алкилметакрилата с операции соответствует реактору объемом 2 м^3 . При изменении объема реакционного аппарата сечение колонны и поверхность теплообмена холодильников-конденсаторов изменятся пропорционально.

3.3.1 Расчет основного аппарата – колонны

Синтез алкилметакрилатов осуществляется методом переэтерификации ММА жирными спиртами на основных катализаторах в присутствии ингибирующей системы для предотвращения полимеризации. Синтез периодический и состоит из нескольких стадий:

- загрузки сырья;
- осушки сырья;
- отбор азеотропа;
- отбор оборотного ММА.

Осушка осуществляется посредством азеотропной отгонки воды с растворителем при флегмовом числе $10 - 15$ и вакууме $0,8 - 0,85$, количество отбираемого влажного растворителя зависит от качества сырья, и не превышает обычно $1 - 2\%$ от загрузки.

На стадии отбора азеотропа реакция проходит практически до конца и выделяется большая часть метанола. Эта стадия имеет продолжительность 2 часа. Реакционная масса прогревается до температуры 80°C отбор азеотропа осуществляется при флегмовом числе $5 - 6$. Вакуум в ходе синтеза углубляется от $0,65$ до $0,85$. На стадии отбора азеотропа происходит максимальная нагрузка на колонну ректификации.

При достижении вакуума $0,85$ реакция практически завершается, о чем свидетельствует рост температуры верха колонны относительно температуры

кипения азеотропа. После этого начинается отбор оборотного ММА. На этой стадии происходит исчерпание остатков жирных спиртов до степени превращения 97 – 98%. Погон отбирается в емкость оборотного ММА, откуда затем передается на синтез. Отбор оборотного ММА осуществляется в течение 1,5 – 2 часов при флегмовом числе 2 -3, температуре 80°C и вакууме 0,85 – 0,97. При достижении вакуума 0,96 – 0,97 реакционная масса подогревается до температуры 95 - 100°C для отгонки остатков ММА.

Поскольку основная нагрузка на колонну приходится на стадию отбора азеотропа, расчет колонны будем производить по этой стадии. Отбор азеотропа осуществляется за 2 часа, что обусловлено кинетикой процесса переэтерификации на предлагаемой каталитической системе. Азеотроп отбирается при флегмовом числе 5. Вакуум постепенно углубляется от 0,65 до 0,85. Расчет будем вести на средний вакуум 0,74 ($P_{\text{ост}} = 200$ мм рт.ст.).

Процесс синтеза алкилметакрилатов периодический. В ходе синтеза изменяются все параметры процесса: вакуум, температура, скорость образования и испарения метанола, составы паровой и жидкой фаз, состав кубовой жидкости. В связи с этим построение рабочей и равновесной линии процесса ректификации для определения числа единиц переноса (или теоретических тарелок) не представляется возможным.

При изучении работы аналогичных промышленных процессов, а также при отработке синтеза алкилметакрилатов на промышленной установке можно сделать вывод, что оптимальной является колонна с 5 метрами секционированной насадки (кольца). Уменьшение высоты колонны приводит к необходимости увеличения флегмирования, повышению энергозатрат и увеличению длительности процесса (при постоянном диаметре колонны). Увеличение высоты колонны влечет за собой увеличение капитальных затрат, проблемы с монтажом и повышение вероятности полимерообразования. Поэтому рекомендуемая высота слоя насадки – 5 метров.

Диаметр колонны определяется исходя из скорости пара в точке инверсии фаз, соответствующей возникновению режима эмульгирования.

Скорость инверсии фаз определяется из уравнения (1):

$$\lg \left[\frac{w_{\Pi}^2 \sigma \rho_{\Pi} \mu_{\text{ж}}^{0,16}}{g V_{\text{св}}^3 (\rho_{\text{ж}} - \rho_{\Pi})} \right] = A - 1,75 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,25} \left(\frac{\rho_{\Pi}}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\Pi}} \right)^{0,125} \quad (1)$$

где:

w_{Π} – скорость пара в точке инверсии фаз, м/сек.

σ – удельная поверхность насадки. Насадка кольца Рашига, $25 \times 25 \times 3$. $\sigma = 204 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

$V_{\text{св}}$ – свободный объем насадки, $V_{\text{св}} = 0,74 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

g – ускорение свободного падения, $g = 9,81 \text{ м/сек}^2$.

$\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкой фазы (флегмы), кг/м^3 .

Средний состав жидкой фазы (масс. %):

- метанол – 60

- ММА – 40

Температура флегмы при вакууме 0,74 – 35 °С.

$\rho_{\text{ММА}} = 925 \text{ кг/м}^3$ (35 °С).

$\rho_{\text{МС}} = 778 \text{ кг/м}^3$ (35 °С).

Плотность жидкой фазы определяем из уравнения:

$$100 / \rho_{\text{ж}} = c_{\text{ММА}} / \rho_{\text{ММА}} + c_{\text{МС}} / \rho_{\text{МС}} = 40 / 925 + 60 / 778$$

$$\rho_{\text{ж}} = 831 \text{ кг/м}^3$$

ρ_{Π} – плотность паровой фазы, кг/м^3 .

Плотность паров метанола и ММА при 35 °С и давлении 200 мм рт.ст. определяем по уравнению:

$$\rho_{\Pi} = (M / 22,4) \times (273 P / T \times P_0), \text{ кг/м}^3$$

M – молекулярный вес, кг/кмоль .

T – абсолютная температура, °К (308 °К).

T_0 и P_0 – нормальные температура и давление (273 °К и 760 мм рт.ст.).

$$\rho_{\text{МС}} = (32 / 22,4) \times (273 \times 200 / 308 \times 760) = 0,333 \text{ кг/м}^3$$

$$\rho_{\text{ММА}} = (100 / 22,4) \times (273 \times 200 / 308 \times 760) = 1,041 \text{ кг/м}^3$$

$$100 / \rho_{\Pi} = 40 / 1,041 + 60 / 0,333 \quad \rho_{\Pi} = 0,457 \text{ кг/м}^3$$

$\mu_{\text{ж}}$ – вязкость жидкой фазы, спз .

Вязкость жидкой фазы определяем по формуле:

$$\lg \mu_{ж} = x_{мс} \times \lg \mu_{мс} + x_{mma} \times \lg \mu_{mma}$$

$\mu_{мс}$ – вязкость метанола при 35°C, 0,478 спз.

μ_{mma} – вязкость MMA при 35°C, 0,528 спз.

x – мольная доля компонента, определяем по уравнению:

$$x_i = (c_i/M_i) / \sum (c_i/M_i)$$

$$x_{мс} = 0,82, x_{mma} = 0,18$$

$$\lg \mu_{ж} = 0,82 \times \lg 0,478 + 0,18 \times \lg 0,528 = - 0,313$$

$$\mu_{ж} = 0,486 \text{ спз}$$

L – расход жидкой фазы, кг/час

G – расход паровой фазы, кг/час

Поскольку флегмовое число равно 5, отношение

$$L/G = 5/6$$

$$A = - 0,125$$

Подставляем полученные данные в уравнение (1), получаем:

$$\lg w_n = 0,411 \quad w_n = 2,57 \text{ м/сек}$$

Рабочая скорость пара в насадочных колоннах выбирается в пределах:

$$w = (0,6 - 0,85) \times w_n$$

Выбираем середину диапазона: $w = 0,7 \times w_n$

$$w = 0,7 \times 2,57 = 1,80 \text{ м/сек}$$

Диаметр колонны определяем по формуле:

$$D = \sqrt{G / w_n \times 0,785} ,$$

где G – расход пара, м³/сек.

Расход паровой фазы при заданном флегмовом числе и времени синтеза будет определяться объемом реакционного аппарата

Соппротивление колонны определяем по уравнению (2):

$$\frac{(\Delta P/H)_{ор.нас.}}{(\Delta P/H)_{сух.нас.}} = 1 + A \left[\left(\frac{L}{G} \right)^{1,8} \left(\frac{\rho_{п}}{\rho_{ж}} \right) \left(\frac{\mu_{ж}}{\mu_{п}} \right)^{0,2} \right]^n \quad (2)$$

$(\Delta P/H)_{ор.нас.}$ – перепад давления на 1 м высоты насадки при наличии

орошения, н/м²×м.

$(\Delta P/H)_{\text{сух.нас.}}$ – перепад давления на 1 м высоты сухой насадки, $\text{н/м}^2 \times \text{м}$.

A – коэффициент, зависящий от скорости, равный 2,8.

$n = 0,190$ (для ректификации).

Для сухой насадки:

$$\Delta p_{\text{сух.}}/H = (\lambda/4) \times (\sigma/V_{\text{св.}}^3) \times ((w_n^2 \times \rho_n)/2)$$

$$\text{Re}_n = (4w_n \times \rho_n)/(\mu_n \times \sigma)$$

$$\mu_n = 0,486/10^3 \text{ н} \times \text{сек}/\text{м}^2$$

$$\text{Re}_n = (4 \times 1,8 \times 0,457)/((0,486/10^3) \times 204) = 33$$

$$\lambda = 140/\text{Re}_n = 4,24$$

Отсюда для сухой колонны:

$$\Delta P_{\text{сух.}}/H = (4,24/4) \times (204/0,73^3) \times ((1,8^2 \times 0,457)/2) = 395 \text{ н/м}^2 \times \text{м}.$$

Для орошаемой колонны (в соответствии с уравнением 2):

$$(\Delta P/H)_{\text{ор.нас.}}/(\Delta P/H)_{\text{сух.нас.}} = 1,73.$$

$$\Delta P_{\text{ор.нас.}}/H = 395 \times 1,73 = 683,4 \text{ н/м}^2 \times \text{м}.$$

Следовательно, для колонны со слоем насадки 5м сопротивление составит:

$$\Delta P_{\text{ор.нас.}} = 683,4 \times 5 = 3417 \text{ н/м}^2$$

3.3.2 Расчет тепловой нагрузки и поверхности конденсатора

В ходе операции синтеза основная нагрузка на теплообменное оборудование, как и на колонну, приходится на стадию отбора азеотропа. Отбор азеотропа осуществляется за 2 часа при флегмовом числе 5. Вакуум в ходе синтеза углубляется от 0,65 до 0,85. Расчет будем вести на средний вакуум 0,74 (Рост = 200 мм рт. ст.).

На испарение азеотропа в ходе синтеза требуется тепла:

$$Q = r_{\text{ММА}} \times m_{\text{ММА}} \times (F + 1) + r_{\text{МС}} \times m_{\text{МС}} \times (F + 1)$$

$r_{\text{ММА}}$ – теплота испарения растворителя, 360 кДж/кг

$m_{\text{ММА}}$ – количество растворителя, отобранного на стадии испарения азеотропа, 73,2 кг/т

$r_{\text{МС}}$ – теплота испарения метанола, 1171,3 кДж/кг

m_{mc} - количество метанола, отобранного на стадии отбора азеотропа, 100,8 кг/т

F - флегмовое число, F = 5

$$Q = 360 \times 73,2 \times 6 + 1171,3 \times 100,8 \times 6 = 866500 \text{ кДж/т}$$

Поскольку отбор азеотропа проводится в течение 2 часов, тепловая нагрузка на холодильники составит:

$$q = 120350 \text{ Вт/т}$$

Система конденсаторов состоит из двух теплообменников: основного конденсатора-дефлегматора, работающего на оборотной воде и хвостового холодильника, работающего на артезианской (барашковой) воде.

Поверхность теплообмена основного конденсатора равна:

$$S = q / k \times \Delta t$$

q - тепловая нагрузка, 120350 Вт/т

k - коэффициент теплопередачи

При конденсации паров органических жидкостей коэффициенты теплопередачи составляют, примерно, $k = 500 \text{ Вт/м}^2 \times \text{град}$

При охлаждении захолаженной водой с температурой 10°C $\Delta t = 25^\circ\text{C}$, тогда

$$S = 120350 / 500 \times 25 = 9,6 \text{ м}^2/\text{т}$$

С учетом колебаний температуры воды поверхность теплообменника следует увеличить. Рекомендуемая поверхность теплообмена конденсатора $10 \text{ м}^2/\text{т}$.

Хвостовой холодильник работает на артезианской (барашковой) воде и несет функцию защиты вакуумных насосов. Его поверхность теплообмена должна быть в пределах $5 - 10 \text{ м}^2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены виды полимерных присадок и их назначение, в качестве предмета рассмотрения выбрана депрессорная полиметакрилатная присадка К-110.

Описаны физико-химические основы полимеризации алкилметакрилатов и технологии получения полиметакрилатных присадок.

Проведен патентный поиск, который показал актуальность темы ВКР и позволил выбрать технологическую схему для производства полиметакрилатной присадки К-110.

Предлагаемая технология обладает гибкостью, универсальностью и позволяет получать широкий марочный ассортимент присадок без переналадки технологической схемы. Получаемые этим методом присадки по своим техническим характеристикам и технико-экономическим показателям не уступают лучшим зарубежным аналогам.

Дана характеристика сырья, полупродуктов и готовой продукции, описана принципиальная технологическая схема получения полиметакрилатной присадки К-110, выбраны рабочие технологические параметры.

Проведены расчеты материальных и тепловых балансов, а также расчет основного технологического оборудования, включающий расчеты основного аппарата – колонны и конденсатора.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудник Л.Р. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение. Пер с англ. 2-е изд. СПб., «Профессия», 2013.- 920 с.
2. Гушин А.И., Дементьев А.В., Колокольников А.С., Меджибовский А.С.. Депрессорные присадки для нефтяных масел. [www. oils-autochemistry.ru/ oils-greasing/263](http://www.oils-autochemistry.ru/oils-greasing/263).
3. Спиркин В.Г. , Фукс И.Г., Татур И.Р. и др. ХПММОЛОГИЯ. Свойства и применение смазочных материалов. В 2 ч. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2014.- 271 с.
4. T.A. Bushueva, N. M. Kukui, A.A. Fufaev, A.A. Margaryan. Service characteristics off additive PMA «M-7». Chemistry and Technology of Fuel and Oils.1991, № 26 (11-12), p. 597-599.
5. R.A. Soldi, P.S. Agelo, V.B. Ronilson. Polymethacrylates: Pour point depressant in diesel oil, European Polymer Journal, 2007. №43(8), p. 3671-3678.
6. J-S, Hong, Y-W, Kim, K-W, Chung, S-H. Jeong. Synthesis of poly (alkyl methacrylate)s containing various sid chais for pour point depressants. Applied Chemistry for Engineering. 2010. № 21(5), p. 542-547.
7. Z.An. G. Chu, C. Yang, H. Shon. Advances in the cold flow improvers for diesel fuel. Speciality Petrochemicals. 2011, 28.05, p. 78-84.
8. Ma Peng, X. Yun, Zh. Weina. Study on the performance mechanism of methacrylate pour depressant in soybean biodisel blends. RSC Advances, 2015, v.109, p. 90144-90149 .
9. Спиркин В.Г. , Ильин С.В., Татур И.Р. Влияние термической и ультразвуковой обработки на эффективность действия полиметакрилатных депрессорных присадок в индустриальном масле. Труды РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. Технические науки №3 (280), 2015.- С. 89-99.
10. [www. npp-qualitet](http://www.npp-qualitet). НПП «Квалитет».
11. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев, «Наукова думка», 1971.- 536 с.

12. Тагер А.А.. Физико-химия полимеров. 4-е изд. М., «Научный мир», 2007.-573 с.
13. Семчиков Ю.Д.. Высокомолекулярные соединения. 2-е изд. – М.: Изд. Центр «Академия». 2005.-499 с.
14. Фозилов С. Ф., Рузиева К. Э., Атауллаев Ш. Н. Синтез и исследование полиметакрилатных гетероциклических высокомолекулярных соединений в качестве депрессорных присадок // Молодой ученый. — 2013. — №10. — С. 66-69.
15. Патент РФ №2466146 Рамазанов К. Р. Способ получения полиметакрилатных присадок и установка для его осуществления. Публ. 10.11.2012.
16. Крупнова Н.Г., Фомин В.А. Исследование зависимости реакции переэтерификации метилметакрилата фракциями высших жирных спиртов от природы катализатора. Сб. материалов 18-го Менделеевского съезда. М.: РАН, 2007, т.1, с.286.
17. Патент РФ № 2411231. Чугунов М. А., Рыбин А. Г., Меджибовский А. С., Колокольников А. С., Дементьев А. В. Способ получения алкилметакрилатов. Публ. 10.02.2011.
18. Патент РФ №2402571. Чугунов М.А., Рыбин А.Г., Меджибовский А.С., Колокольников А.С., Дементьев А. В. Способ получения полиметакрилатной депрессорной присадки и депрессорная присадка, полученная этим способом. Публ. 27.10.2010.
19. Патент РФ №2126022. Дж. О. Нейлс. Полимер, способ получения полимера, состав смазочного масла и концентрат для использования в составе смазочного масла. Публ. 10.02.1999.
20. Патент РФ № 23742221. Т. Мертц, Ф. Шлееп. Способ непрерывного получения алкиламино и (мет)акрилоамидов. Публ. 27.11.2009.
21. ГОСТ 20370 – 74. Эфир метиловый метакриловой кислоты.
22. ГОСТ 10690-73. Калий углекислый технический (поташ).
23. ГОСТ 20799-886 Масло промышленное И-20А.

24. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей// Н. Б. Варгафтик – М.: «Наука», 1972, 301 с.
25. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя, – Л.: Химия, 1974. – 200 с.