

«Тольяттинский государственный университет»

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

нефтехимии и биотехнологии»
(код и наименование направления подготовки)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

предприятия ООО «Тольяттикаучук»

Н.А. Бочкарева

(личная подпись)

В.С. Гончаров

(личная подпись)

Допустить к защите
Заведующий кафедрой
«Рациональное
природопользование
и ресурсосбережение»

к.п.н., доцент М.В. Кравцова
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« » 2016г.

Тольятти 2016

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой «РПиР»
М.В.Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)
« ____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ
на бакалаврскую работу

Студент: Бочкарева Наталья Александровна

1. Тема: «Модернизация процесса получения синтетического каучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук»
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы 20.05.2016
3. Исходные данные к бакалаврской работе: Рабочие материалы ООО «Тольяттикаучук», материалы литературно-патентного поиска.
4. Содержание бакалаврской работы:
 - анализ существующих технологий и оборудования для производства синтетического каучука;
 - модернизация производства синтетического каучука (СКИ-3);
 - мероприятия в области охраны окружающей среды при процессе полимеризации изопрена.
5. Дата выдачи задания 16.03.2016

Руководитель бакалаврской работы

В.С.Гончаров

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

Н.А.Бочкарева

(И.О. Фамилия)

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой «РПиР»

М.В.Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)

« ____ » _____ 20 ____ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Бочкарева Наталья Александровна
по теме: «Модернизация процесса получения синтетического каучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук»

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руковод ителя
Введение	01.03.2016			
Анализ существующих технологий и оборудования для производства синтетического каучука	10.03.2016			
Модернизация производства синтетического каучука (СКИ-3)	10.04.2016			
Мероприятия в области охраны окружающей среды при процессе полимеризации изопрена	01.05.2016			
Заключение	01.05.2016			

Руководитель бакалаврской работы

(подпись)

В.С.Гончаров

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

Н.А.Бочкарева

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнил: Бочкарева Н.А.

Тема работы: «Модернизация процесса получения синтетического каучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук»»

Научный руководитель: Гончаров В.С.

Цель бакалаврской работы - увеличение производительности и качества синтетического каучука (СКИ-3), без остановки производства и ухудшения негативного влияния на экологическую обстановку в г.о. Тольятти.

Пояснительная записка бакалаврской работы состоит из введения, трех глав, заключения, списка используемых источников.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования, описывается цель, задачи, объект и предмет исследования. В первой главе проанализированы физико-химические основы существующих методов производства СКИ-3, патентный обзор, выбор и обоснование технологии производства. Во второй главе приведено описание технологической схемы производства, контроль производства и управление технологическим процессом, расчет материального и теплового балансов производства, подобраны и разработаны технологические и конструкционные решения по модернизации производства СКИ-3. В третьей главе произведен анализ опасных и экологически вредных факторов в процессе полимеризации изопрена, пути их устранения.

Графическая часть работы содержит:

- химический процесс полимеризации изопрена;
- технологическую блок-схему полимеризации;
- материальный и тепловой баланс производства;
- сборочный чертёж предложенного полимеризатора с видами, разрезами на двух листах;
- сборочный чертёж действующего полимеризатора;

- сборочный чертёж теплообменного аппарата;

Объем пояснительной записки, к бакалаврской работе, включает: 66 страниц (1 рисунок, 17 таблиц, 80 источников использованной литературы).

Графический материал выполнен на 8 листах.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА	10
1.1 Существующие методы производства, выбор метода, техничко-экономическое обоснование выбранного метода	10
1.2 Физико-химические основы принятого метода производства	14
1.3 Выбор и обоснование технологии производства	16
1.3.1 Аппараты с перемешивающими устройствами, типы мешалок	18
1.3.2 Оборудование для теплообменных процессов	21
1.4 Патентный обзор	23
ГЛАВА 2. МОДЕРНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА (СКИ-3)	26
2.1 Характеристика сырья и готовой продукции	26
2.1.1 Характеристика сырья для процесса полимеризации	26
2.1.2 Характеристика готовой продукции	29
2.2 Описание технологической схемы производства	31
2.2.1 Подготовка шихты для полимеризации	31
2.2.2 Полимеризация изопрена в растворе изопентана	32
2.3 Контроль производства и управление технологическим процессом	33
2.4 Технологический расчет производства	35
2.4.1 Материальный баланс производства	35
2.4.2 Тепловой баланс производства	39
2.5 Конструкционный расчет полимеризатора	41
2.6 Выбор типа полимеризатора	44
2.7 Конструкционный расчет теплообменника	44

2.8 Расчет корпуса аппарата	44
2.9 Выбор типа теплообменника	51
ГЛАВА 3. МЕРОПРИЯТИЯ В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА	52
3.1 Основные опасности процесса полимеризации	52
3.2 Требования к площадкам временного хранения отходов, порядок хранения отходов	55
3.3 Требования к вывозу отходов	57
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	58
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	60

ВВЕДЕНИЕ

Стремительно развитие химии и физики полимерных материалов привело к крутому подъему промышленности синтетического каучука.

Натуральный каучук известен человечеству очень давно. Он является продуктом растительного происхождения. Его получают коагуляцией млечного сока (латекса) каучуконосных растений, главным образом бразильской гевеи [40].

В настоящее время значение каучука в народном хозяйстве весьма велико, и по мере развития техники оно всё более и более возрастает. Специфические свойства каучука – способность к большим обратимым деформациям (эластичность), сохранение прочности при различных деформациях – сжатии, растяжении (усталостная прочность), большая стойкость к действию весьма активных химических веществ, малая водо- и газонепроницаемость, хорошие диэлектрические (изоляционные) свойства и другие обусловили исключительно широкое применение каучука в виде резиновых изделий в различных областях техники. Без изопренового каучука не может обойтись практически ни одна область техники. Изопреновый каучук входит практически во все резинотехнические смеси. Автомобильный, железнодорожный, воздушный транспорт являются крупнейшими потребителями резиновых изделий (шин, резиновых шлангов, тормозных устройств и др.). В конструкции автомобиля и самолёта входят многие сотни резиновых, резино-металлических, и резино-тканевых изделий. Огромное количество каучука расходуется в электротехнической промышленности. Очень важное значение в народном хозяйстве имеют резинотехнические изделия (транспортные прорезиненные ленты, гибкие резиновые шланги и рукава для транспортировки жидкостей или газов, прокладки, муфты, амортизаторы и др.).

В России в 2006 году производство изопренового каучука составило 406 тысяч тонн. Производство каучуков было снижено в конце 2008 года в

связи с мировым финансовым кризисом, но уже с февраля 2009 года началось восстановление производственных мощностей и сейчас промышленность СК набирает обороты [6,42,43]. Из-за большого спроса на изопреновые каучуки, требуется увеличение выпуска продукции без увеличения производственных площадей и без изменения существующей технологии, т.е. произвести модернизацию оборудования. Мощности существующего оборудования исчерпаны полностью. Поэтому требуется поэтапная замена устаревших аппаратов на более усовершенствованные и мощностные, без остановки действующего производства.

Целью данной работы является: увеличение производительности и качества синтетического каучука (СКИ-3), без остановки производства и ухудшения негативного влияния на экологическую обстановку в г.о. Тольятти.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ существующих технологий производства синтетического каучука в направлении повышения качества и объемов производства без увеличения вредной экологической нагрузки.
2. Увеличить производительность процесса получения полимеризата полиизопрена и улучшить качество производимой продукции, путем оптимизации и автоматизации технологических процессов.
3. Предусмотреть и обеспечить необходимые экологические нормы и необходимые меры безопасности производства.

Из выше изложенного следует, что тема данной работы: «Модернизация процесса получения синтетического каучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук» является актуальной, в связи с повышенным спросом на изопреновый каучук.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

1.1 Существующие методы производства, выбор метода, технико-экономическое обоснование выбранного метода

Синтез правильно построенных цепей 1,4 – цис – полиизопрена, и тем самым получение синтетическим путем аналога натурального каучука, имеет большое теоретическое и практическое значение. Поэтому в последние годы в ряде стран развернулась работа по совершенствованию процесса синтеза.

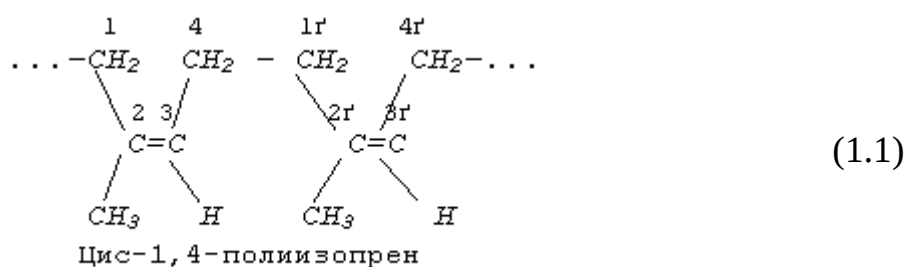
Природный каучук

Натуральный (природный) каучук – это высоко-молекулярный неопределенный углеводород состава $(C_5H_8)_n$ и рассматривается как полимер изопрена. Натуральный каучук (НК) представляет собой смесь нитевидных гибких макромолекул разной длины. Средняя молекулярная масса колеблется в пределах 150000-500000. Эти особенности макромолекул НК и определяют физические и механические свойства, в частности самое ценное – высокую эластичность. Будучи ненасыщенным соединением НК взаимодействует с галогенами, при этом образуются галогенпроизводные НК. Гидрирование каучука приводит к образованию насыщенного гидрокаучука состава $(C_5H_{10})_n$, употребляемый как заменитель гуттаперчи [44].

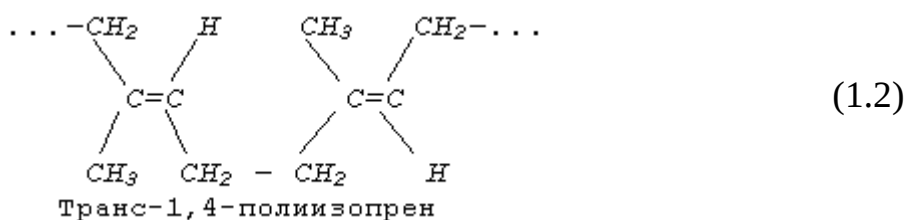
Синтетический каучук

Сопряженные диеновые углеводороды при ионной полимеризации в зависимости от характера катализатора образуют различно построенные полимерные цепи. Различают два типа цепеобразования: цис-1,4, транс-1,4 и цис-1,2 [42-44].

Полимеризация изопрена в присутствии триалкилалюминия и хлорида титана (IV) приводит у цис-1,4-полимеру, в котором цис-построенные остатки диена связаны друг с другом в положении 1,4 [33]:



При полимеризации смешанным гидридом алюминия и щелочного металла в присутствии хлорида титана (IV) преобладает полимер транс-1,4-строения, в котором остатки транс-диена связаны в положении 1,4:



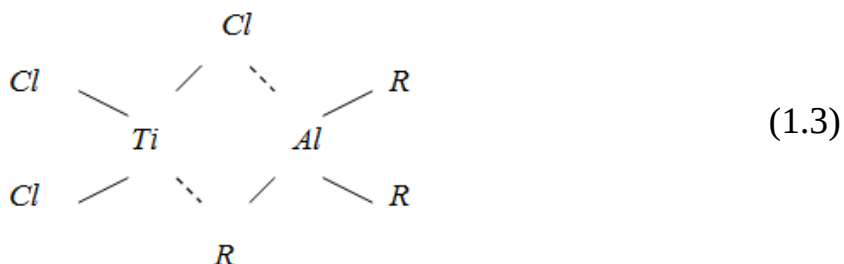
Диены с неконцевыми двойными связями полимеризуются с трудом, так как пространственные препятствия затрудняют их адсорбцию на активных центрах катализатора. Синтез каучука, происходящий в дереве, никогда не выполнялся в лаборатории. Синтетические каучуки являются эластичными материалами; они сходны с натуральным продуктом по химическим и физическим свойствам, но отличаются от него структурой.

Вулканизаты отличаются повышенной термостабильностью, в 1,2-1,6 раза превосходит серийные по значению напряжения при относительном удлинении 300, 500% [9,14,17,33,34,53,62].

Каталитическая полимеризация

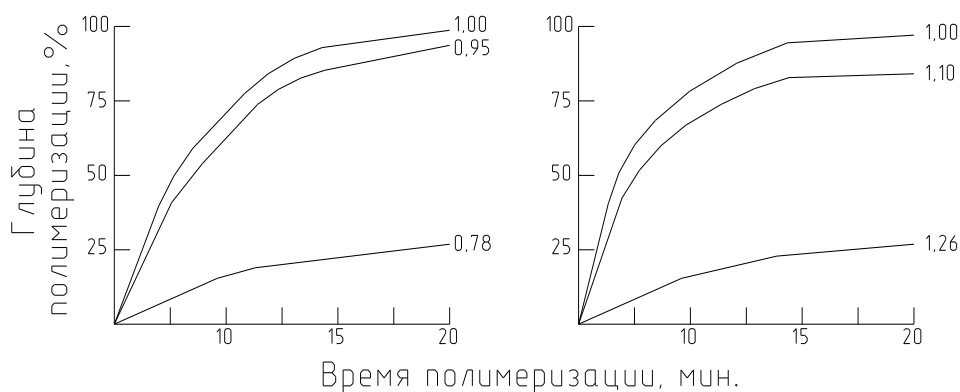
Этот вид полимеризации вызывается катализаторами, к числу которых в производстве синтетического каучука относятся щелочные металлы (калий, натрий, литий), хлористый алюминий, а также подобные им вещества, способные в условиях реакции образовывать ионы — электрически заряженные частицы, возникающие из атомов или групп атомов при потере или присоединении электронов [46,47].

Четыреххлористый титан $TiCl_4$, соединяясь с триизобутилалюминием, восстанавливается до трех- или двухвалентного, образующего с алюминийалкилом нерастворимый кристаллический комплекс:



Рост полимерной цепи происходит путем присоединения молекул мономера по связи между алюминием и углеродом.

Как показывают кинетические кривые полимеризации изопрена в толуоле (рисунок 1.1) в присутствии каталитического комплекса оптимальное соотношение $Al : Ti = 1 \pm 0,05$



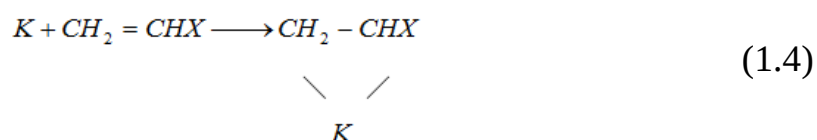
на кривых показано мольное соотношение $Al(изо-C_4H_9)_3 : TiCl_4$

Рисунок 1.1 - Кинетические кривые полимеризации изопрена при различных составах каталитического комплекса

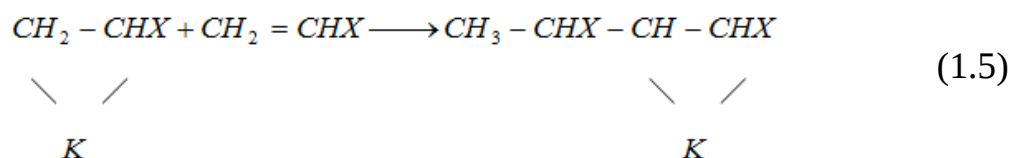
К мономерам, способным полимеризоваться по механизму каталитической полимеризации, относятся бутадиен, изопрен, и другие вещества.

Механизм процесса каталитической полимеризации

Образование активного комплекса катализатора с олефином:



Образовавшееся нестойкое комплексное соединение реагирует со следующей молекулой олефина и т.д., что приводит к росту полимерной цепочки:



Одной из особенностей каталитической полимеризации является большая скорость реакций [31-33].

Скорость процесса полимеризации, состав, строение и свойства полимера зависят от ряда факторов. К числу основных факторов, влияющих на процесс полимеризации, относятся следующие:

- химическая природа исходного мономера;
- концентрация мономера в реакционной среде;
- характер катализатора или инициатора;
- температура и давление процесса.

Полиизопрен

Синтетический полиизопрен - аналог натурального каучука. Полимеризацию изопрена и его сополимеризацию с другими мономерами проводили эмульсионным (латексным) способом в присутствии водорастворимых инициаторов. Иницирование с использованием окислительно-восстановительных систем (например, $FeSO_4 + H_2O_2$) позволяет вести полимеризацию даже при $-20\text{ }^{\circ}C$. Такие низкие температуры благоприятствуют образованию полимеров более регулярного строения с высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев, обладающих хорошей разрывной прочностью, высокой эластичностью и другими ценными техническими свойствами. Регулярность строения полиизопрена может быть резко

увеличена при проведении полимеризации в растворе (например, в петролейном эфире) в присутствии металлического лития [26].

Аналог натурального каучука – 1,4-*цис*-полиизопрен. Натуральный каучук, получаемый из гевеи бразильской, имеет структуру, состоящую на 97,8% из 1,4-*цис*-полиизопрена.

Синтез 1,4-*цис*-полиизопрена проводился несколькими различными путями с использованием регулирующих стереоструктуру катализаторов, и это позволило наладить производство различных синтетических эластомеров. Катализатор Циглера состоит из триэтилалюминия и четыреххлористого титана; он заставляет молекулы изопрена объединяться (полимеризоваться) с образованием гигантских молекул 1,4-*цис*-полиизопрена (полимера). Аналогично, металлический литий или алкил- и алкиленлитиевые соединения, например бутиллитий, служат катализаторами полимеризации изопрена в 1,4-*цис*-полиизопрен. Реакции полимеризации с этими катализаторами проводятся в растворе с использованием углеводородов нефти в качестве растворителей. Синтетический 1,4-*цис*-полиизопрен обладает свойствами натурального каучука и может использоваться как его заместитель в производстве резиновых изделий [9,17,33,34, 53,62].

1.2 Физико-химические основы принятого метода производства

Получение высокомолекулярного полиизопрена обладающего определенным комплексом молекулярных характеристик, осуществляется в растворе изопентана в присутствии каталитической системы на основе триизобутилалюминия и четыреххлористого титана. Полимеризация изопрена протекает на активных центрах нерастворимого каталитического комплекса, образующегося при взаимодействии триизобутилалюминия (ТИБА) и четыреххлористого титана [13,41,73].

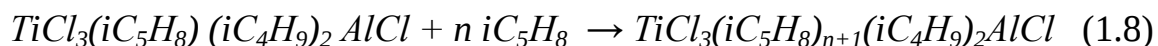


Реакцию полимеризации можно представить в виде трех элементарных стадий:

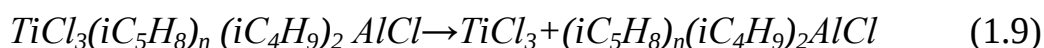
1. Зарождение активных центров полимеризации при взаимодействии активных центров катализатора с мономером.



2. Рост полимерных цепей при взаимодействии активных центров полимеризации с мономером.



3. Прекращение роста полимерных цепей с регенерацией вновь активного исходного центра полимеризации.



Необходимый комплекс технических свойств полимера обеспечивается условиями приготовления катализатора, чистотой используемых мономера и растворителя, технологическим режимом проведения процессов полимеризации изопрена, выделения и сушки каучука.

Максимальный выход полимера наблюдается в присутствии катализатора, полученного при строго эквимолекулярном соотношении алюминия и титана. При избытке $TiCl_4$ превалируют процессы катионной полимеризации, приводящие к образованию нерастворимого полимера. Катализатор, полученный при соотношении $Al : Ti > 1$ приводит к образованию значительных количеств олигомерных продуктов - циклических и линейных димеров (тримеров) изопрена [9,33].

Выход олигомеров возрастает также с повышением температуры полимеризации и увеличением времени пребывания полимеризата в аппаратах при высокой температуре. Присутствие олигомеров в полиизопрене приводит к снижению прочности и эластичности его вулканизатов, ухудшению технологических свойств полиизопрена, снижению производительности червячных агрегатов.

Введение определенных электронодонорных добавок в каталитическую систему значительно повышает его активность, способствует повышению молекулярной массы, уменьшению количества геля в полимере.

Основными показателями технологического режима процесса

полимеризации являются температура, дозировка катализатора, время пребывания реакционной массы в системе. Повышение температуры, увеличение дозировки катализатора и времени пребывания вызывает снижение молекулярной массы полиизопрена. Предпочтительным является такой режим полимеризации, когда реакционная масса находится в системе минимальное время при дозировке катализатора, обеспечивающей заданную степень конверсии изопрена. Температура процесса является основным фактором, с помощью которого регулируется средняя молекулярная масса полимера, пластичность, вязкость по Муни. В случае необходимости для регулирования пласто-эластических свойств каучука в осушенную изопентан-изопреновую шихту вводится газообразный водород [28].

На кинетику полимеризации изопрена, микроструктуру, и физико-механические свойства полимера вредное влияние оказывают примеси соединений различных классов.

Наиболее сильным каталитическим ядом для полимеризации является циклопентадиен (ЦПД). Наличие ЦПД приводит к значительному индукционному периоду и замедлению процесса полимеризации [74].

Для процесса полимеризации в присутствии ацетиленовых углеводородов характерно увеличение индукционного периода и снижение молекулярной массы образующегося полимера. Присутствие кислородсодержащих соединений значительно снижает скорость полимеризации и приводит к снижению характеристической вязкости полиизопрена, увеличению гель-фракции.

Осушка и очистка шихты проходит в осушителях заполненных алюмогелем.

1.3 Выбор и обоснование технологии производства

Производство изопренового каучука из изопрена, получаемого дегидрированием изопентана осуществлялась в цехах ИП-5, ИП-6 завода № 3 производственного объединения «Синтезкаучук» [75].

Производство изопренового каучука состоит из следующих стадий [12,19,75]:

- приготовление изопентан-изопреновой шихты и азеотропная осушка её;
- полимеризация изопрена в изопентане;
- дезактивация каталитического комплекса и заправка полимеризата антиоксидантами;
- отмывка полимеризата от продуктов разрушения каталитического комплекса умягченной воды;
- усреднение, водная дегазация полимеризата;
- выделение, сушка, упаковка каучука.

Вспомогательные стадии процесса:

- приём, хранение и подача каталитического комплекса;
- прием, хранение и подача 1% раствора ТИБА в толуоле на очистку шихты;
- приготовление раствора антиоксидантов;
- приём умягченной воды и подачу ее на отмывку;
- конденсация углеводородов, водная и щелочная отмывка возвратного растворителя (изопентан-изопреновая фракции);
- отпарка органики из отработанной воды;
- азеотропная осушка толуола;
- прием парового конденсата и передача его в заводскую сеть;
- приготовление суспензии антиагломератора (стеарата кальция);
- очистка отработанного воздуха, поступающего из аппаратов А-703 установки ЛК-8 и передача его на сжигание в печах цеха ИП-2.

Оборудование применяемое на предприятии в отделении полимеризации изопрена, его технические показатели (таблица 1.1):

Полимеризатор 98/3-6 - вертикальный, цилиндрический аппарат с рубашкой и мешалкой, предназначен для проведения процесса полимеризации изопрена в среде растворителя.

Таблица 1.1- Полимеризатор 98/3-6 -вертикальный

1	2
Объем	16,6 м ³

Диаметр	2100/2200мм
Общая высота	5489 мм
Поверхность охлаждения рубашки	36 м ²

Продолжение таблицы 1.1

1	2
Расчетное давление: - в аппарате - в рубашке	10 кгс/см ² 4 кгс/м ²
Расчетная температура : - в корпусе - в рубашке	80 °С «минус» 15 °С
Электродвигатель мешалки для аппаратов, типа	КОФ 31-4
Мощность	25 кВт
Число оборотов	1480 в минут
Исполнение	ВЗГ
Число оборотов мешалки	32 в минуту
Количество аппаратов в батарее	4 штуки
Количество батарей	3 штуки

Из-за большого спроса на изопреновые каучуки, требуется увеличения выпуска продукции без увеличения производственных площадей и без изменения существующей технологии, т.е. произвести модернизацию оборудования. Мощности существующего оборудования исчерпаны полностью. Поэтому требуется поэтапная замена устаревших аппаратов на более усовершенствованные и мощностные.

Произведенный патентный поиск среди отечественных и зарубежных производителей химического оборудования показал, что предложенный реактор фирмы «Кроуфорд и Рассел» [19,74]. Наиболее эффективный и практичный для полимеризации изопрена. Данная работа предлагает установить мешалку другого типа – шнековую, усиленную рамой со скребками.

1.3.1 Аппараты с перемешивающими устройствами, типы мешалок

В настоящее время известны многие конструктивные разновидности аппаратов с мешалками. Конструкцию аппарата с мешалкой определяет не только тип и исполнение мешалки, но и тип самого реактора. Наиболее важную роль в работе аппарата для перемешивания играет выбор и конструкция мешалки. При полимеризации изопрена в основном используют мешалки типа: лопастные, шнековые, скребковые [4,5,22,30].

Лопастные мешалки относятся к наиболее давним перемешивающим устройствам в химической промышленности. Основными достоинствами лопастных мешалок является их простота, а также низкая стоимость. Недостаток этого типа мешалок – слабая интенсивность перемешивания.

Шнековые мешалки, называемые также винтовыми, работают по тому же принципу, что и пропеллерные, но при меньших числах оборотов (1 – 4 об/с); они пригодны для перемешивания жидкостей высокой вязкости, неньютоновских жидкостей и паст. В этом случае, они потребляют меньше энергии, чем пропеллерные мешалки, для создания одинаковой циркуляции жидкости в аппарате [4,5,22,30].

Скребокковые мешалки применяются в последние годы в теплообменниках для нагрева или охлаждения высоковязких жидкостей. Специальные лопатки, так называемые скребки, скользят по внутренней поверхности стенки трубы, сгребая примыкающие к стенкам слои жидкости. Вследствие этого в аппарате увеличивается интенсивность теплообмена. Скребки прижимаются к стенкам с помощью пружин или автоматически в результате сопротивления жидкости и действия центробежной силы. Они крепятся свободно на стержнях, выступающих из вала, и только во время вращения вала под действием центробежной силы их грани приближаются к стенке трубы.

Сосуды для аппаратов с мешалками чаще всего имеют цилиндрическую форму и плоское либо выпуклое днище (коническое, эллиптическое, полусферическое). Обычно сосуды устанавливаются вертикально, реже горизонтально [21,23,24].

Процесс полимеризации изопрена используемый на предприятии относится к непрерывному. Аппараты непрерывного действия отличаются простотой конструкции, легкостью обслуживания, так как снабжаются типовыми фланцами. Дополнительным их достоинством является легкость автоматического регулирования в соответствии с требованиями технологических процессов. В аппаратах непрерывного действия затрачивается меньше времени и расходуется меньше энергии для достижения одного и того же технологического эффекта [12].

1.3.2 Оборудование для теплообменных процессов

Почти во всех процессах, где в качестве продукта реакции получается парогазовая смесь, первым этапом разделения ее на отдельные компоненты является конденсация. Таким путем выделяют главную массу способных конденсироваться в данных условиях веществ, затем как газ, так и конденсат подвергают тонкой обработке для выделения технически чистых веществ.

В ряде случаев конденсация используется для более или менее четкого разделения (например, коксового газа, газов нефтепереработки, а также для разделения на фракции различных реакционных газов). При этом могут использоваться два приема: дробная конденсация и конденсация с отпаркой. При дробной конденсации применяется обычная аппаратура, но устанавливается система последовательно расположенных конденсаторов, в которых поддерживается различная температура. Конденсация с отпаркой требует специального оборудования — конденсационно - отпарных колонн. Следует отметить, что аппаратура для конденсации является частным случаем теплообменной аппаратуры [10,11,15,18].

Типы теплообменных аппаратов [12,15,18,19].

Как известно, теплообменные аппараты по принципу действия делятся на три группы:

- 1) рекуперационные - передача тепла осуществляется через стенку аппарата;
- 2) регенерационные - передача тепла осуществляется путем непосредственного контакта с предварительно нагретой или охлажденной поверхностью;
- 3) смесительные - передача тепла происходит при непосредственном контакте теплоносителей.

В производствах основного органического синтеза (ООС) и синтетического каучука (СК) преимущественно применяются аппараты первого и третьего типов. Что касается регенерационных теплообменников,

то они главным образом используются в качестве реакторов, например для термокрекинга метана и других углеводородов на ацетилен.

Особым типом теплообменной аппаратуры являются конденсационно-отпарные колонны, в работе которых обычно сочетаются принципы рекуперации и смешения. Для высокотемпературных процессов широкое применение находят теплообменные аппараты с огневым нагревом, в частности трубчатые печи. В процессах пиролиза углеводородов они выполняют роль реакторов.

Рекуперационные теплообменники

К теплообменникам данного типа относятся кожухотрубные, секционные, змеевиковые, спиральные, теплообменники типа «труба в трубе» и другие. Все эти конструкции хорошо известны. Следует лишь сделать несколько замечаний относительно преимуществ, недостатков и условий применения различных типов аппаратов. Наиболее распространены и экономичны кожухотрубные теплообменники, которые с успехом используются для нагревания, охлаждения, конденсации и испарения. В последнем случае имеется некоторое конструктивное отличие аппарата, заключающееся в том, что он снабжается высокой крышкой, образующей паровое пространство. Если разность температур между кожухом аппарата и пучком труб выше 50 град, необходимо выбирать теплообменники, в которых предусмотрена частичная или полная компенсация возникающих вследствие разности температур напряжений (теплообменники с линзовыми компенсаторами, с плавающей головкой или теплообменники с U-образными трубками) [2,8,12,28].

Применение кожухотрубных теплообменников целесообразно при больших расходах жидкостей или газов, а также во всех случаях, когда коэффициент теплопередачи не зависит от режима движения потока (например, в кипятильниках, обогреваемых конденсирующимся паром).

При небольших расходах выгодней применять теплообменники типа «труба в трубе». Хотя удельный расход металла для изготовления этих

аппаратов значительно, больше, однако в них легче создать условия, обеспечивающие высокий коэффициент теплопередачи и, таким образом, сэкономить металл за счет сокращения необходимой поверхности теплообмена.

1.4 Патентный обзор

Для определения технического уровня разрабатываемой темы бакалаврской работы был проведен патентный поиск по материалам патентного фонда ООО «Тольяттикаучук» и в сети Интернет [7,27,76].

Исследуемая тема индексируется согласно международной классификации (МПК) по следующим классам: C07 B 04/07 , C07 C 10/06.

Сбор и анализ технических решений проводится с целью нахождения наиболее эффективных и экономичных способов модернизации блока полимеризации изопрена в растворе изопентана. Выбранные технические решения сопоставляются со способом, разрабатываемым в данной работе.

Для сопоставления полного списка изобретений, имеющих отношение к теме работы, проводится просмотр бюллетеней патентного ведомства РФ «Изобретения», реферативного сборника ВНИИПИ «Изобретения за рубежом», «Изобретения стран мира». Патенты – аналоги были внесены в таблицы 1.2, 1.3.

Таблица 1.2 - Патенты аналоги

Номер документа	Название документа	Патентообладатель	Источник информации
1	2	3	4
Патент №2255096 Заявлен 15.05.2003	Способ получения изопренового каучука	Щербань Г.Т. Федотов Ю.И. Башкирцев В.М.	Интернет
Патент №2255096 Заявлен 27.11.2004	Способ получения изопренового каучука	Щербань Г.Т. Жданов И.Л. Федорин Б.Б.	Интернет
Патент №92012329 Заявлен 16.12.1992	Способ получения изопренового каучука	Шутилин Ю.Ф. Золотарев В.Л. Салова С.Ф. Полнер Н.Н.	Интернет

Продолжение таблицы 1.2

1	2	3	4
Патент № 2366667 Заявлен 09.01.2008 г.	Способ получения цис-1,4- полиизопрена	Федотов Ю.И. Орлов Ю.Н. Дулькина С.А. Жданов И.Л.	Интернет, ООО «Тольяттикаучук»
Патент №2372357 Заявлен 03.06.2008 г.	Способ получения синтетических каучуков	Федотов Ю.И. Щербань Г.Т. Крюков А.В. Жданов И.Л. Дулькина С.А.	Интернет, ООО «Тольяттикаучук»
Патент №2174521 Заявлен 27.03.2000	Способ непрерывной растворной сополимеризации и полимеризатор для его осуществления	Михеева В.А. Серебряков Б.Р. Мустафин Х.В. Минскер К.С. Абзалин З.А.	Интернет
Патент №2169738 Заявлен 27.09.2000	Способ непрерывной растворной сополимеризации и устройство для его осуществления	Курочкин Л.М. Бусыгин В.М. Мустафин Х.Ф. Блинов А.А. Рязанов Ю.И.	Интернет
Патент №2141873	Способ непрерывной растворной сополимеризации и устройство для его осуществления	Борейко Н.П. Берлин А.А. Дьяконов Г.С. Тахавутдинов Р.Г.	Интернет

**Таблица 1.3 - Сравнительная характеристика отобранного изобретения
и разрабатываемого проекта**

Номер документа	Характеристика прототипа	Характеристика разрабатываемого проекта	Примечания
1	2	3	4

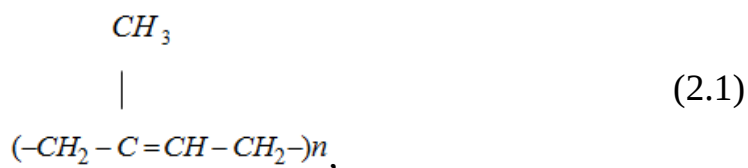
Патент №92008427 Реактор для синтеза полимера и перемешивания высоковязких липких материалов	Использование: в области химического машиностроения. Сущность изобретения заключается в том, что в реакторе для синтеза полимера	Использование: в области химического машиностроения. Сущность предлагаемого проекта заключается в том, что реактор предназначен для	Сравнительная характеристика прототипа и разрабатываемого проекта показывает, что проектируемый реактор лучше предназначен
	и перемешивания высоковязких материалов (с вязкостью, равной при мольных скоростях сдвига, 5000-8000 Па. С.), содержащем горизонтальный корпус с установленными в нем двумя равными мешалками с пересекающимися траекториями вращения, под мешалка-ми в днище аппара-та расположен двухвинтовой сме- ситель с самоочищающими ся витками и осями витков, параллельными осям мешалок.	проведения процесса полимеризации изопрена в среде растворителя и его пере мешивания. Аппарат вертикальный, цилиндрический. Оборудован рубашкой для подачи хладоагента, для снятия излишней теплоты реакции полимеризации. Реактор оборудован мешалкой, шнековой усиленной рамой со скребками.	для полимеризации изопрена. Устройство мешалки обеспечивает лучшее пе ремешивание полимера. Реактор оборудован рубашкой для подач и хладоагента, что бы снимать излишки теп-лоты реакции. Аппарат имеет вертикальное исполнение.

ГЛАВА 2. МОДЕРНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА (СКИ-3)

2.1 Характеристика сырья и готовой продукции

Синтетический каучук изопреновый (СКИ), представляет собой полимер с содержанием звеньев 1,4 цис не менее 96 % [49,72,77].

Структурная формула:



$(\text{iC}_5\text{H}_8)_n$ – эмпирическая формула

Изопреновый каучук получается полимеризацией изопрена в изопентане в присутствии многокомпонентного каталитического комплекса и представляет собой эластичную, однородную, монолитную массу.

Каучук горюч, не ядовит, растворим в бензоле, бензине, изопентане, хлороформе и других растворителях.

Плотность: 0,91 – 0,92 мг/м³

Температура воспламенения: 290 °С

Температура самовоспламенения: 320 °С

2.1.1 Характеристика сырья для процесса полимеризации

В таблице 2.1 приведены характеристики сырья для процесса полимеризации (изопентан - растворитель, ТУ-38. 103415-78 с изменениями №1,2).

Изопентан должен удовлетворять требованиям пробной полимеризации изопрена dilatометрическим методом на 2-х компонентном катализаторе. При этом время полупревращения изопрена - не более 20 минут, 90 %-ное превращение - при расходе катализатора в пересчете на TiCl_4 - 0,3 % на изопрен не более 60 минут.

Таблица 2.1 - Изопентан - растворитель, ТУ-38. 103415-78 с изменениями №1,2

№ п/п	Показатели качества, обязательные для проверки	Норма
1	2	3
1.	Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
2.	Массовая доля, % - Изопентана, не менее - Σ предельных углеводородов $C_2+C_3+C_4$, не более - Нормального пентана, не более - Тяжелого остатка (углеводородов C_6 и выше) - Циклопентадиена-ЦПД, не более - Серосодержащих соединений, не более - α -ацетиленовых соединений, не более - карбонильных соединений, не более	 96,5 2 2 отсутствие 0,0001 0,001 0,00025 0,0003
3.	Бромное число, г бром/100г, не более	0,2
4.	Показатель водородных ионов водной вытяжки	7,0-7,5
5.	Массовая доля влаги, % не более	0,001

Каталитический комплекс

Массовая концентрация каталитического комплекса в растворе толуола, г/л – 90-155. Период полупревращения изопрена при дозировке четырехкомпонентного катализатора 0,6 % масс., не более – 15 минут;

Толуол нефтяной, согласно ГОСТ 14710-78 с изменениями 1,2,3,4,5

- применяют двух категорий качества – высшей и первой,

Внешний вид –Прозрачная жидкость, не содержащая посторонних примесей и воды, не темнее раствора $K_2Cr_2O_7$ концентрации 0,003 г/дм³,

Плотность при 20 °С: толуол

-высшей категории качества 0,865-0,867 г/см³,

-первой категории качества 0,864-0,867 г/см³

Пределы перегонки: 98 % объёма перегоняется в пределах температур, С не более 0,7-0,8

Массовая доля толуола, % не менее:

- высшей категории качества 99,75,

- первой категории качества 99,6,

Массовая доля примесей, % не более 0,25 и 0,4

- неароматических углеводородов 0,1 и 0,2

- бензола 0,1 и 0,15

- ароматических углеводородов C8 0,05 для высшей категории качества

и первой категории качества

Испаряемость – без остатка

Массовая доля общей серы не более 0,00015 %

В таблице 2.2 приведена характеристика сырья для процесса полимеризации [37,38,45,50,78]

Таблица 2.2 - Характеристика сырья для процесса полимеризации

Наименование сырья, материалов	Регламентируемые показатели	
1	2	3
<i>Изопрен из изобутана</i>	Высший сорт	1 сорт
1. Внешний вид	Прозрачная жидкость	Прозрачная жидкость
2 Массовая доля изопрена, %, не менее	99	99
3. Массовая доля Σ бутенов и пентенов, %, не более	1,0	1,0
4. Массовая доля цикlopентадина (ЦПД), %, не более	0,0001	0,0001
5. Массовая доля α -ацетиленовых углеводородов, %, не более	0,0002	0,0003
6. Массовая доля карбонильных соединений, %, не более	0,0003	0,0003
7. Массовая доля сернистых соединений, %, не более	0,0002	0,0003
8. Массовая доля метилаля, %, не более	0.0008	0,0010
9. Массовая доля метилтретбутилового эфира (МТБЭ), %, не более	-	0,0001
10. Содержание нерастворенной влаги	Отсутствует	Отсутствует
11. Массовая доля перекисных соединений (на активный кислород), %, не более	0,0005	0,0005

2.1.2 Характеристика готовой продукции

Характеристика готовой продукции приведена в таблицах 2.3, 2.4

Таблица 2.3 - Каучук СКИ-3 ГОСТ 14925-79 с изменениями №1,2,3,4,5,6,7,8

Наименование показателей	Нормы для марок					
	СКИ-3 высшего сорта			СКИ-3 первого сорта		
	1 группа	2 группа	3 группа	1 группа	2 группа	3 группа
1	2	3	4	5	6	7
1. Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С)	75-85	65-74	55-64	75-85	65-74	55-64
2. Разброс по вязкости внутри партии	8	8	8	8	8	8
3. Пластичность	0,3-0,35	0,36-0,41	0,42-0,48	0,3-0,35	0,36-0,41	0,42-0,48
4. Разброс по пластичности внутри партии, не более	0,05	0,05	0,06	0,06	0,08	0,08
5. Эластичное восстановление послеопределения пластичности, мм, не более	1,8	1,7	1,5	2,0	1,9	1,6
6. Условная прочность при растяжении, МПа (кгс/см ²), не менее: при 23 °С при 100 °С	30,4(310) 21,6(220)	30,4(310) 21,6(220)	29,4(300) 20,6(210)	29,4(300) 20,6(210)	28,4(290) 19,6(200)	28,4(290) 19,6(200)
7. Относительное удлинение при разрыве, %, не менее;	800	800	750	700	700	700
8. Массовая доля золы, % не более	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6
9. Массовая доля водорастворимой части золы, % не более	-	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5	6	7
10. Массовая доля металлов, %, не более:						
Меди	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Железа	0,004	0,004	0,004	0,005	0,005	0,005
Титана	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07
11. Потери массы при сушке, % не более	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
12. Массовая доля стеариновой кислоты, %	0,6-1,4	0,6-1,4	0,6-1,4	0,6-1,4	0,6-1,4	0,6-1,4
13. Массовая доля антиоксидантов, %:						
Дефинил-п-фенилдиамина (ДФФД), не менее	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Или диафена-13	0,30-0,50			0,30-0,50		
Или С-789	0,20-0,40			0,20-0,40		
(Новантокс)	0,35-0,55			0,35-0,55		
Или ВТС-60	0,8			0,8		
Или АФА-1 не менее						

Примечания:

Показатель пластичности (группу по пластичности) и эластическое восстановление после определения пластичности определяют по требованию потребителя взамен вязкости по Муни.

Допускается изготавливать для шинной промышленности каучук СКИ-3 2 группы высшего и первого сорта с потерей массы при сушке не более 0,8 %.

Таблица 2.4 - Каучук СКИ-3С ТУ 2294-022-48158319-2001

Наименование показателя	Нормы по сортам	
	Высший	Первый
1	2	3
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С)		
1 группа		72-88
2 группа	72-84 61-71	59-71

Продолжение таблиц ы 2.4

1	2	3
Разброс вязкости по Муни внутри партии, не более	8	10
Потери массы при сушке, %, не более	1,2	1,2
Массовая доля стеариновой кислоты, %	0,5-1,5	0,5-1,5
Массовая доля антиоксиданта, % :		
Агидол-1 или	0,5-1,3	0,5-1,3
Агидол-2 или	0,2-1,6	0,2-1,6
Лавинокс 29М-46 или	0,2-0,6	0,2-0,6
Ралокс 46	0,2-0,6	0,2-0,6
Условная прочность при растяжении МПа (кгс/см ²), не менее		
при 23 °С 1 группа	30,4 (310)	29,4 (300)
2 группа	30,4 (310)	29,4 (300)
при 100 °С 1 группа	21,6 (220)	20,6 (210)
2 группа	21,6 (220)	19,6 (200)
Массовая доля золы. % не более	0,35	0,5
Массовая доля металлов, % не более :		
Железа	0,003	0,006
Титана	0,05	0,06

Допускается изготавливать для шинной промышленности каучук с потерей массы при сушке не более 0,8 %.

Допускается по согласованию с потребителем применение других антиоксидантов в согласованных дозировках и согласованным методикам.

Каучук синтетический цис-изопреновый применяется в шинной, резинотехнической, кабельной и других отраслях промышленности.

2.2 Описание технологической схемы производства

2.2.1 Подготовка шихты для полимеризации

Приготовление изопентан-изопреновой шихты производится

непрерывно путем смешения в расчетном количестве изопрена-ректификата и возвратной изопентан-изопреновой фракции. Изопентан-изопреновая шихта с содержанием изопрена 14÷19 % масс. подается в колонну для азеотропной осушки шихты от растворенной в ней влаги.

Азеотропная осушка шихты ведется при температуре в кубе колонны 50÷56°C. Осушенная изопентан-изопреновая шихта из куба колонны насосом подается через холодильник, охлаждаемый обратной водой, в холодильники 88/I-IV, охлаждаемые пропаном, анализируется на содержание изопрена с помощью хроматограф [55-61].

Охлаждение шихты в холодильниках 88/ I,II, 88/III,IV производится за счёт испарения жидкого пропана, принимаемого из цеха ИП-3 в сепараторы 88a/I и 88a/II. Предусмотрена возможность приёма жидкого пропана в холодильники 88/I-IV. Уровень в сепараторах 88a/I,II выдерживается регуляторами поз. 8154 и 817, клапаны которых установлены на линиях приема жидкого пропана в сепараторы. Пары пропана из холодильников 88/ I,II поступают в сепараторы 88a/I, а из холодильников 88/III,IV поступают в сепараторы 88a/II. В сепараторах происходит отделение жидкого пропана, уносимого с парами. Пары пропана после сепараторов 88a/ I,II через регуляторы давления поз. 8476 и 8477 соответственно выводятся в цех ИП-3 на компримирование.

Температура шихты после холодильников 88/ I,II и 88/III,IV регулируется давлением газообразного пропана на выходе из сепараторов 88a/ I,II с коррекцией по температуре шихты. Осушенная изопентан-изопреновая шихта из осушителя 89 или, минуя его, поступает в сборник 80, откуда насосом 81 через холодильник 1/1,2 или, минуя его, подается на полимеризацию. Для тонкой очистки шихты от микропримесей и влаги во всасывающую линию насоса 81 подается 1%-ный раствор триизобутилалюминия (ТИБА) в толуоле.

2.2.2 Полимеризация изопрена в растворе изопентана

Полимеризация изопрена в изопентане производится в последовательно соединенных полимеризаторах 98 (батарея) в присутствии

каталитического комплекса, образующегося при взаимодействии триизобутилаллюминия с четыреххлористым титаном. Полимеризационная батарея состоит из 3-х полимеризаторов. Процесс полимеризации осуществляется при температуре в первом полимеризаторе до 60 °С и интенсивном перемешивании, для чего каждый полимеризатор снабжён мешалкой. 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.

Процесс полимеризации протекает с выделением тепла (~ 250 ккал на 1 кг вступившего в реакцию изопрена). Температура полимеризации поддерживается предварительным охлаждением шихты и дозировкой каталитического комплекса [68,79,80].

2.3 Контроль производства и управление технологическим процессом

В таблицах 2.5, 2.6 приведены нормы технологического режима и метрологическое обеспечение для контроля и управления технологическим процессом.

Таблица 2.5 - Нормы технологического режима и метрологическое обеспечение

Наименование стадий процесса, аппараты, показатели режима	Номер позиции прибора на схеме	Единицы изм-ния	Доп. пределы тех. параметров	Класс точности изм-ых приборов	Примечание
1	2	3	4	5	6
Полимеризация изопрена в изопентане					
Температура осушенной шихты, подаваемой на батарею	7024	°С	Не выше +5	2,5	Регулирование
Подача каталитического	8267	л/час	Из расчета 0,2-0,6%	3,0	Регулирование

комплекса в полимеризаторы			масс. на поданный изопрен		
Температура в первом аппарате батареи	8016 (8017,8018)	°C	Не выше 60 с колебанием от заданной в 1 градус	2,0	Регистрация
Давление в первом аппарате батареи	Манометр	кгс/см ²	Не выше 9,5	1,5	Показание
Температура в последнем аппарате батареи	822(846)	°C	Не выше 65 с колебанием от заданной в 1 градус	2,0	Регистрация
Температура рассола, поступающего в рубашки аппаратов 405, 98	702	°C	Не выше - 10	1,5	Регистрация
Давление азота в аппаратах 405	8266	кгс/см ²	1,0÷2,0	1,5	Регулирование
Подача раствора антиоксиданта в смеситель № 105 (98/6,7) для каучука СКИ-3 С-7,8,9 (Нованстокс) для каучука СКИ-3С Агидол-1	8365	кг/час	Из расчета содержания в каучуке, % масс: 0,2÷0,4 0,5÷1,3	3,0	Регулирование
Давление азотной «подушки» в аппаратах 108/1,2	8554	кгс/см ²	Не более 0,5	1,5	Регулирование

Таблица 2.6 - Аналитический контроль технологического процесса

Наименование стадий процесса, анализируемый продукт	Место отбора пробы	Контролируемый показатель	Норма	Частота контроля	Кто контролирует
1	2	3	4	5	6
Полимеризация изопрена в изопен	-	-	-	-	-
Осушенная шихта, подаваемой на батарею	из линии нагнетания насоса 81	массовая доля влаги	не более 0,0005%	не менее 4-х раз в смену	аппаратчик
	из линии подачи и в полимеризаторы	углеводородный состав	согласно требованиям п.1.5.1	1 раз в сутки	лаборатория
Полимеризат	из полимеризаторов № 98	сухой остаток	10÷13%	по требованию	лаборатория
	из смесителя 105	вязкость по Муни	согласно требованиям ГОСТ (п.1.5.2)	не менее 4-х раз в смену	аппаратчик
		массовая доля антиоксиданта	0,2-0,4 %	2 раза в сутки	лаборатория
Раствор антиоксидантов	из аппаратов 108	массовая доля антиоксиданта	8-15 %	По приготовлению партии – 2 анализа	лаборатория

2.4 Технологический расчет производства

2.4.1 Материальный баланс производства

Полимеризация протекает на активных центрах катализатора

=>ТИБА + $TiCl_4$

Исходные данные:

Суммарное уравнение процесса полимеризации изопрен-изопентановой смеси в полимер [72,75]:



Состав изопрен-изопентановой смеси:

Изопрен iC_5H_8 - 14,0%

Изопентан iC_5H_{12} - 86,0%

Степень превращения η - 98,0%

Материальный баланс рассчитывается на 442200 тонн/год продукта, что составляет 55000 кг/час полиизопрена.

Молярные массы входящих в реакцию веществ:

$$M(C_4H_9)_2 = 114 [62].$$

$$M(AlCl)_3 = 62,43 [62].$$

$$M(C_5H_8)_n = 68,119 [62].$$

$$M(TiCl_3)_n = 154,259 [62].$$

$$M(TiCl_3(iC_4H_9)_2AlCl) = 330,689 [62].$$

$$M((iC_5H_8)_n(iC_4H_9)_2AlCl) = 327148 [62.]$$

Степень полимеризации изопрена $n=4800$ [33].

m_1 – масса каталитического комплекса

m_2 – масса изопрена

m_3 – масса четыреххлористого титана

m_4 – масса полимера

m_5 – масса не вступившего в реакцию изопрена

Вход реагентов:

1. Расход каталитического комплекса :

$$330,689 \text{ ----- } 327147,6$$

$$m_1 \text{ ----- } 55000$$

$$m_1 = \frac{M_1 \cdot m_4}{M_4} = 55,595 \text{ кг/час} \quad (2.3)$$

$$n_1 = \frac{m_1}{M(\text{TiCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{AlCl})} = 0,168812 \text{ кмоль/час} \quad (2.4)$$

2. Расход изопрен-изопентановой смеси:

$$326971,2 \text{ ----- } 327147,6$$

$$m_2 \text{ ----- } 55000$$

$$m_2' = \frac{M_2 \cdot m_4}{M_4} = 54970,34 \text{ кг/час} \quad (2.5)$$

Расход изопрен-изопентановой смеси с учетом степени превращения:

$$m_2 = \eta \cdot m_2' = 56069,7 \text{ кг/час} \quad (2.6)$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M(\text{C}_5\text{H}_8)} = 0,171482 \text{ кмоль/час} \quad (2.7)$$

Общее количество поступающих веществ:

$$\Sigma = m_1 + m_2 = 56125,34 \text{ кг/час} \quad (2.8)$$

$$\Sigma = n_1 + n_2 = 0,339602 \text{ кмоль/час} \quad (2.9)$$

Выход реагентов:

1. Количество полученного полимера:

$$m_4 \text{ ----- } 55000 \text{ кг/час}$$

$$n_4 = \frac{m_4}{M(\text{C}_5\text{H}_8 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{AlCl})} = 0,16812 \text{ кмоль/час} \quad (2.10)$$

2. Расход не вступившего в реакцию изопрена:

$$m_5 = m_2' - m_2 = 1099,4 \text{ кг/час} \quad (2.11)$$

$$n_5 = \frac{m_5}{M(\text{C}_5\text{H}_8)} = 16,1395 \text{ кмоль/час} \quad (2.12)$$

3. Масса четыреххлористого титана:

$$154,259 \text{ ----- } 327147,6$$

$$m_3 \text{ ----- } 55000$$

$$m_3 = \frac{M_3 \cdot m_2}{M_2} = 25,93399 \text{ кг/час} \quad (2.13)$$

$$n_3 = \frac{m_3}{M(\text{TiCl}_3)} = 0,16812 \text{ кмоль/час} \quad (2.14)$$

4. Общее количество веществ:

$$\Sigma = m_3 + m_4 + m_5 = 56125 \text{ кг/час} \quad (2.15)$$

$$\Sigma = n_3 + n_4 + n_5 = 16,47574 \text{ кмоль/час} \quad (2.16)$$

Процентное содержание реагентов (вес.):

1. Количество каталитического комплекса:

56125,3 ----- 100%

55,595 ----- x_1

$$x_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{\Sigma m_1 + m_2} = 0,10\% \quad (2.17)$$

2. Количество изопрен-изопентановой смеси:

56125,3 ----- 100 %

56069,7 ----- x_2

$$x_2 = \frac{m_2 \cdot 100}{\Sigma m_1 + m_2} = 99,90 \% \quad (2.18)$$

$$\Sigma x_1 + x_2 = 100,00 \% \quad (2.19)$$

Процентное содержание продуктов (вес.):

1. Количество четыреххлористого титана:

56125,3 ----- 100 %

25,934 ----- x_3

$$x_3 = \frac{m_3 \cdot 100}{\Sigma m_3 + m_4 + m_5} = 0,046 \% \quad (2.20)$$

2. Количество не вступившего в реакцию изопрена :

56125,3 ----- 100 %

1099,41 ----- x_5

$$x_5 = \frac{m_5 \cdot 100}{\Sigma m_3 + m_4 + m_5} = 1,959 \% \quad (2.21)$$

3. Количество полимера:

56125,3 ----- 100 %

55000 ----- x_4

$$x_4 = \frac{m_4 \cdot 100}{\Sigma m_3 + m_4 + m_5} = 97,995 \% \quad (2.22)$$

$$\sum x_3 + x_4 + x_5 = 100,00 \% \quad (2.23)$$

Сведем полученные результаты в таблицу 2.7

Таблица 2.7 - Результаты полученных расчетных данных

1	2	3	4	5	6
компоненты	%	Кг/час	компоненты	%	Кг/час
Изопентан-изопреновая смесь	99,9	56069,75	Изопентан-изопреновая смесь	1,96	1099,407

Продолжение таблицы 2.7

1	2	3	4	5	6
Каталитический комплекс	0,1	55,595	Четыреххлористый титан	0,05	25,934
Итого	100	56125,34	Полимер	97,99	55000
			Итого	100	56125,34

Ошибка расчета составляет : 0,000%

(Материальный баланс выполнен в упрощенной форме, по суммарному уравнению реакции)

2.4.2 Тепловой баланс производства

Количество теплоты рассчитывается по формуле :

$$Q = c \cdot m \cdot T, \quad (2.24)$$

где

Q - количество теплоты, кДж/час; c – удельная теплоемкость вещества, кДж/(кг·°K); m – расход вещества, кг/час.

Количество теплоты поступающее с реагентами:

Свойства реагентов при температуре T'_{1-2} :

удельная теплоемкость каталитического комплекса

$$Cp_1 = 2,4816 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{°K)}$$

удельная теплоемкость изопрен-изопентановой смеси

$$Cp_2 = 2,198 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{°K)}$$

Температура входа каталитического комплекса $T'_1 = 238,15 \text{ °K}$

Температура входа изопрен-изопентановой смеси $T'_2 = 233,15 \text{ °K}$

Масса каталитического комплекса $m_1 = 55,595$ кг/час

Масса изопрен-изопентановой смеси $m_2 = 54970,34$ кг/час

Количество теплоты поступающей с каталитическим комплексом

$$Q' = Cp_1 \cdot m_1 \cdot T' = 35615,789 \text{ кДж/час} \quad (2.25)$$

Количество теплоты поступающей с изопрен-изопентановой смесью

$$Q'_2 = Cp_2 \cdot m_2 \cdot T'_2 = 28170303,12 \text{ кДж/час} \quad (2.26)$$

Реакция экзотермичнаи протекает с выделением тепла 1047 кДж на кг изопентана, масса изопрена в смеси 7541,9305 кг/час.

Количество теплоты образованное в результате реакции

$$Q''_p = m \cdot Q = 7896401 \text{ кДж/час} \quad (2.27)$$

Общее количество тепла поступающего с реагентами

$$Q_{\text{вх}} = Q'_1 + Q'_2 + Q'_p = 36102320,1 \text{ кДж/час} \quad (2.28)$$

Количество теплоты уходящее с продуктами реакции:

Свойства реагентов при температуре T''_1

Удельная теплоемкость четыреххлористого титана

$$Cp_3 = 0,942 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{°K)}$$

Удельная теплоемкость полимера

$$Cp_4 = 20221 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{°K)}$$

Удельная теплоемкость изопрен-изопентановой смеси

$$Cp_5 = 2,3439 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{°K)}$$

Температура выхода $T''_1 = 318,15$ °K

Масса четыреххлористого титана

$$m_3 = 25,93399 \text{ кг/час}$$

масса изопрен-изопентановой смеси

$$m_5 = 1099,407 \text{ кг/час}$$

масса полимера

$$m_4 = 55000 \text{ кг/час}$$

Количество теплоты уходящее с четыреххлористым титаном

$$Q'' = Cp_3 \cdot m_3 \cdot T''_1 = 7772,3483 \text{ кДж/час} \quad (2.29)$$

Количество теплоты уходящее с полимером

$$Q_4'' = C_{p4} \cdot m_4 \cdot T'' = 35363963 \text{ кДж/час} \quad (2.30)$$

Количество теплоты уходящее с изопрен-изопентановой смесью

$$Q_5'' = C_{p5} \cdot m_5 \cdot T_1'' = 819840,59 \text{ кДж/час} \quad (2.31)$$

Общее количество тепла:

$$Q_{\text{ввых}} = Q_3'' + Q_4'' + Q_5'' = 44087977,38 \text{ кДж/час} \quad (2.32)$$

Полученные в результате расчета данные сведем в таблицу 2.8

Таблица 2.8 - Сводная таблица теплового баланса

Приход		Расход	
1	2	3	4
Компоненты	кДж	Компоненты	кДж
Тепло с каталитическим комплексом	9893,27	Тепло с четыреххлористым титаном	2158,99
Тепло с изопрен-изопентановой шихтой	7825084,2	Тепло с изопрен-изопентановой шихтой	227733
Тепловой эффект реакции	21934444,8	Тепло сполимером	9523323,1
Итого		Теплопотери	501421,1
	10028422,3	Итого	10254636,2

Уравнение теплового баланса :

$$Q_{bx} = Q_{\text{ввых}} + Q_{\text{ном}} \quad (2.33)$$

Потери тепла в окружающую среду составляет 5 % от $Q_{\text{вх}}$

$$Q_{\text{ном}} = 1805116 \text{ кДж/час.}$$

Ошибка расчета составляет 0,23 %.

2.5 Конструкционный расчет полимеризатора

Технологический расчет процессера полимеризации проводится либо на основании эмпирических зависимостей, либо с использованием математической модели процесса, содержащей уравнения, которые

описывают скорость всех элементарных реакций (например, для эмульсионной полимеризации: распад инициатора, инициирование, рост цепи полимера, обрыв цепи, передача цепи, повторное инициирование). Кроме того, в математическую модель входят уравнения, описывающие массо- и теплообмен, а также граничные условия. Поэтому модель получается достаточно сложной и решение возможно только на ЭЦВМ [20, 67,69].

Столь же сложным оказывается описание процесса полимеризации в растворе, скорость которого зависит от начальной концентрации катализатора, температуры и концентрации мономера.

Исходные данные, необходимые для расчета:

$M = 15,27 \text{ кг/с;}$	$C_m = 0,84 \text{ масс. долей;}$	$K_m = 0,98 \text{ к т.н} = 0,8$
$T = 960 \text{ сек}$	$r_p = 59750 \text{ Дж/кг}$	$K_{m.k} = 1$
$t_p = 40^\circ\text{C}$	$t_{p. \text{ вх}} = -25^\circ\text{C}$	$t_{\text{возд}} = 28^\circ\text{C}$
$t_x = -12,5^\circ\text{C}$	$t_{x. \text{ вх}} = -25^\circ\text{C}$	$t_{x. \text{ вых}} = -10^\circ\text{C}$
$t_{\text{нар}} = 18^\circ\text{C}$	$C_p = 2102,5 \text{ Дж/(кг}\cdot^\circ\text{C),}$	$C_x = 1723 \text{ Дж/(кг}\cdot^\circ\text{C),}$
$P_p = 850 \text{ кг/м}^3$	$\lambda_p = 0,1389 \text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{C)}$	$\lambda_x = 0,23 \text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{C)}$
$P_x = 1483 \text{ кг/м}^3$	$\mu_x = 0,0069 \text{ Па}\cdot\text{с}$	$R_3 = 3000 \text{ м}^2 \cdot ^\circ\text{C/Вт}$
$\mu_{\text{ш}} = 0,0002 \text{ Па}\cdot\text{с}$		

M – производительность линии полимеризатора по сухому продукту, кг/с;

C_m – концентрация мономера в исходном продукте, масс. доли

$K_m, k_{m.n}, K_{m.k}$ -степени превращения мономера (полная, на выходе в полимеризатор и на выходе из него)

T – время полимеризации, сек

r_p - удельная теплота реакции, Дж/кг

t_p - температура реакции (среды), $^\circ\text{C}$

$t_{p. \text{ вх}}$ - температура поступающих в полимеризатор компонентов, $^\circ\text{C}$

$t_{\text{возд}}$ - температура окружающего воздуха, $^\circ\text{C}$

$t_x, t_{x.вых}, t_{x.вх}$ -температура хладагента(средняя, на входе,на выходе),
°C

$t_{нар}$ -температура наружной поверхности полимеризатора, °C

C_p -удельная теплоёмкость реакционной среды, Дж/(кг·°C)

C_x -удельная теплоёмкость хладагента при t_x /(кг·°C)

λ_p - коэффициент теплопроводности реакционной среды, Вт/(м·°C)

λ_x - коэффициент теплопроводности хладагента при t_x ,Вт/(м·°C)

ρ_p -плотность реакционной среды, кг/м³

ρ_x - плотность хладагента при t_x , кг/м³

μ_x - вязкость хладагента при t_x Па·с

R_3 - тепловая проводимость загрязнённого слоя, м² · °C/ Вт

Предварительный расчёт

1.Рабочий объём полимеризатора

$$V_{раб} = \frac{M \cdot \tau}{\rho_p \cdot C_M \cdot k_{м.к}} = 20,5311 \text{ м}^3 \quad (2.34)$$

2. Поток тепла, выделяющегося при проведении реакции в Вт

$$\Phi_p = M \cdot k_p \cdot k_{м.к} - k_{м.н} = 182477 \text{ Вт} \quad (2.35)$$

3. Тепловой поток, расходуемый на нагрев или охлаждение исходных продуктов в Вт

$$\Phi_3 = \frac{M}{C_M} c_p \cdot t_p - t_{p.вх} = 2484329 \text{ Вт} \quad (2.36)$$

4. Мощность затрачиваемая на перемешивание в Вт,(ориентировочно)

$$N' = 0,2 \cdot \Phi_p = 36495 \text{ Вт} \quad (2.37)$$

5. Тепловой поток (в Вт), отводимый через теплопередающие поверхности, (ориентировочный)

$$\Phi'_0 = \Phi_p - \Phi_3 + N' = -2E+06 \text{ Вт} \quad (2.38)$$

6. Условный коэффициент ψ Вт/(м³ · °C)

$$\psi = \frac{\Phi'_0}{V_{II}(t_p - t_x)} = -2101,7 \text{ Вт} / (\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}) \quad (2.39)$$

2.6 Выбор типа полимеризатора

Тип полимеризатора выбирается в зависимости от производительности, времени полимеризации, удельной теплоты реакции, реологических и теплофизических свойств реакционной среды, температурного напора на теплопередающих поверхностях полимеризатора, особенностей протекания процесса полимеризации и требований, обеспечивающих получение конечного продукта необходимого качества.

По конструктивному исполнению тип полимеризатора может быть ориентировочно определён с помощью условного коэффициента ψ [64,65].

При $\psi \geq 900$ рекомендуется применять полимеризаторы с развитыми поверхностями теплообмена (двухвалковый, шнековый, коаксильно-лабиринтный, многодисковый или трубчатый).

Полимеризатор с перемешивающими или со скребковым устройством. Выбираем полимеризатор фирмы «Кроуфорд и Рассел» $V_{\text{раб}} = 22 \text{ м}^3$

2.7 Конструкционный расчет теплообменника

В качестве вспомогательного оборудования расчетам теплообменный аппарат для охлаждения изопентан-изопреновой смеси поступающей из емкости 80. Изопентан-изопреновая смесь охлаждается до температуры – 25 °С водным раствором хлористого кальция содержащим 29,4% (масс.) CaCl_2 и 70,6 % (масс.) H_2O [29,35,36].

2.8 Расчет корпуса аппарата [25,64,65].

Исходные данные для расчета корпуса аппарата приведены в таблицах 2.9, 2.10, 2.11

Таблица 2.9 - Трубное пространство (изопентан-изопреновая смеси)

Параметр	Обознач.	Значение	Ед. изм.
1	2	3	4
Расход среды	G_1	18690	кг/час
Начальная температура среды	$t_{1н}$	25	° С

Конечная температура среды	$t_{1к}$	-25	$^{\circ}C$
Давление среды	P_1	10	<i>атм</i>
Тепловая проводимость среды	$1/r_{загр\ 1}$	5800	$Вт(м^2 \cdot ^{\circ}K)$
Физико-химические параметры среды при средней температуре			
Плотность среды	ρ_1	654,83	$кг/м^3$
Вязкость динамическая	μ_1	0,000278	$Па \cdot с$
Теплоёмкость	c_1	2013,9	$Дж/кг \cdot ^{\circ}K$

Таблица 2.10 - Межтрубное пространство (раствор хлористого кальция в воде)

Параметр	Обознач.	Значение	Ед. изм.
1	2	3	4
Начальная температура среды	$t_{2н}$	-35	$^{\circ}C$
Конечная температура среды	$t_{2к}$	-25	$^{\circ}C$
Давление среды	P_2	4	<i>атм</i>
Тепловая проводимость загрязнений	$1/r_{загр2}$	5800	$Вт(м^2 \cdot K)$
Физико-химические параметры среды при средней температуре			
Плотность среды	ρ_2	1498	$кг/м^3$
Вязкость динамическая	μ_2	0,01484	$Па \cdot с$
Теплоёмкость	c_2	1717,9	$Дж/кг \cdot ^{\circ}K$
Теплопроводимость	λ_2	0,2282	$Вт/м \cdot ^{\circ}K$

Таблица 2.11 - Конструктивные данные по теплообменнику

Параметр	Обознач.	Значение	Ед.изм.
1	2	3	4
Внутренний диаметр труб	$d_{вн}$	21	<i>мм</i>
Наружный деаметр труб	$d_{нар}$	25	<i>мм</i>
Толщина стенки трууы	Δ	2	<i>мм</i>
Теплопроводимость материала трубы	$\lambda_{тр}$	46,2	$Вт/м \cdot ^{\circ}K$

1) Температурная схема

охл. смесь.

-25 ———> -35

25 <———— -25

$$\overline{\Delta t_6} = 50 \quad \overline{\Delta t_m} = 10$$

2) Средняя разность температур

$$\Delta t_{cp} = (\Delta t_6 - \Delta t_m) / 2,3 \cdot \lg(\Delta t_6 / \Delta t_m) = 24,88133144 \text{ } ^\circ\text{C } ^\circ\text{K} \quad (2.40)$$

3) Средняя температура раствора хлористого кальция

$$t_2 = (t_{2H} + t_{2K})/2 = -30 \text{ } ^\circ\text{C } ^\circ\text{K} \quad (2.41)$$

4) Средняя температура изопрен-изопентановой смеси

$$t_1 = t_2 + \Delta t_{cp} = -5,1187 \text{ } ^\circ\text{C } ^\circ\text{K} \quad (2.42)$$

5) Расход на изопрен-изопентановой фракции с учетом потери холода в пазмере 5%.

$$Q_1 = 1,05 \cdot G_1 \cdot c_1 \cdot (t_{IK} - t_{IH}) = 548911,1 \text{ Вт} \quad (2.43)$$

6) Расход хладагента

$$G_2 = Q/c_2 \cdot (t_{2K} - t_{2H}) = 31,95244906 \text{ кг/сек } 115028,82 \text{ кг/час} \quad (2.44)$$

7) Ориентировочно определяем максимальную величину площади поверхности теплообмена. По данным [71, таблица 4.8]. Минимальное значение коэффициента теплопередачи для случая теплообмена от жидкости к жидкости:

$$K_{min} = 60 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{K} \quad (2.45)$$

$$\text{тогда} \quad F_{max} = Q_1 / (K_{min} \cdot \Delta t_{cp}) = 367,6860592 \text{ м}^2 \quad (2.46)$$

Данному условию удовлетворяет двухходовой кожухотрубчатый аппарат (таблица 2.12)

Таблица 2.12 - Параметры двухходового кожухотрубчатого теплообменного аппарата

Параметр	Обознач.	Значение	Ед. изм.
1	2	3	4
Диаметр кожуха	D	1000	мм
Число ходов	n _х	2	
Число труб	n	732	шт
Длина труб	L	4	м
Поверхность теплообмена	F	226	м ²
Шаг труб	t	32	мм

Коэффициент (рис. 4,7 [62])	Е	0,58	
-----------------------------	---	------	--

Основные данные:

площадь проходного сечения по трубам:

$$S_T = n \cdot S_{TP} = 0,126704 \text{ м}^2 \quad (2.47)$$

площадь проходного сечения в вырезе перегородки (таб. XXXV [62]):

$$S_{сж} = 0,121 \text{ м}^2$$

расстояние от диагонали до хорды сегмента (таб. XXXV [62]):

$$h_I = 194 \text{ мм}$$

8) Расчет площади поверхности теплообмена.

Межтрубное пространство.

Размер стрелки сегмента: $b = (D_{вн}/2) - h_I = 3069 \text{ мм}$

Расстояние между перегородками (фор. 4.33[62]): $l = b/1,415 \cdot \Psi = 46 \text{ мм}$

Коэффициент (фор. 4.34 [62]):

$$\Psi = (1 - d/t) / (1 - 0,9 \cdot (d/t)^2) = 0,49 \quad (2.48)$$

9) Объёмный расход хладагента:

$$V_2 = G_2/\rho_2 = 0,02133007 \text{ м}^3/\text{сек} \quad (2.49)$$

10) Расчетная скорость хладагента в межтрубном пространстве (фор. 4, 35[62])

$$\omega_2 = V_2 / S_{сж} = 0,176282 \text{ м/сек} \quad (2.50)$$

11) Критерий Рейнольдса для хладагента:

$$Re_2 = (\omega_2 \cdot d_{НАР} \cdot \rho_2) / \mu_2 = 444,8615683 \quad (2.51)$$

В данном расчете теплопередача происходит от жидкости к жидкости, так как коэффициент теплопередачи от шихты к стенке меньше коэффициента теплопередачи от стенки к хладогент, поэтому прием:

$$\Delta t_2 = 0,25 \cdot \Delta t_{cp} = 6,220 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ } ^\circ\text{K} \quad (2.52)$$

при этом

$$t_{CT.2} = t_2 + \Delta t_2 = -23,780 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ } ^\circ\text{K} \quad (2.53)$$

Определяющая температура:

$$t = 0,5 \cdot (t_{CT.2} + t_2) = -26,890 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ } ^\circ\text{K} \quad (2.54)$$

12) Критерий Прандтля для хладагента (таблица 2.13):

$$Pr_2 = \frac{c_2 \cdot \mu_2}{\lambda_2} = 111,716 \quad (2.55)$$

Таблица 2.13 - Сводные данные

1	2	3	4
Вязкость динамическая	μ_{2CT}	0,012603	$Па \cdot с$
Теплоёмкость	c_{2CT}	1718,3	$Дж/кг \cdot ^\circ K$
Теплопроводность	λ_{2CT}	0,2276	$Вт/м \cdot ^\circ K$

14) Критерий Прандтля для хладагента при температуре стенки:

$$Pr_{2CT} = \frac{c_{2CT} \cdot \mu_{2CT}}{\lambda_{2CT}} = 95,14822 \quad (2.56)$$

15) Критерий Нусельта для хладагента (фор. 4.29[62])

$$Nu_2 = 0,56 \cdot \varepsilon \cdot Re^{0,5} \cdot Pr^{0,36} \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_{CT}} \right)^{0,25} = 67,1507936 \quad (2.57)$$

16) Коэффициент теплопередачи для хладагента:

$$\alpha_2 = \frac{Nu_2 \cdot \lambda_2}{d_{HAP}} = 612,9524443 \text{ Вт}/(м^2 \cdot K) \quad (2.58)$$

Трубное пространство.

коэффициент термического расширения $\beta_1 = 0,000819 \text{ } 1/^\circ K$

17) Скорость смеси:

$$\omega_1 = \frac{G_1}{\rho_1 \cdot S_T} = 0,062572993 \text{ м/с} \quad (2.59)$$

18) Критерий Рейнолдса для изопентан-изопреновой смеси:

$$Re_1 = \frac{\omega_1 \cdot d_{BH} \cdot \rho_1}{\mu_1} = 3095,209 \quad (2.60)$$

19) Критерий Прандтля для изопентан-изопреновой смеси:

$$Pr_1 = \frac{c_1 \cdot \mu_1}{\lambda_1} = 3,8665 \quad (2.61)$$

20) Критерий Прандтля для смеси при температуре стенки (таблица 2.14):

$$Pr_{1CT} = \frac{c_{1CT} \cdot \mu_{1CT}}{\lambda_{1CT}} = 4,626 \quad (2.62)$$

Таблица 2.14 - Сводные данные

1	2	3	4
Вязкость динамическая	μ_{ICT}	0,000375	Па·с
Теплоёмкость	c_{ICT}	1890	Дж/кг·°K
Теплопроводность	λ_{ICT}	0,1532	Вт/м·°K

Определим параметр:

$$Gr_1 Pr_1 = \frac{d_{BH}^3 \cdot \rho_1^2 \cdot \beta_1 \cdot \Delta t_2 \cdot 9,81}{\mu_1^2} \cdot Pr_1 = 2,6E+06 \quad (2.63)$$

Значение критерия:

$$\left(Pe_1 \cdot \frac{d_{BH}}{L} \right) = Re_1 \cdot Pr_1 \cdot \frac{d_{BH}}{L} = 62,8295 \quad (2.64)$$

Произведение $(Gr_1 Pr_1) > 8 \cdot 10^5$, следовательно для горизонтального аппарата

расчетная формула критерия Нусельта (фор.4.27[62]):

$$Nu_1 = 0,022 \cdot Re_1^{0,8} Pr_1^{0,4} \cdot \left(\frac{\mu_1}{\mu_{ICT}} \right)^{0,25} = 21,747 \quad (2.65)$$

21) Коэффициент теплоотдачи для изопентан-изопреновой смеси:

$$\alpha_1 = \frac{Nu_1 \cdot \lambda_1}{d_{BH}} = 49,952 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{K)} \quad (2.66)$$

22) Суммарный коэффициент термических сопротивлений:

$$\frac{1}{\sum r_{CT}} = \frac{1}{\frac{1}{r_{31}} + \frac{\delta}{\lambda_{TP}} + \frac{1}{r_{32}}} = 2578,39 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{K)} \quad (2.67)$$

23) Коэффициент теплопередачи :

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum r_{cm} + \frac{1}{\alpha_2}} = 115,100 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{K} \quad (2.68)$$

24) Поверхностная плотность теплового потока:

$$q = K \cdot \Delta t_{cp} = 2863,848 \text{ Вт/м}^2 \quad (2.69)$$

25) Проверочной расчет предполагаемой определяющей температуры:

Расчетное значение Δt_2

$$\Delta t_2 = q / \alpha_2 = 4,67 \text{ °C} \quad \text{°K} \quad (2.70)$$

26) Уточнение значение $(Gr_1 Pr_1)$

$$Gr_1 Pr_1 \geq Gr_1 Pr_1 \left(\frac{\Delta t_2}{\Delta t_2} \right)^{0,1} = 2,7E+06 \quad (2.71)$$

Так как полученное значение $(Gr_1 Pr_1) > 8 \cdot 10^5$ и $\left(Pe_1 \cdot \frac{d_{BH}}{L} \right) > 20$

формула (фор. 4.27.[62]) применена верна.

27) Расчетное значение определяющей температуры:

$$t = t_2 + \frac{\Delta t_2}{2} = -27,66389 \text{ } ^\circ \text{C} \quad (2.72)$$

ранее было принято $-26,890 \text{ } ^\circ \text{C}$

Рачет поверхностной плотности теплового потока произведен правильно.

28) Расчетная площадь поверхности теплообмена:

$$F = Q/q = 191,6691 \text{ м}^2 \quad (2.73)$$

29) Площадь поверхности теплообмена по среднему диаметру труб:

$$F = \pi \cdot d_{cp} \cdot n \cdot L = 211,46016 \text{ м}^2 \quad (2.74)$$

Запас площади поверхности теплообмена: 10,3%

Запас площади теплообмена достаточен.

Определение температуры наружной поверхности труб t_{TH}

30) Температура стенки со стороны смеси

$$t_{CT1} = t_1 - q/a_1 = -22,61707 \text{ } ^\circ \text{C} \quad (2.75)$$

31) Температура стенки со строноны хладогента

$$t_{CT2} = t_2 + \Delta t_2 = -23,780 \text{ } ^\circ \text{C} \quad (2.76)$$

$$q = (t_{CT2} - t_{TH}) / r_{заг2} \quad (2.77)$$

$$t_{TH} = t_{CT2} - q \cdot r_{заг2} = -23,2859 \text{ } ^\circ \text{C} \quad (2.78)$$

Определение температуры внутренней поверхности труб t_{TB}

$$q = t_{TH} - t_{CT1} / r_{заг1} \quad (2.79)$$

$$t_{TB} = t_{CT1} - q \cdot r_{заг1} = -22,810837 \text{ } ^\circ \text{C} \quad (2.80)$$

32) Средняя температура стенок труб:

$$t_T = 0,5 \cdot (t_{TB} + t_{TH}) = -23,04837 \text{ } ^\circ \text{C} \quad (2.81)$$

изопентан-изопреновая смесь

Хладоагент

$$t_1 = -5,1 \text{ } ^\circ \text{C}$$

$$t_2 = -30,0 \text{ } ^\circ \text{C}$$

$$a_1 = 149,95 \text{ Вт/м} \cdot \text{ } ^\circ \text{C}$$

$$a_2 = 613,0 \text{ Вт/м} \cdot \text{ } ^\circ \text{C}$$

$$t_{CT1} = -22,62 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$t_{TB} = -22,81084 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$q = 2863,8 \text{ Вт/м}^2$$

$$t_{CT2} = -23,78 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$t_{TH} = -23,29 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

2.9 Выбор типа теплообменника

Ввиду того что общая разность температур приблизительно равна допускаемой принимаем теплообменник типа ТН [48,70].

По каталогу «Теплообменные аппараты с неподвижными трубными решетками и диаметром 600, 800 и 1000 мм повышенной тепловой эффективности» (ТУ 3612-024-00220302-02) выбираем:

Теплообменник типа Н, горизонтальный (Г), с кожухом диаметром 1000 мм, на условное давление в трубах и кожухе 2 МПа, исполнение по материалу М1, исполнение по температурному пределу О, с гладкими теплообменными трубами 25 мм и длиной 4м, двухходовой, климатическое исполнение У, с деталями для крепления изоляции, группа 1:

Теплообменник 1000ТНГ-2-М8-О/25-4-2-И-гр.1 ТУ 3612-024-00220302-02

Произведенные расчеты показали, что с увеличением объема реактора и замены мешалки и увеличением производственных мощностей не потребуется замены существующей технологии полимеризации изопрена. Вспомогательное оборудование - дополнительный теплообменник поз. 1/1,2 (см. приложение – технологическая схема полимеризации) выдержит предложенную нагрузку.

ГЛАВА 3. МЕРОПРИЯТИЯ В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

3.1 Основные опасности процесса полимеризации

Полимеризация изопрена в изопентане производится в последовательно соединенных полимеризаторах 98 в присутствии каталитического комплекса, образующегося при взаимодействии триизобутилалюминия с четыреххлористым титаном. Температура полимеризации составляет 60 °С, продолжительность полимеризации около 30 мин. В результате процесса получается высоковязкий раствор полимера в растворителе (полимеризат). Выделение полимера из раствора производится смесью метилового стабилизатором аминного типа. Полимеризация протекает непрерывно, в трех последовательно расположенных шнековых реакторах [3,16,52,54].

Процесс полимеризации осуществляется при температуре в первом полимеризаторе до 60 °С и интенсивном перемешивании, для чего каждый полимеризатор снабжен мешалкой. Изопентан-изопреновая шихта поступает в первый по ходу процесса полимеризатор. В этот же аппарат насосом 87 из аппарата 405 подается суспензия каталитического комплекса в толуоле. По выходе из основного реактора полимеризат направляется в другой аппарат для дополимеризации. Полимеризат из одного аппарата в другой перетекает за счет давления, создаваемого насосами, подающими шихту и каталитический комплекс. Регулирование пластичности полимера в заданных пределах производится изменением температурного режима в первом полимеризаторе.

Процесс полимеризации протекает с выделением тепла (около 250 ккал на кг вступившего в реакцию изопрена). Температура полимеризации поддерживается предварительным охлаждением шихты и дозировкой каталитического комплекса. Часть тепла отводится циркулирующим через рубашки полимеризаторов рассолом (раствор хлористого кальция в воде).

Для промывки забившихся участков трубопроводов, а также для индивидуальной подготовки полимеризаторов к ремонту и чистке имеется специальная разводка шихты.

Для защиты полимеризаторов 98 от завышения давления на аппаратах установлены предохранительные клапаны. Во избежание забивки предохранительных клапанов полимеризатом перед ними установлены разрывные мембраны.

В процессе полимеризации изопентан – изопреновой шихты в производстве синтетического каучука используется много различных видов аппаратов и механизмов. Большинство аппаратов установлены на открытом воздухе, однако часть его установлена в помещении цеха в строго определенном технологическом регламенте и правилами техники безопасности порядке. Для такого оборудования, как насосы и компрессоры предусмотрены специальные производственные помещения (насосные и компрессорные).

Управление процессом полуавтоматическое. При эксплуатации данного оборудования: аппараты, сосуды и коммуникации находятся под давлением и температурой, не превышающей 60 °С [3,16,52,54].

Отделение полимеризации является одним из наиболее опасных мест производства. Полимеризационные батареи содержат большое количество углеводородов и работают под давлением в режиме гидравлического заполнения всего объёма аппаратов батареи. На батареях возможна забивка трубопроводов структурированным полимером, что мгновенно может привести к завышению давления в аппаратах батареи и создания аварийной ситуации.

Основные опасные и вредные факторы отделения полимеризации

а) *взрывоопасность* – определяется наличием газов и паров жидкостей, которые вместе с кислородом воздуха образуют взрывоопасные смеси.

Данное производство по категории взрывопожароопасности относится к категории “А”, так как перерабатываемые продукты имеют температуру

вспышки паров ниже 28 С и нижний предел взрывоопасности ниже 10 % (об.) [51,66];

б) *пожароопасность* – определяется наличием горючих веществ (изопентан, изопрен, толуол) и материалов (промасленные материалы, неисправная электропроводка электрооборудования);

в) *электрический ток* – при наличии повреждений на электрооборудовании и электропроводке и в результате несоблюдения правил электробезопасности;

г) движущиеся и вращающиеся части оборудования, а также наличие грузоподъемных механизмов, которые являются источниками опасности при погрузочно-разгрузочных работах, транспортировке, обслуживании и ремонтных работах оборудования;

д) использование оборудования, находящегося под давлением – при эксплуатации малых сосудов и аппаратов основная опасность их эксплуатации заключается в возможности их разрушения при внезапном адиабатическом расширении газов или паров жидкостей (физический взрыв);

е) *загазованность* – определяется наличием или возможностью выделения в рабочую зону взрывоопасных, пожароопасных или вредных и токсичных паров или других веществ (паров углеводородов и пр.);

ж) *вибрация* – источником вибрации являются машины и механизмы с неуравновешенными вращающимися массами (в основном электроприводы);

з) *шум* – его источником являются машины и механизмы, а также технологические установки и аппараты в которых движение жидкости или газов имеет пульсирующий характер и происходит с большими скоростями (компрессоры, насосы);

и) *недостаточное освещение* – при недостаточном освещении рабочие плохо видят окружающие предметы и плохо ориентируются в производственной обстановке, что может привести к созданию опасных производственных ситуаций.

3.2 Требования к площадкам временного хранения отходов, порядок хранения отходов

Сбор и хранение отходов осуществляется в местах их образования на территории предприятия на площадках временного хранения отходов.

Способы временного хранения отходов определяются классом опасности отходов:

- отходы 1 класса опасности (ртутные термометры отработанные и брак; ртутные лампы, люминесцентные ртутьсодержащие трубки отработанные и брак) должны храниться в отдельном помещении, закрытом для доступа посторонним лицам и оборудованном стеллажами. Ртутьсодержащие трубки должны быть упакованными в картонные коробки завода-изготовителя. Внутри коробок, во избежание повреждений люминесцентных трубок, каждая трубка должна быть упакована в картонный футляр завода изготовителя;

- отходы 2 класса опасности (аккумуляторы свинцовые отработанные неповрежденные с не слитым электролитом и отработанные аккумуляторные батареи, с не слитым щелочным электролитом) должны храниться в отдельном помещении, закрытом для доступа посторонним лицам на стеллажах.

- отходы 3 класса опасности должны храниться в бумажных, полиэтиленовых или хлопчатобумажных тканевых мешках, металлических контейнерах;

- отработанные масла (3 класс опасности) и промасленные отходы (4 класс опасности) должны храниться в металлической закрытой таре, имеющей поддон (или другое устройство для сбора подтекающего масла), а также средства для засыпки проливов нефтепродуктов (песок, опилки).

- все остальные отходы складировются в металлические контейнеры или навалом. При временном хранении отходов в нестационарных временных складах и на площадках территории предприятия в открытом виде (насыпью

и навалом) или в негерметизированной открытой таре должны быть обеспечены следующие условия:

- предельно допустимый объем временного накопления отходов на площадке для временного складирования должен соответствовать данным ПНООЛР. В случае превышения установленного предельного количества отходы должны быть немедленно вывезены;

- исключено попадание отходов в сточные воды и почву. Накопление и хранение отходов на территории подразделений допускается временно как исключение в следующих случаях:

- при отсутствии потребителей;
- при использовании отходов в последующем технологическом цикле в целях их полной утилизации;
- при отправке отходов на утилизацию;
- при временном отсутствии транспортных средств для вывоза отходов на утилизацию или на захоронение.

Расположение площадок временного хранения отходов в подразделении должно быть закреплено документально в виде план-схемы с приложением перечня отходов предназначенных для хранения на площадках подразделения.

Площадки временного хранения отходов на территории предприятия должны соответствовать следующим требованиям:

- площадка должна иметь удобный подъезд автотранспорта для вывоза отходов;
- поверхность площадки должна иметь искусственное водонепроницаемое и химически стойкое твердое покрытие (асфальт, керамзитобетон, полимербетон, керамическая плитка и др.);
- площадка должна иметь четко обозначенные границы по месту;
- площадка должна иметь защиту, препятствующую разнесению отходов ветром (ограждение по периметру, металлические ворота).

В целях упорядочного сбора и хранения отходов на территории площадки должны быть установлены:

- пронумерованная тара с крышками (контейнеры, бочки, ящики);
- табличка с инвентарным номером площадки, наименованием подразделения и фамилией лица ответственного за деятельность по обращению с отходами;
- табличка с указанием № тары и полного наименования, класса опасности хранящихся в ней отходов.

Не допускается размещение отходов в несанкционированных местах за пределами границ площадок временного хранения отходов и вне тары предназначенной для их хранения.

3.3 Требования к вывозу отходов

Транспортировка отходов должна быть исключаяющей потери отходов по пути следования и загрязнения окружающей среды, а также обеспечивающей удобство при разгрузке.

Транспортировка отходов, подлежащих вывозу для размещения на полигоне захоронения, допускается при наличии паспорта данного вида отхода, контрольного талона к паспорту (оформленного согласно договору на размещение).

При транспортировке отходов не допускается присутствие посторонних лиц, кроме водителя автотранспорта и лиц, сопровождающих груз.

По окончании перевозки отходов транспорт, используемый для этого, при необходимости должен быть очищен, вымыт и обезврежен.

Автотранспорт, предназначенный для транспортировки отходов, должен быть оборудован средствами пожаротушения, искрогасителями (при необходимости).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная бакалаврская работа включила в себя организационные мероприятия, расчеты основного и вспомогательного оборудования, материального и теплового баланса производства. Был произведен патентный поиск и технический сравнительный анализ проектного производства с базовым:

1. Подбор реактора большего объема – 20 м^3 , дает увеличение производительности с 45 т/час на 55 т/час полимеризата полиизопрена.

2. Замена перемешивающего устройства (мешалки) на шнековое, усиленное рамой со скребками, увеличит массообмен и теплосъем реакции полимеризации, повысится конверсия процесса и в результате снизятся потери каталитического комплекса, антиоксиданта и умягченной воды, которая поступает на отмывку полимеризата от продуктов разложения каталитического комплекса.

3. Замена сальниковых уплотнителей на торцевые графитовые повысит герметичность аппарата, следовательно уменьшатся механические потери изопрена, изопентана на 2-3 % .

4. Установка дополнительного теплообменника для охлаждения осушенной изопрен-изопентановой шихты на поз. 1/1,2 даст возможность глубже захлаживать шихту, тем самым облегчится процесс теплосъема реакции полимеризации.

5. Вспомогательное оборудование после ввода в работу нового реактора не требует замены, так как выдерживает предлагаемую максимальную нагрузку (данные расчета теплообменника).

6. Рассмотренная модернизация позволит выйти на годовую производственную мощность с 345600 т на 442 200 т полимеризата полиизопрена .

7. Уменьшатся простои оборудования на ремонт с 25 дней до 10, увеличится межремонтный пробег оборудования.

8. Рассмотренная в процессе модернизация производства отвечает всем существующим стандартам и нормативам в области экологии и охраны труда.

9. В результате проведенных мероприятий увеличится годовая производственная мощность и сократится время простоев.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Архипов, Г. В. Автоматическое регулирование поверхностных теплообменников / Г. В. Архипов. - Москва: Энергия, 1971. - 304 с. :ил. - Библиогр.: с. 301. - 19-39
2. Антикайн, П. А. Рекуперативные теплообменные аппараты / П. А. Антикайн, М. С. Аронович, А. М. Бакластов. - Москва; Ленинград: Госэнергоиздат, 1962. - 231 с.
3. Адушкин, В.В. Расчет безопасных расстояний при газовом взрыве в атмосфере. Сборник Взрывное дело / В.В. Адушкин, С.М. Кочарго, А.Г. Лялин, – М: Недра, 1975.(29)
4. Афанасьев, Н. Д. Процессы и аппараты химической технологии : лаб. практикум / Н. Д. Афанасьев; ТГУ; каф. "Машины и аппараты хим. и пищевых производств и предприятий строит. материалов". - ТГУ. - Тольятти: ТГУ, 2007. - 66 с. : ил.
5. Афанасьев, Н. Д. Процессы и аппараты химической технологии : учеб.-метод. пособие по выполнению курсового проекта / Н. Д. Афанасьев; ТГУ ; каф. "Машины и аппараты химических и пищевых производств и предприятий строит. материалов". - ТГУ. - Тольятти : ТГУ, 2007. - 20 с.
6. Анализ продуктов производства синтетических каучуков / Всесоюз. науч.-исслед. ин-т синтет. каучука им. акад. С.В. Лебедева "ВНИИСК" ; авт.-сост.: Н. А. Исакова, [и др.] ; под ред. И.В. Гармонова. - Москва ; Ленинград : Химия, 1964. - 316 с.
7. А.с. № 1666464 (1991) Способ получения модифицированного цис-1,4- полиизопрена / О.И. Тукжиков.(15)
8. Англо-русский словарь по каучуку, резине и химическим волокнам = English-Russian Caoutchouc, Rubber and Chemical Fibres Dictionary / сост. Ф. Яшунская, [и др.]. - Изд. 3-е, перераб. и доп. - Москва : Физматгиз, 1962. - 260 с

9. Брайнес, Я.М. Введение в теорию и расчеты химических и нефтехимических реакторов / Я.М. Брайнес – Л.: Химия, 1976, - 231с. (4)
10. Броунштейн, Б. И. Гидродинамика, массо- и теплообмен в колонных аппаратах / Б. И. Броунштейн, В. В. Щеголев. - Ленинград : Химия, 1988. - 336 с. : ил.
11. Быстров, П. И. Гидродинамика коллекторных теплообменных аппаратов / П. И. Быстров, В. С. Михайлов. - Москва : Энергоиздат, 1982. - 224 с. : ил.
12. Бажан, П.И. Справочник по теплообменным аппаратам / П.И. Бажан, Г.Е. Каневец, В.М. Селиверстов. – М.: Машиностроение, 1989. - 366 с. (11)
13. Баранова, В.Г. Аналитический контроль производства основных мономеров для синтетических каучуков / В. Г. Баранова; НИИМСК ; под ред. А. М. Кутыина, - Ленинград : Химия, 1967. - 212 с.
14. Блох, Г. А. Органические ускорители вулканизации каучуков / Г. А. Блох, - 2-е изд., перераб. и доп. - Ленинград : Ленингр. отд-ние, 1972. - 559 с. : ил.
15. Био, М. Вариационные принципы в теории теплообмена = Variational Principles in Heat Transfer : (Унифицир. анализ диссипативных явлений методом Лагранжа) / М. Био; пер. с англ. В. Л. Колпащикова, Т. С. Кортневой; под ред. А. В. Лыкова. - Москва : Энергия, 1975. - 209 с. : ил.
16. Бесчастнов, М.В. Промышленные взрывы. Оценка и предупреждение / М.В. Бесчастнов – М.: Химия, 1991, - 432с.(26)
17. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик // Физматгиз. – М.: 1963. – 708с. (5)
18. Высокотемпературные теплообменные аппараты : труды Горьковского политехн. ин-та им. А. А. Жданова,; [сборник тр.]. Т. 31. Вып. 13 / [отв. ред. В. М. Будов]. – Горький,; [б. и.], 1975. - 58 с.
19. ГОСТ 14249-89 Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. (10)

20. ГОСТ 6533 –78. Днища эллиптические отбортованные стальные для сосудов, аппаратов и котлов.(22)
21. ГОСТ 14249-89. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. - Изд. (апр. 2003) с поправкой (ИУС 2-97). - Взамен ГОСТ 14249-80 ; введ. 01.01.90. - Москва : Изд-во стандартов, 2003. - 53 с. : ил. - (Межгосударственный стандарт, Группа Г02). - Прил.: с. 38-52. - 911-75
22. ГОСТ 22161-76. Машины, механизмы, паровые котлы, сосуды и аппараты судовые. Нормы и правила гидравлических и воздушных испытаний. - Переизд. Март 1986 с изм. 1,2,3. - Взамен ГОСТ 1999-60, ГОСТ 2029-70, ГОСТ 7718-55, кроме двигателей внутреннего сгорания ; введ. 01.01.78. - Москва : Изд-во стандартов, 1986. - 16 с.
23. ГОСТ 25822-83 [СТ СЭВ 3649-82]. Сосуды и аппараты. Аппараты воздушного охлаждения. Нормы и методы расчета на прочность. - Введ. 01.01.84. - [Б. м.] : [б. и.], [1984?]. - 19 с.
24. ГОСТ 26303-84 (СТ СЭВ 4350-83). Сосуды и аппараты высокого давления. Шпильки, Методы расчета на прочность. - Введ. 01.07.85. - [Б. м.] : [б. и.], [1985?]. - 10 с.
25. ГОСТ 25859 –83.,(СТ СЭВ 3648 –82), Сосуды и аппараты стальные. Нормы и методы расчета на прочность при малоцикловых нагрузках.(25)
26. ГОСТ 24655-89 (СТ СЭВ 6221-88). Каучуки синтетические. Методы определения массовой доли дифенил-п-фениллендиаминa. - Введ. 01.06.90, 1989. - 7 с.
27. Gelling, J.R. - Заявка 2113692 (Великобритания) / J.R. Gelling // РЖХим. – 1984. – Т.9. – №10. - 2004П.(14)
28. Дытнерский, Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии / Ю.И. Дытнерский – М.: 1991, - 494с. (7)
29. Двухфазные потоки и вопросы теплообмена / [отв. ред. И. Т. Аладьев]. - Москва : Наука, 1970. - 159 с. : ил.

30. Дианов, В. Г. Автоматизация производственных процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности : [учеб. пособие] / В. Г. Дианов, - Москва : Химия, 1968. - 326, [1] с.
31. Дытнерский, Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии : учеб. для вузов. В 2 кн. Ч. 2. Массообменные процессы и аппараты / Ю. И. Дытнерский. - 2-е изд. - Москва : Химия, 1995. - 368 с.
32. Дытнерский, Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии : учеб. для вузов. В 2 кн. Ч. 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты / Ю. И. Дытнерский, - 2-е изд. - Москва : Химия, 1995. - 400 с.
33. Кирпичников, П.А. Химия и технология синтетического каучука / П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович. – Л.: Химия, 1987. - 423 с. (2)
34. Крамерс, Х. Химические реакторы/ Х. Крамерс, К. Вестертерп. – М.: Химия, 1977. - 504с. (3)
35. Контактные теплообменники / Е. И. Таубман [и др.]. - Москва : Химия, 1988. - 256 с. : ил.
36. Краснов В. И. Ремонт теплообменников / В. И. Краснов, М. З. Максименко. - Москва : Химия, 1990. - 101 с. : ил.
37. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии : учеб. для хим.-технол. вузов и фак-тов / А. Г. Касаткин. - Изд. 5-е, перераб. - Москва ; Ленинград : Гос. науч.-техн. изд-во химич. лит., 1950. - 792 с. : ил. - Библиогр.: с. 780-792. - Предм. указ.: с. 763-784. - 50-00
38. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии : учеб. для вузов / А. Г. Касаткин. - Изд. 13-е, стер. ; Гриф МО. - Москва : Альянс, 2006. - 750 с. : ил. - Библиогр.: с. 715-718. - Предм. указ.: с. 720-750. - ISBN 5-903034-04-7: 729-09
39. Корсаков-Богатков С. М. Химические реакторы как объекты математического моделирования / С. М. Корсаков-Богатков. - Москва : Химия, 1967. - 223 с. : ил.

40. Крючков А. П. Каучук : науч.-попул. очерк / А. П. Крючков. - Москва; Ленинград: Химия, 1965. - 104 с: ил. - Библиогр: с. 99-100. - Прил.: с. 101-104
41. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках: [сборник статей] / ВНИИСК. - Москва; Ленинград: Химия, 1965. - 150 с.
42. Крючков А. П. Общая технология синтетических каучуков: учеб. для проф.-техн. учеб. заведений / А. П. Крючков. - 4-е изд., перераб. и доп. - Москва: Химия, 1969. - 557 с.: ил. - Библиогр: с. 545-547. - Предм. указ: с. 548-557. - 19-39
43. Крючков А. П. Общая технология синтетических каучуков : учеб. для ПТУ / А. П. Крючков. - Изд. 3-е, перераб. и доп. - Москва ; Ленинград: Химия, 1965. - 470 с. : ил.
44. Кирпичников П. А. Химия и технология синтетического каучука : учеб. пособие для студентов хим.-технол. специальностей вузов / П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович. - Ленинград: Химия, 1970. - 527 с: ил.
45. Лебедев, И.И. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / И.И. Лебедев - М: Химия, 1981, - 590с.(21)
46. Лабутин А. Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе жидких каучуков / А. Л. Лабутин, К. С. Монахова, Н. С. Федорова. - Москва ; Ленинград : Химия, 1966. - 207 с. : ил. - Библиогр.: с. 204-206
47. Литвин О. Б. Основы технологии синтеза каучуков : учеб. пособие / О. Б. Литвин. - Изд. 2-е, перераб. и доп. - Москва: Химия, 1964. - 648 с. : ил.
48. Нестеров В. Д. Вихревые динамические теплообменники / В. Д. Нестеров, Ю. Н. Васильев. - Москва: Недра, 1982. - 159, [2] с.: ил.
49. Отчет НИР №02850039469. Модификация цис-полиизопренового каучука СКИ-3 малеиновым ангидридом. – В сб. Рефератов НИР и ОКР, сер. 17, 1986, №36.(17)

50. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию: учеб. пособие для вузов / под ред. Ю. И. Дытнерского. - Москва: Химия, 1983. - 271, [1] с: ил.

51. Нормы пожарной безопасности: Пожарная техника. Огнетушители. Требования к эксплуатации: НПБ 166-97: дата введения 01.03.98. - Москва: ВЦОПТ, 1999. - 16 с.

52. НПБ 10105-2003 Нормы пожарной безопасности. Определение категорий наружных установок по пожарной опасности.(28)

53. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф Павлов, П.Г.Романков, А.А. Носков. – Л: Химия, 1987, - 576 с. (6)

54. ПБ 09 –540-03. Общие правила взрывобезопасности для взрывопожарных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств, – М: Госгортехнадзор России, 2003. - 108 с.(27)

55. Плановский А. Н. Процессы и аппараты химической технологии : учебник для техникумов / А. Н. Плановский, В. М. Рамм, С. З. Каган. - Изд. 5-е, стер. - Москва: Химия, 1968. - 847 с.

56. Процессы и аппараты химической технологии. Т. 15 / Гос. ком. СССР по науке и технике ; АН СССР; ВИНТИ; [гл. ред. А. И. Михайлов]; науч. ред. В. В. Кафаров. - Москва: ВИНТИ, 1987. - 160 с.: ил

57. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. пособие для вузов / А. А. Захарова [и др.]; под ред. А. А. Захаровой. - Гриф УМО. - Москва: Академия, 2006. - 522 с.: ил.

58. Процессы и аппараты химической технологии: лабораторный практикум: учеб. пособие / А. И. Ершов [и др.]; под ред. А. И. Ершова. - Минск: Университетское, 1988. - 173 с. - Библиогр: с. 164. - Прил: с. 165-172

59. Плановский А. Н. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. для техникумов / А. Н. Плановский, В. М. Рамм, С. З. Каган. - Изд. 4-е, стер. - Москва: Химия, 1967. - 847 с.: ил.

60. Процессы и аппараты химической технологии. Т. 16 / Гос. ком. СССР по науке и технике; АН СССР; ВИНТИ; [гл. ред. А. И. Михайлов]; науч. ред. В. В. Кафаров. - Москва : ВИНТИ, 1988. - 182 с: ил.
61. Процессы и аппараты химической технологии. Т. 10 / Гос. ком. СССР по науке и технике; АН СССР; ВИНТИ; [гл. ред. А. И. Михайлов]; науч. ред. В. В. Кафаров. - Москва: ВИНТИ, 1982. - 170 с: ил.
62. Рейхсфельд, В.О. Реакционная аппаратура и машины заводов основного органического синтеза и синтетического каучука / В.О. Рейхсфельд, В.С. Шеин, В.И. Ермаков. – Л: Химия, 1985. - 264 с. (1)
63. Робертс, А. Натуральный каучук / А. Робертса – М: Мир, 1990, – 665с.(18)
64. РД 26 –15 –88.(ОСТ 26 –01 –396 –78). Нормы и методы расчета на прочность и герметичность фланцевых соединений.(23)
65. РД 26 –14 –88. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. Элементы теплообменных аппаратов.(24)
66. Розловский А. И. Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами / А. И. Розловский. - Москва : Химия, 1972. - 364, [1] с. : ил.
67. Рейхсфельд В. О. Оборудование производств основного органического синтеза и синтетических каучуков / В. О. Рейхсфельд, Л. Н. Еркова. - Москва; Ленинград : Химия, 1965. - 623, [1] с: ил.
68. Резниковский М. М. Механические испытания каучука и резины / М. М. Резниковский, А. И. Лукомская. - Изд. 2-е, перераб. и доп. - Москва: Химия, 1968. - 499 с.
69. Рейхсфельд В. О. Реакционная аппаратура и машины заводов основного органического синтеза и синтетического каучука: учеб. пособие для вузов / В. О. Рейхсфельд, В. С. Шеин, В. И. Ермаков; под общ. ред. В. О. Рейхсфельда. - Ленинград: Химия, 1975. - 390, [1] с.: ил.
70. Сагань И. И. Борьба с накипеобразованием в теплообменниках / И. И. Сагань, Ю. С. Разладин. - Киев : Техніка, 1986. - 134 с. : ил.

71. Справочник химика, I том, Л.: Химия, 1966, - 1070 с.(12)
72. Смирнов, В.П. - Свойства синтетического цис-1,4-полиизопрена, содержащего в полимерной цепи гидроксильные группы / В.П. Смирнов // Каучук и резина - 1975. - №9, - С. 5-7.(16)
73. Скотт Д. Р. Физические испытания каучука и резины = Physical testing of rubbers / Д. Р. Скотт; пер. с англ. Г. И. Бродского [и др.] ; под ред. М. М. Резниковского, Л. С. Присса. - Москва : Химия, 1968. - 315 с.
74. ТУ 3612-024-00220302-02 Аппараты теплообменные кожухотрубчатые с неподвижными трубными решетками и кожухотрубчатые с температурным компенсатором на кожухе. (8)
75. Технологический регламент «Производство изопренового каучука в цехах ИП-5, ИП-6» (ООО «Тольяттикаучук»). (9)
76. Takamatsu, H. - Пат. 4446281 (США). Modified cis-1,4-polyisopren rubber, a process for manufacchering the same and a composition containing the same/ H. Takamatsu, S. Minatono // РЖХим. – 1985. – Т. 4. – № I. - 2П.(13)
77. Тукжиков, О.И. Модификация цис-1,4-полиизопрена нитритом натрия в кислой среде / О.И. Тукжиков // В сб. Химия и технология элементарорганических мономеров и полмерных материалов - Волгоград, 1994. – С.75-81.(19)
78. Титорский, И.А. Химическая модификация эластомеров / И.А. Титорский, Е.Э. Потапов, А.Г. Шварц. – М.: 1993.- 304с.(20)
79. Физико-химические методы анализа и исследования продуктов производства синтетического каучука / ВНИИСК им. С. В. Лебедева ; под ред. И. Я. Поддубного. - Ленинград : Госхимиздат, 1961. - 153 с.
80. Химия и технология синтетического каучука: учеб. пособие для вузов / Л. А. Аверко-Антонович [и др.]. - Гриф МО. - Москва: КолосС, 2008. - 357 с: ил. - Библиогр: с. 356-357. - ISBN 978-5-98109-063-9: 350-00