

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.02 «Энерго- ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии
и биотехнологии»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Разработка технологии получения каталитического комплекса на основе версатата
неодима для полимеризации изопрена

Обучающийся

Ю.В. Коцерь

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

(ученая степень, ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2022



Росдистант

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ ДИСТАНЦИОННО

Аннотация

Тема бакалаврской работы: «Разработка технологии получения каталитического комплекса на основе версатата неодима для полимеризации изопрена».

Бакалаврская работа изложена на 60 листах, включает 8 таблиц, 5 рисунков и 49 литературных источника.

Целью работы улучшение технологических показателей производства изопрена за счет использования новой каталитической системы

Актуальность данной темы обусловлена необходимостью повышения качества синтетического каучука и снижением затрат на его производство.

Бакалаврская работа состоит из введения, трех разделов, заключения, списка используемых источников.

Во введении обосновывая актуальность выбранной темы, сформулирована цель и задачи представленной работы.

Первый раздел посвящен изучению существующих каталитических комплексов, используемых для полимеризации изопрена. Освещено влияние их состава на свойства конечного продукта. Выявлен наиболее перспективный вид комплекса.

Второй раздел посвящена обоснованию выбора рецептуры комплекса и разработке технологической схемы для его получения, выбран основной тип основного аппарата процесса и обоснована его конструкция

В третьем разделе проведены расчеты основных размеров аппарата. Выбран тип и конструкция теплообменного устройства. Определена тепловая мощность рубашки. Рассчитана требуемая потребляемая мощность перемешивающего устройства.

Заключение содержит основные выводы и результаты работы.

Содержание

Введение.....	4
1 Анализ технологии синтеза изопренового каучука.....	5
1.1 Свойства синтетического полиизопрена	5
1.2 Каталитические комплексы на основе соединений титана	7
1.3 Каталитические комплексы на основе соединений лантаноидов.....	9
1.4 Полицентровость каталитических систем.....	12
1.5 Анализ технологии полимеризации изопрена и влияния на нее каталитических систем	16
1.6 Эффект внедрения неодимсодержащих катализаторов на технологические показатели процесса полимеризации изопрена	30
2 Технология получения неодимсодержащего каталитического комплекса	33
2.1 Обоснование выбора состава каталитического комплекса и параметров технологического режима его получения	33
2.2 Описание технологической схемы.....	35
3. Расчетная часть.....	41
3.1 Материальный баланс реактора	41
3.2 Тепловой баланс реактора.....	42
3.3 Конструктивный расчет реактора	45
Заключение	55
Список используемых источников.....	56

Введение

Синтетический изопреновый каучук, выпускаемый химической промышленностью, является аналогом натурального. Он состоит, по большей части из звеньев 1,4-цис-изопрена. Доля этих звеньев определяет приближение свойств синтетического каучука к свойствам натурального, полностью состоящего из этих звеньев. Стремление приблизить свойства и состав синтетического полиизопренового каучука к свойствам натурального вынуждает научное сообщество создавать каталитические системы, позволяющие провести процесс полимеризации с наиболее выраженной стереоспецифичностью и производительностью

Выбор каталитической системы во многом предопределяет свойства каучука. Сейчас в промышленности наиболее распространены катализаторы Циглера-Натта на основе хлорида титана с триизобутилалюминием. Внедрение новых каталитических систем позволяет снизить расходные статьи производства синтетического изопренового каучука и позволяет повысить его качество (понижить количественное содержание гель-фракции, повысить долю цис-1,4 звеньев), снизить воздействие производственного процесса на окружающую среду.

Цель работы: улучшение технологических показателей производства изопрена за счет использования новой каталитической системы

Задачи:

- проанализировать влияние каталитического комплекса на процесс полимеризации изопрена;
- определить оптимальный состав каталитического комплекса, максимально учитывая возможность реализации процесса на существующем производстве;
- определить условия необходимые для реализации процесса синтеза каталитической системы;
- рассчитать основные параметры технологического оборудования.

1 Анализ технологии синтеза изопренового каучука

1.1 Свойства синтетического полиизопрена

«Работы по разработке и созданию промышленного синтеза каучука имеют большую историю и начались еще в середине XIX века. Благодаря исследованиям таких ученых, как английский физик М. Фарадей, химик Г. Вильямс смогли установить состав натурального каучука. В ходе изучения состава они обнаружили, что его основной компонент – углеводород, который позднее был назван изопреном. Позднее появились работы по полимеризации изопрена. Исследования в этом направлении активно проводились французским химиком Гюставом Бушарда и английским химиком Уильямом Тилденом. Ближе к концу XIX века было выдвинуто предположение о возможности к проведению полимеризации изопропенила. Впоследствии это найдет подтверждение в работах исследователей И.Л. Кондакова, Н.Н. Мариуцы и Д. Кутерье.

В начале XX века отечественный ученый-химик С.В. Лебедев доказал, что способностью к процессам полимеризации обладает бутадиен-1,3 (дивинил). Он внимательно изучил более десятка реакций полимеризации с участием различных углеводородов. Впоследствии он обобщит все найденные особенности процессов в своей монографии.

Первое производство синтетического каучука в качестве исходного углеводорода применяло бутадиен-1,3, для получения которого использовались нефтепродукты и этиловый спирт. Однако уже вскоре по инициативе С.В. Лебедева началось строительство промышленных заводов, ориентированных на производство отечественного синтетического каучука. Мощности заводов доходили до 10 тысяч тонн производимой продукции» [16].

Разработкой процесса синтеза изопрена занималась группа ученых под руководством Фаворского Е.А. Ей принадлежит авторство способов синтеза с использованием в качестве сырья ацетилена и ацетона. В начале сороковых

годов была получена первая партия синтетического изопрена на опытной установке.

«Большое вклад в развитие отечественного производства синтетического каучука внес советский химик-органик Алексей Андреевич Коротков, который к середине XX века смог возобновить работы по синтезу каучука на основе изопрена. В качестве исходного сырья применялись литий и литийорганические соединения. Уже в 1950 году он смог получить каучук промышленной марки СКИ-1, по своим свойствам очень близкий к натуральному. Впоследствии А.А. Коротковым будет высказана идея о том, что для ведения данного процесса характерен ионно-координационный механизм.

Поскольку для натурального каучука характерно только 1,4-цис соединения, то были попытки установить связь между структурой полимера и техническими свойствами вулканизаторов. С этой целью было синтезировано более двухсот образцов продукта, полученных при полимеризации изопрена рядом щелочных металлов. Результаты наблюдений показали, что для образцов полимеров, содержание цис-1,4 соединений которых достигает 93-95%, прочность не уступает вулканизатам натурального каучука (при 20 °С).

Вплоть до середины 50-х годов активное производство полиизопрена в промышленных масштабах проводилось с использованием металлического лития или литийорганического соединения (марки СКИ-1, СКИ-2). Но настоящий прорыв в промышленном производстве синтетического каучука произошел с открытием в середине 50-х годов комплексных (смешанных) катализаторов, состоящих из триэтилалюминия и галогенидов титана. В настоящее время они известны под термином катализаторы Циглера-Натта, прозванные так в честь первооткрывателей К. Циглера и Дж. Натта» [7].

Циглер до открытия этих каталитических систем долгое время изучал свойства литийорганических соединений и на их основе сделал выводы об активности металлоорганических соединений в каталитических процессах. К середине 20 века Карлом Циглером были исследованы реакции этилена с

различными металлалкилами, в том числе и с алюминийалкилами. Был разработан процесс синтеза высших олефинов из этилена, с использованием гидрида алюминия, что явилось предпосылкой для дальнейших исследований свойств алюминийорганических соединений.

«Впоследствии Карл Циглер долгое время экспериментировал с этиленом и пытался получить полиэтилен с высокой молекулярной массой. Но вследствие присутствия некой конкурирующей реакции это сделать долгое время не удавалось. Данная проблема была случайно решена в 1952 году – он обнаружил присутствие загрязнителя (следы солей никеля). Продолжив активное изучение процесса в этом направлении, ученый обнаружил, что соли хрома, циркония, а особенно титана проводили к сильному ускорению реакции «роста». В 1953- 1954гг. были изучены разнообразные переходные металлы и ученому удалось получить полиэтилен с высокой молекулярной массой ($M > 30000$). Проведенные впоследствии исследования показали, что наиболее эффективными катализаторами являются комплексы на основе хлорида титана» [7].

1.2 Каталитические комплексы на основе соединений титана

Исследования, приведшие к открытию каталитических свойств металлалкилов, известных как катализаторы Циглера-Натта, были настоящим прорывом в технологии получения синтетических каучуков. Первые промышленные образцы, полученные с помощью систем на основе соединений лития, содержали в своем составе свыше 90% 1,4-цис-звеньев. «Полиизопрен, получаемый на катализаторах Циглера-Натта, характеризуется более высоким содержанием 1,4-цис-звеньев, значение которого достигает 98%. Исследования показали, что применение литийорганических катализаторов позволяет получить полиизопрен с высокой линейностью макромолекул. Кроме того, получаемый продукт имеет узкое молекулярно-массовое распределение (ММР), а его молекулярная масса имеет значение

характерное для натурального каучука. Применение титансодержащей каталитической системы приводит к уменьшению средней молекулярной массы и более широкому ММР.

В одной из работ было показано, что каталитические системы на основе соединений титана могут проявлять различную активность и стереоспецифичность. Состав полиизопрена определяется лигандным окружением у атома титана. Кроме того, большую роль оказывает природа соединения переходного металла и компонентный состав применяемой каталитической системы. Причем высокое содержание 1,4-цис-звеньев полиизопрена (от 85% до 99%) может обнаруживаться в полимере, синтезированном в присутствии каталитических систем на основе различных галогенидов титана в комплексе с алюминийорганическими соединениями» [16].

Причем различные соединения влияют на состав получаемого полиизопрена по-разному. Так, трихлорид в комплексе с триалюминийалкилом позволяет получить изопреновый каучук с содержанием 9% 3,4-транс- и 91% 1,4-цис-звеньев. Несколько меньшее содержание 1,4-цис-звеньев (85%) демонстрирует полиизопрен, полученный с помощью катализатора содержащего иодид титана и триалюминийалкил. Использование прочих вариантов дает худшие результаты.

«Среди последних работ стоит также отметить исследования по полимеризации диенов в присутствии нанесенных титан-магниевого катализаторов. Несмотря на крайне низкую скорость полимеризации, получаемый продукт характеризуется высоким содержанием 1,4-транс – звеньев (до 94%). То есть можно получить синтетический аналог природной гуттаперчи.

Наиболее высокое содержание цис-1,4-звеньев (до 98%) получается при использовании катализатора содержащего хлорид титана(IV) в комбинации с триалкилалюминием, К ключевым особенностям данного типа катализатора можно отнести возможность получения продукта с высокими значениями

молекулярных масс. Получаемое при этом молекулярно-массовое распределение полиизопрена не укладывается в рамках модельного распределения Флори, характеризуясь значением индекса полидисперсности от 3 до 6. В дальнейших исследованиях авторы связывают данный факт с возможным функционированием нескольких типов активных центров, т.е. кинетической неоднородностью титанового катализатора» [10].

1.3 Каталитические комплексы на основе соединений лантаноидов

Лантанойдосновные комплексы кардинально отличаются от титаносодержащих возможностью проявлять каталитические свойства в 1-4-цис-регулирующих процессах так и в 1,4 транс-регулирующих.

«Первые сообщения о полимеризации диенов под влиянием каталитических систем, содержащих лантаноиды, появились в шестидесятых – семидесятых годах прошлого века. В 1969 году М.С. Трокмортон был опубликовано сообщение о получении цис-1,4 полибутадиена под влиянием катализаторов на основе октаноата церия. М.С. Трокмортон дал развернутое описание полимеризации бутадиена с катализаторами, содержащими октаноат церия. Он высказал предположение о аллильной природе активных центров лантаноидных катализаторов. Позднее наличие делокализованных аллильных связей с металлом было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Во ВНИИСК были получены первые опытные образцы цериевого полиизопрена, и изучены их свойства в 1974 году» [3].

Исследования природы лантаноидных каталитических систем в процессах полимеризации изопрена и бутадиена позволяют сделать вывод о схожести их механизмов. На активность комплексов оказывают одинаковое влияние вид алюминийорганической составляющей и лигандов лантаноидов

«Используемые в промышленном синтезе каталитические системы, которые осуществляют цис-1,4 полимеризацию изопрена (также, как и бутадиена) на основе лантаноидов в зависимости от их состава и

стереоселективности, можно разделить на следующие основные группы:

- двухкомпонентные каталитические системы, в которых исходное соединение лантаноида Ln представлено его галогенидом или комплексным соединением галогенида. В качестве органического лиганда практическое применение нашли эфиры ортофосфорной кислоты, сульфоксиды, спирты, циклические эфиры и азотсодержащие соединения;

- трёхкомпонентные каталитические системы, исходная лантаноидная компонента которой не содержит галоген и является карбоксилатным (нафтенаты, октаноаты, стеараты), алкилфосфатным, алкоголятным, хелатным соединением, обладающим достаточной растворимостью в углеводородах. Применяются соли ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты, с их использованием реализованы некоторые промышленные производства изопренового каучука в Китае. В состав этих катализаторов входит хлорирующий агент, в качестве которого применяются алкилалюминийхлориды. Для каталитических систем данной группы характерна та же стереоспецифичность, что и для катализаторов на основе галогенидов лантаноидов. В промышленном производстве «неодимового» полибутадиена в России используется соль неodeкановой кислоты;

- двухкомпонентные каталитические системы, лантаноидный компонент которых является соединением со смешанными заместителями, один из которых является галогеном» [5], [17].

Данные по составу получаемого полиизопрена для различных каталитических систем приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Микроструктура полиизопрена, полученного на лантаноидсодержащих каталитических системах

Лантаноид	Содержание звеньев в полиизопрене, %			
	1,4-цис	3,4	1,4-цис	3,4
	(LnCl ₃ -C ₂ H ₅ OH)- Al(и-C ₄ H ₉) ₃		Нафтенат Ln-Al ₂ (C ₂ H ₅) ₃ Cl ₃ - Al(и-C ₄ H ₉) ₃	
La	94,1	5,9	94,2	5,8
Ce	94,8	5,2	93,6	6,7
Pr	94,9	5,1	93,9	6,1
Nd	94,7	5,1	95,0	5,0
Sm	96,7	3,3	94,6	5,4
Gd	96,8	3,2	96,0	4,0
Tb	97,2	2,8	95,2	4,8
Dy	97,2	2,8	95,2	4,8
Ho	97,4	2,6	95,5	4,5
Er	97,4	2,6	94,7	5,3
Tm	97,6	2,4	-	-
Yb	98,0	2,0	-	-

«Кроме того, выделяется особая группа, к которой относят лантаноидсодержащие каталитические системы, которые приводят к образованию полимеров с низким содержанием или вообще полным отсутствием 1,4-цис- звеньев. Такой способностью обладают системы как трибензоилат, триизопропилат или трикарбоксилат неодима, которые в сочетании с алюминийтриакклилами приводят к получению полидиенов с высоким содержанием 1,4-транс-структур» [12].

Каталитические системы на основе хлорида неодима проявляют высокую каталитическую активность и стереоспецифичность в процессах синтеза 1,4-цис-полиизопрена. Для них также характерна возможность регулирования молекулярных параметров продукта и относительная простота процесса получения. Свойства получаем при помощи таких систем продуктов

наиболее близки к свойствам натуральных каучуков.

«Промышленное производство *цис*-1,4 полиизопрена в присутствии катализаторов на основе сольватированного изопропанолом хлорида неодима освоено на предприятии ОАО «Синтез-Каучук», расположенного в г. Стерлитамак. В настоящее время в акционерном обществе «Синтез-Каучук» поставлен на промышленное производство неодимовый полиизопрен под торговыми марками СКИ-5, зарекомендовавший себя в шинной и резинотехнической промышленности, и СКИ-5ПМ, применяется при изготовлении резиновых изделий для пищевой промышленности и медицины.

Тем не менее, поиск новых технологий промышленного производства изопренового каучука, обладающего улучшенными свойствами и гибко регулируемыми характеристиками, продолжается и сегодня. Одной из последних тенденций промышленного производства можно отметить разработку перспективной высокоэффективной каталитической системы на основе гадолиния с целью получения *цис*-полиизопрена.

Установлено, что изопреновый каучук, синтезируемый с использованием каталитической системы на основе гадолиния, обладает лучшей микроструктурой и физико-механическими свойствами, чем каучук, получаемый с применением соединений неодима. Такой каучук выгодно отличается микроструктурой, повышенной когезионной прочностью резиновых смесей и лучшими прочностными свойствами вулканизатов» [21].

1.4 Полицентровость каталитических систем

Раскрытие природы активных центров каталитических систем процессов полимеризации изопреновых каучуков является сложной технической задачей. Первые попытки исследования столкнулись с проблемами не стыковки экспериментальных и расчетных данных. Вместе с тем выявление типов активных центров позволяет получить каталитические системы с специфичными свойствами.

«В связи с этим, первые предположения о наличии нескольких типов активных центров начали высказываться еще с середины 80-х гг. прошлого столетия. Так, в одной из ранних работ высказывались предположения о существовании нескольких типов активных центров (для транс- и цис-стереорегулирования) для π -аллильных комплексов никеля. В одной из работ авторы четко указывают на то, что моделирование широкого экспериментального молекулярно-массового распределения возможно только при закладывании в модель двух и более типов активных центров. Стоит также отметить исследование зарубежных авторов, в которой моделировался процесс полимеризации бутадиена на кобальтовом катализаторе, для которого учитывалось наличие двух типов активных центров с различной реакционной способностью.

Рассмотрим причины возникновения полицентровости каталитических систем. Одним из первых факторов, определяющим стереоспецифичность активных центров, является дефекты, возникающие на кристаллической решетке.

Полицентровость, присущая гетерогенным каталитическим системам, вполне логично объясняется характером отсутствия эквипотенциальности на любой ее твердой поверхности. Для процессов гетерогенных полимеризаций характерен ионно-координационный механизм протекания реакций, то есть в них полимерная цепь связана с атомом переходного металла, который в свою очередь расположен на поверхности данного катализатора. В этом случае рост цепи возможен путем внедрения молекул мономера между этим атомом и растущей цепью. В связи с этим, возникающая полицентровость объясняется наличием дефектов кристаллической решетки, а также характерных для катализатора различных шероховатостей на поверхности» [18].

Дисперсность катализатора, форма входящих в комплекс частиц, их природа оказывают влияние на распределение частиц в каталитической системе. Что в свою очередь сказывается на активности и стереоспецифичности системы.

«В подтверждение этому рост активности катализатора отмечается при увеличении удельной поверхности путем его измельчения. Кроме того, в работе [26] авторы установили взаимосвязь между содержанием катализатора, площадью его поверхности, его активностью и концентрацией активных центров.

Второй фактор, определяющий стереоспецифичность активных центров – природа переходного металла и его валентное состояние. В ряде работ была продемонстрирована возможность существования в составе каталитической системы соединений переходных металлов, которые отвечают различным степеням окисления. В результате этого каталитические центры, в состав которых входят соединения металлов различной степени окисления, способны проявлять различную стереоспецифичность действия.

При этом даже природа алюминийорганического соединения, присутствующего в составе каталитического комплекса, будет влиять не только на характер значения константы скорости реакции передачи цепи, но и на константы роста цепи. Ряд работ напрямую указывают о том, что алюминийорганическое соединение помимо выполнения роли алкилирующего агента и передатчика цепи способно участвовать в образовании активных центров. Это свидетельствует о том, что все они возникают вследствие существования различных типов активных центров, которые формируются в результате лигандного обмена у центрального атома лантанида.

Если рассматривать полидиены, которые синтезированы с применением некоторых каталитических систем Циглера-Натта, то во всех случаях отмечается широкое молекулярно-массовое распределение, что объясняется наличием нескольких активных центров.

Большая часть промышленно значимого синтетического полиизопрена получается с применением каталитических систем на основе титана. В ряде работ были проведены квантово-химические расчеты и было показано, что для каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ может быть образовано до шести

типов активных центров» [12], [22]. На рисунке 1 показаны описанные и возможные вариации на структуры титансодержащих каталитических комплексов.

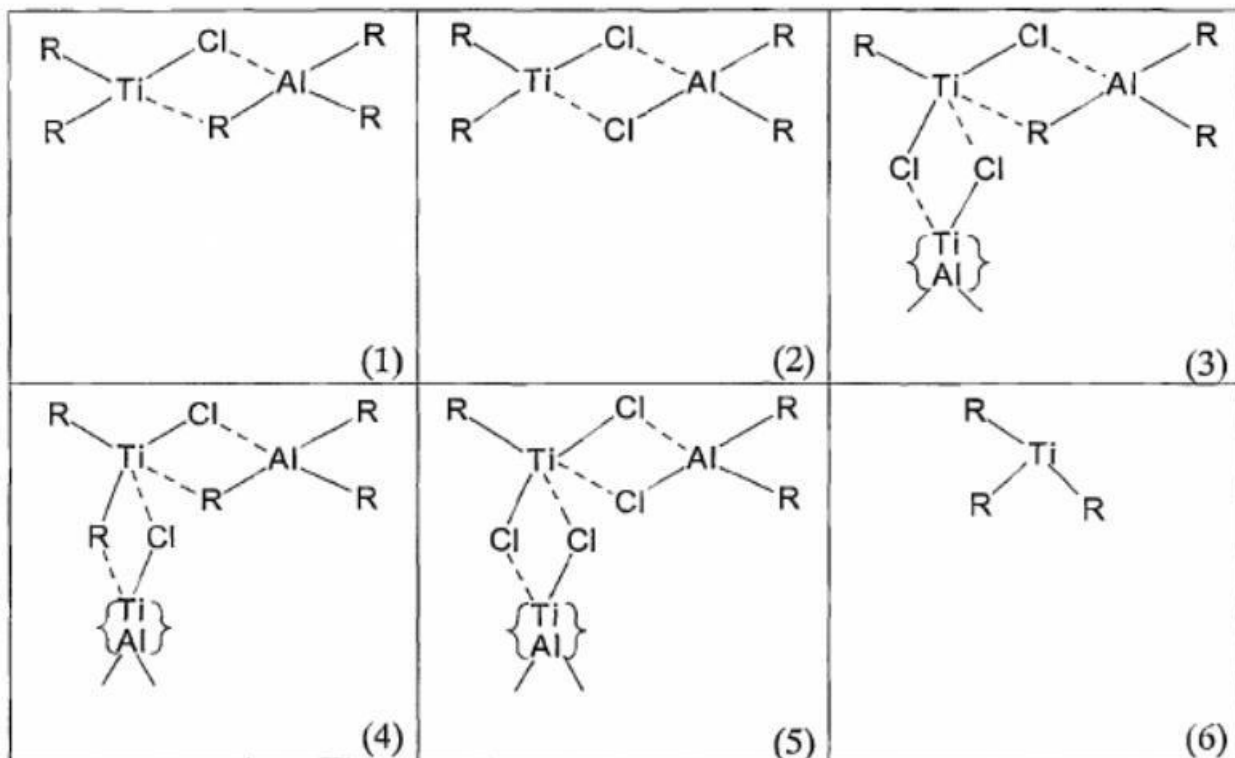


Рисунок 1 – Предполагаемые структуры каталитического комплекса на основе хлорида титана

«При исследовании полимеризационных процессов, протекающих с образованием нескольких активных центров важно понимать, что активные центры различных типов имеют разное химическое строение и обладают различными термодинамическими параметрами процесса и, как следствие, отличаются кинетическими параметрами, характеризующими скорость роста полимерной цепи и ее переноса.

Сложность исследования объясняется еще и тем, что в ходе процесса возможен переход одного типа активного центра в другой вследствие перестройки его структуры, иначе изменением содержания алюминийорганической составляющей их структуры.

Таким образом, кинетическая неоднородность каталитических систем

сказывается на характеристиках получаемого полимера. Как следствие, мы получаем полимерный продукт с более широким молекулярно-массовым распределением и высоким значением полидисперсности. Оценивать влияние, оказываемое каждым типом активных центров, помогают средства математического моделирования, методы которого позволяют ответить на вопрос о значимости каждого типа активного центра, и устранить неопределенности значений кинетических параметров, характерных для каждого типа активных центров.

Однако не следует исключать и способы модификации каталитических систем, например, в турбулентных потоках, которые позволяют привести системы к моноцентровым» [7], [21].

1.5 Анализ технологии полимеризации изопрена и влияния на нее каталитических систем

К настоящему времени промышленностью освоены несколько каталитических систем используемых для процесса получения изопренового каучука.

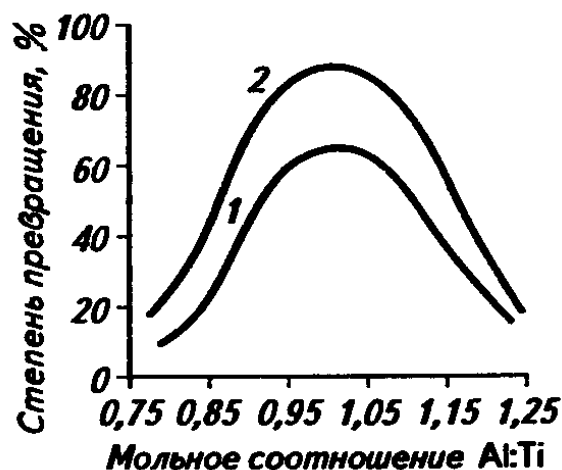
Технологическая цепочка синтеза полиизопренового каучука состоит из следующих последовательных стадий:

- очистка и осушка растворителя;
- синтез каталитической системы;
- непосредственно получение полиизопрена;
- дезактивация катализатора;
- очистка полимера от остаточного мономера, димеров и прочих примесей;
- осушка и упаковка продукта;
- вовлечение в технологический процесс непрореагировавшего сырья, утилизация отходов и очистка сточных вод.

Отечественной промышленностью для полимеризации изопрена в «каучук» широкомасштабно применяется каталитический комплекс, состоящий из хлорида титана и алюминийорганического соединения.

Из алюминийорганических соединений наиболее эффективны триизобутил-, трифенилалюминий. Для промышленных систем чаще всего используют триизобумлалюминий (ТИБА), позволяющий проводить процесс с высокой воспроизводимостью. Поскольку органические соединения алюминия чрезвычайно пирофорны, их опасно транспортировать на значительные расстояния. Поэтому ТИБА обычно синтезируют непосредственно на заводе-производителе СКИ-3, причем используют его в виде раствора 20%-й концентрации. Интерес представляют также менее опасные в работе высшие гомологи алюминийалкилов. Такие каталитические системы обладают достаточно высокой стереоселективностью и менее чувствительны к различным примесям.

Оптимальным мольным соотношением компонентов каталитического комплекса является 1:1, поскольку при этом достигается максимальная степень превращения (рисунок 2), а циклические структуры и олигомеры практически не образуются. При избытке триизобутилалюминия происходит более глубокое восстановление TiCl(IV) до TiCl(II) и даже до элементного Ti , что приводит к снижению скорости полимеризации и образованию низкомолекулярных продуктов. При избытке тетрахлорида титана образуются алкилалюминийдихлориды, вызывающие резкое снижение содержания 1,4-цис-звеньев в полимере и вторичные реакции в полимерных цепях (циклизацию, изомеризацию, сшивание). В результате получаются жесткие, малоэластичные продукты.



1 -30 минут полимеризации, 2 -60 минут полимеризации

Рисунок 2 – Влияние состава катализатора на степень превращения изопрена

При смешении компонентов катализатора в углеводородной среде при температуре $-(80+70)^\circ\text{C}$ образуются растворимые, окрашенные в красный цвет комплексы I и Ia, находящиеся в равновесии, в которых титан четырехвалентен. При последующем повышении температуры до $-(55+45)^\circ\text{C}$ происходит снижение степени окисления титана с Ti(IV) до Ti(III), сопровождающееся выпадением осадка (комплекс II) и выделением продуктов диспропорционирования алкил — изобутана и изобутена, причем второго всегда образуется несколько меньше расчетного количества вследствие частичной полимеризации. Комплекс II находится в равновесии с каталитической активной формой IIa.

Можно предположить следующую схему взаимодействия TiCl_4 и $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ в растворе:

Основу кристаллической решетки образовавшегося катализатора составляет трихлорид титана, а диизобутилалюминийхлорид распределен между раствором и осадком, с поверхностью которого он связан в виде комплексов II и IIa.

Координация молекул ненасыщенного мономера вблизи переходного металла возможна, если атом металла обладает электроноакцепторными свойствами. Поэтому одна из функций ТИБА - алкилирование титана при

одновременном удалении от него электроноакцепторных атомов. Другой функцией ТИБА является стабилизация связи $Ti-C$, по которой идет процесс роста цепи при полимеризации изопрена по анионному механизму, так как в чистом виде алкильные производные переходных металлов чрезвычайно неустойчивы.

В соответствии с теоретическими представлениями об анионной полимеризации, с увеличением концентрации катализатора заметно возрастает скорость образования полимера, но уменьшается его молекулярная масса. В процессе приготовления катализатора немаловажным оказывается порядок смешения его компонентов. Если алюминийорганическое соединение вводится в раствор тетрахлорида титана, то часть $TiCl_4$ остается непревращенной и при полимеризации наряду с анионно-координационным процессом может протекать катонная полимеризация. Кроме того, под действием тетрахлорида титана могут протекать реакции цис-транс-изомеризации и циклизации в уже образовавшуюся макромолекулах. Обратный порядок введения компонентов приводит к чрезмерному восстановлению части титана и снижению активности катализатора. Поэтому наиболее эффективно работающий катализатор образуется при одновременной дозировке его компонентов.

В качестве растворителя при приготовлении каталитического комплекса используют толуол или другие ароматические углеводороды, в которых хорошо растворяется ТИБА. Это способствует образованию более однородного и мелкодисперсного каталитического комплекса, что не только повышает его активность, но и способствует уменьшению содержания геля в получаемом каучуке:

При получении каталитического комплекса все операции осуществляют в атмосфере азота, тщательно осушенного и очищенного от кислорода (содержание влаги не должно превышать 0,001 % (мас.), а кислорода — 0,01 % (мас.)). Для отвода тепла, выделяющегося при реакции получения каталитического комплекса (252 кДж/моль), используют предварительное

охлаждение применяемых растворов компонентов, а также охлаждение реактора через рубашку. для более эффективного теплообмена и формирования мелкодисперсного катализатора реакцию проводят при интенсивном перемешивании с помощью мешалки и циркуляционного насоса. Наиболее эффективно применение мешалок якорного типа. При понижении температуры синтеза возрастет активность каталитического комплекса. Например, изменение температуры синтеза от 30 до —40 °C позволяет ускорить полимеризацию в 2 раза и одновременно снизить дозировку катализатора. При еще более низкой температуре приготовления каталитического комплекса (—70 °C) кроме снижения дозы катализатора и ускорения процесса полимеризации существенно уменьшается содержание геля в каучуке.

С целью снижения общего количества толуола в системе полимеризации производят частичную замену толуола на изопентан, при этом титановый компонент каталитического комплекса растворяют в изопентане, а триизобутилалюминий — в толуоле.

Повышению активности катализатора способствует введение в его состав электронодонорных модифицирующих добавок, например, аминов, эфиров, фенолов, тиоэфиров. Наиболее широко используют в качестве модификатора дифениловый эфир (дифенилоксид). Или его смесь с бифенилом (71:29), известную под названием дифил или Dowtherm.

Известно также об использовании двух и более модифицирующих добавок, например электронодонорного и π -донорного типов (ненасыщенные соединения). Таким образом, наиболее активные каталитические системы являются трех- или даже четырехкомпонентными. Поскольку такие катализаторы более активны, их дозировки могут быть значительно меньшими, чем для двухкомпонентных систем» [11], [15].

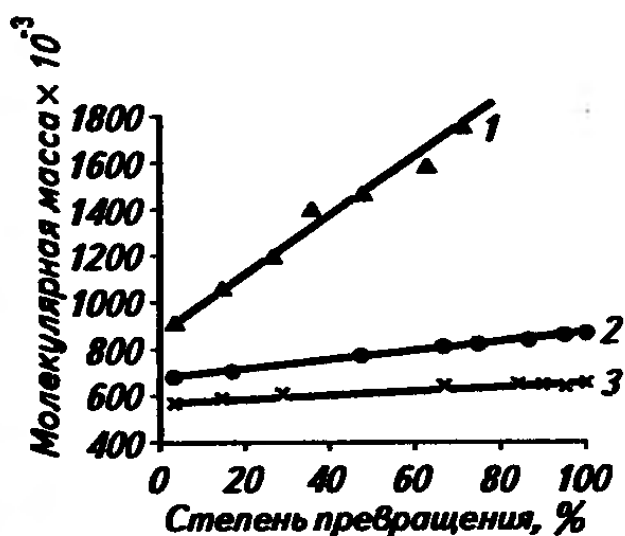
Влияние модификатора на свойства каталитического комплекса связано со следующими явлениями:

-электрононор разрушает димеры ТИБА, которые в свою очередь не проявляют каталитической активности в составе комплекса;

-электрононор координируется с титаном образуя комплекс, таким образом катализатор активируется.

«Оптимальным соотношением компонентов в модифицированном каталитическом комплексе является следующее: триизобутилалюминий : дифенилоксид : тетрахлорид титана = 0,9 : 0,9 : 1. При таком соотношении в каучуке содержится около 3 % олигомеров и 10 % рыхлого геля. Синтез такого каучука (безгелевого) представляет значительный интерес, поскольку повышается однородность различных промышленных партий каучука по свойствам и появляется возможность формирования более совершенной вулканизационной сетки в резинах.

Получение безгелевого каучука возможно при использовании каталитических систем на основе лантаноидов. Их особенностью является необходимость увеличения соотношения AlR_3 : переходный металл, поскольку при этом возрастает скорость полимеризации. Однако это приводит к снижению молекулярной массы полиизопрена (рисунок 3), так как триалкилалюминий является активным переносчиком цепи и поэтому оказывает регулирующее действие.



1-соотношение Al:La 17,5, 2 - соотношение Al:La 30, 3- соотношение Al:La 50

Рисунок 3 – Зависимость молекулярной массы от степени превращения

Полиизопрены, образующиеся на таких катализаторах, содержат до 98 % звеньев 1,4-цис-, и практически все макромолекулы построены по типу «голова к хвосту». Содержание 3,4-звеньев зависит от природы лантаноида и симбатно изменяется с температурой полимеризации (рисунок 4).

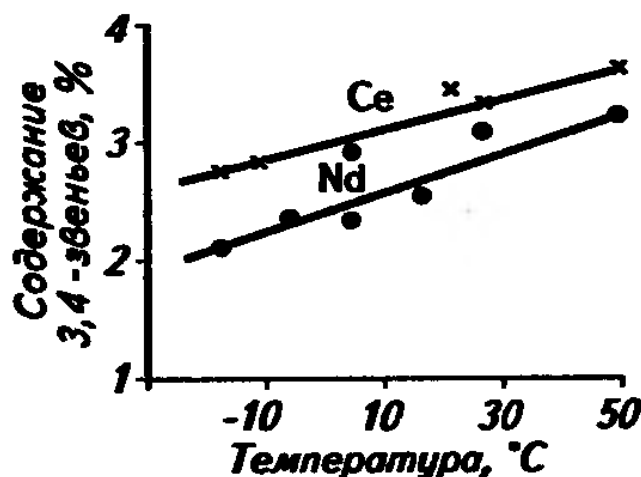


Рисунок 4 – Зависимость микроструктуры изопренового каучука от температуры при содержании различных лантаноидов в каталитических системах

Получение катализатора в промышленности — это самостоятельная производственная операции. Если реакцию образования каталитического комплекса проводят непосредственно в полимеризаторе, полимеризация протекает с меньшей скоростью. Кроме того, получаемый при этом каучук содержит олигомеры и гель» [5], [13], [44].

Полученный комплекс, для достижения высокой активности, необходимо выдержать не более суток. Этот период называется «созреванием». При увеличении времени созревания падает каталитическая активность, что является нежелательным. Поэтому рекомендуется использование свежеполученного комплекса для проведения процесса.

«В составе триизобутилалюминия, получаемого при взаимодействии изобутилена с алюминием и водородом могут присутствовать следующие примеси: изобутилен, диизобутилалюминийгидрид, диизобутилалюминийхлорид, диизобутилизобутоксисалюминий и др.

Изобутилен практически не участвует в анионной полимеризации и его присутствие не влияет на свойства полимера, а суммарное содержание примесей, являющихся побочными продуктами синтеза триизобутилалюминия, не должно превышать 1% от массы ТИБА.

В отделении приготовления каталитического комплекса сначала готовят толуольные растворы дифенилоксида, ТИБА и тетрахлорида титана [концентрация растворов 11—15 % (мас.)], затем их охлаждают до температуры $-(65-75)^{\circ}\text{C}$ за счет испарения жидкого этилена в рубашке теплообменника. При смешении растворов компонентов катализатора выделяется теплота, которую отводят за счет испарения этилена в рубашке аппарата приготовления каталитического комплекса.

С целью повышения активности катализатора, катализатор нагревают и выдерживают при температуре от -55 до -45°C в течение 5—60 мин. Затем температуру вновь понижают до исходной и катализатор перекачивают в мерник для подачи на полимеризацию.

Полимеризации изопрена может проводиться в различных алифатических и ароматических углеводородах, хорошо растворяющих образующийся каучук. Скорость полимеризации в большинстве случаев симбатна скорости растворения полимера в растворителе. При недостаточно высокой скорости растворения полимер обволакивает активные центры катализатора, что приводит к замедлению полимеризации в тем большей степени, чем медленнее растворяется полимер. Из известных растворителей наилучшими являются пентан, гексан, гептан. За ними следуют изопентан, бутан, изооктан. Существенного влияния испытанных растворителей на микроструктуру полиизопрена не замечено.

Для промышленного использования наиболее удобным растворителем оказался изопентан, имеющий следующие достоинства: сравнительно невысокая вязкость полимеризата, возможность получения высокомолекулярного полимера в течение всего периода полимеризации,

низкая температура кипения (что облегчает процесс выделения каучука), относительная доступность и низкая стоимость, невысокая токсичность.

В зависимости от активности катализатора полимеризация может протекать как с небольшим индукционным периодом, так и без него. В любом случае, исходя из скорости процесса, полимеризацию можно рассматривать как двухстадийную: на первой стадии (до степени превращения 20—40 %) вязкость полимеризата еще не лимитирует скорость процесса, на второй — диффузионные ограничения играют существенную роль.

Концентрация мономера в шихте практически не влияет на микроструктуру полиизопрена, но оказывает заметное воздействие на его молекулярную массу. Скорость полимеризации существенно снижается при достижении концентрации полимера в растворе 3% (мас.) и выше. Наиболее заметно это проявляется при пониженных скоростях перемешивания, особенно если часть каталитического комплекса и мономера подают во второй полимеризатор, куда поступает полимеризат из первого аппарата.

Вязкость полимеризата зависит от концентрации каучука в растворе, его молекулярной массы и содержания геля. Заметное снижение вязкости раствора с уменьшением содержания рыхлого геля позволяет повысить концентрацию каучука в полимеризате, что делает производство безгелевых каучуков экономически более оправданной.

Примеси, присутствующие в растворителе, по характеру влияния на процесс делятся на две группы:

- вещества, реагирующие с активными центрами каталитического комплекса, но не взаимодействующие с растущими макромолекулами;
- примеси, обрывающие процесс полимеризации, но практически не реагирующие с активными центрами катализатора.

Наиболее вредное влияние на полимеризацию изопрена оказывает циклопентадиен. При его содержании в около 0,015 моль/м³ наблюдается значительный индукционный период и замедление процесса полимеризации, а при концентрации 1,5 моль/м³ происходит полная дезактивация

каталитического комплекса. Сильное влияние на процесс оказывают ацетиленовые и алленовые углеводороды, а также вода, азот-, кислород- и серосодержащие соединения. Все эти примеси по характеру действия относятся к первой группе, в их присутствии снижаются содержание 1,4-цис-звеньев и молекулярная масса полиизопрена, поэтому к изопрену-мономеру, изопентану или изопентановой фракции, используемым в качестве растворителя, предъявляются весьма высокие требования по составу» [1, 15, 25].

«Полимеризацию изопрена в изопентане осуществляют непрерывным методом в параллельно работающих батареях, каждая из которых состоит из 3—4 последовательно соединенных полимеризаторов, охлаждаемых через рубашку рассолом с температурой —15°C. Для более эффективного отвода теплоты (тепловой эффект при полимеризации изопрена составляет 1,04 МДж/кг) полимеризаторы оборудованы спирально-ленточными мешалками со скребками, интенсивно перемешивающими реакционную массу и хорошо очищающими поверхность теплообмена. Обязка полимеризаторов выполнена так, что можно исключить из работы любой аппарат, не останавливая процесс.

Для приготовления подаваемой на полимеризацию шихты свежее мономер и растворитель смешивают в рассчитанных количествах с возвратной изопентан-изопреновой фракцией, прошедшей необходимую очистку и сушку. Контроль за составом шихты осуществляют хроматографическим. Шихту охлаждают до температуры —(7-10) °C и смешивают с каталитическим комплексом, после чего подают на полимеризацию. С целью снижения тепловой нагрузки на первые аппараты возможно деление потока на два, которые перед вторым полимеризатором объединяют. Температура полимеризации в первых аппаратах составляет 55—60 °C, а в последующих может снизиться до 35—40 °C. Регулирование температуры в полимеризаторах производят увеличением или уменьшением дозирования каталитического комплекса, а также подачей рассола в рубашки

полимеризаторов. При общем времени полимеризации около 2 ч обычно достигается степень превращения изопрена 85—90 %.

Контроль за ходом процесса удобно осуществлять по эффективной вязкости полимеризата, которая возрастает с повышением количества полимера в растворе и его молекулярной массы. Меньшее влияние на вязкость оказывают ММР каучука и разветвленность его макромолекул. Регулировать молекулярную массу каучука (и, следовательно, его пластозластические свойства) можно, меняя концентрацию катализатора либо вводя в систему такие регуляторы, как водород или олефины. Дозировка водорода обычно составляет не более $\text{м}^3/\text{ч}$ на 1 т изопрена в шихте. Возможно также введение масла в количестве от 3 до 15 % масс. на различных стадиях процесса» [4].

Для предотвращения термоокислительной деструкции каучука в продукт вводят специальные добавки – противостарители. Обычно используется нафтам-2 и агидолы различных марок. Противостаряющие добавки растворимы в смеси метанольно-толуольной смеси. Таким образом существует возможность совмещения процесса дезактивации катализатора с введением описанных добавок. Но аминные противостарители могут реагировать с компонентами дезактивированного каталитического комплекса, что снижает эффект от их введения. Фенольные противостарители лишены этого недостатка, что делает их применение более предпочтительным.

«Стабилизированный полимеризат направляют на отмывку водой, осуществляемую в две ступени. На первой ступени используют смесь частично обессоленной воды и возвратной воды после дегазации. Это сокращает сброс воды на очистные сооружения и позволяет несколько повысить температуру полимеризата. В смесителе полимеризат эмульгируют в воде и полученную эмульсию направляют в нижнюю часть отмывной колонны, в верхнюю часть которой поступает частично обессоленная вода. За счет разности плотностей полимеризата и воды в колонне возникает встречное движение этих потоков. По мере подъема в верхнюю часть колонны полимеризат освобождается от остатков каталитического комплекса.

Отмытый полимеризат фильтруют и направляют на вторую стадию отмывки. В эжекторе происходит смешение полимеризата с дополнительным количеством воды, и после расслоения эмульсии окончательно отмытый от остатков катализатора полимеризат откачивают в усреднитель»[6].

После стадии отмывки, продукт требуется очистить от остаточного содержания растворителей и непрореагировавшего мономера. Для этого предназначена стадия дегазации. Чтобы предотвратить слипание полученной крошки в водно-полимерную дисперсию, поступающую в дегазатор вводят стеарат кальция и раствор щелочи.

«Вначале полимеризат подают в эжекторный смеситель, где происходит его смешение с частью циркуляционной воды и антиагломератором и образование эмульсии. Эмульсия полимеризата далее поступает в крошкообразователь, куда подают острый пар с давлением МПа с целью нагрева эмульсии полимеризата и образования крошки каучука. Другую часть циркуляционной воды вводят в трубопровод после крошкообразователя, чтобы получить пульпу с концентрацией крошки 5—8 %. Меняя соотношение этих потоков воды с учетом особенностей конструкции крошкообразователя, можно регулировать размер крошки» [11].

Процесс дегазации как правило проводят в несколько стадий, чаще в две. На эффективность процесса можно воздействовать увеличением количества стадий или времени проведения процесса в аппаратах. Также оказывает влияние расход пара.

«После первой ступени дегазации дисперсию каучука в воде, содержащую около 5 % полимера, концентрируют до содержания полимера примерно 10 % в специальных фильтрующих устройствах. Фильтр снабжен пульсационной камерой, куда подается азот под давлением (для предотвращения отложений каучука на внутренней поверхности фильтра).

Дегазаторы первой и второй ступеней имеют идентичные конструкции: высокая сепарационная верхняя часть, несколько тарельчатых сеющих с мешалками. Такая конструкция аппаратов позволяет поддерживать в системе

дегазации однородность крошки каучука по размерам и интенсифицировать дегазацию. Нижняя часть дегазатора второй ступени отделена от тарельчатой части дегазатора глухой тарелкой и представляет собой сепаратор, где за счет резкого снижения давления водной дисперсии с 0,35 до 0,12 МПа происходит практически полное удаление углеводородов.

Возможно проведение одноступенчатой дегазации. В этом случае дегазатор состоит из двух сеющих, каждая из которых снабжена мешалкой. Верхняя секция предназначена для отгонки из полимеризата основного количества легколетучих углеводородов, в нижней секции происходит полное удаление растворителя из крошки полимера. Режим работы такого дегазатора

Для поддержания необходимой температуры в барботеры обеих секций подают острый пар с давлением 0,6 МПа.

Пульпа каучука из верхней секции перетекает в нижнюю по переточной трубе. Пульпу с содержанием каучука 5—8 % масс. из нижней секции дегазатора откачивают в коллектор распределения пульпы и далее — в сборники.

При любом варианте проведения процесса каучук после дегазации должен содержать не более 0,5 % масс. изопентана.

Пары растворителя, изопрена и воды из верхней части дегазатора направляют в нижнюю часть аппарата циклонного типа, где происходит улавливание унесенной парами крошки каучука: после фильтров пары поступают на конденсацию (сюда же направляются отдувки от сборников крошки). Далее происходит расслоение конденсата. Углеводородный слой [8], содержащий растворитель, отправляется на регенерацию, а водная дисперсия полимеризата подается на следующую стадию. Смесь крошки с водой после стадии дегазации перемещается на последующие стадии выделения и сушки продукта. Эти процессы протекают в специализированном оборудовании по отработанной технологии.

«Пульпу с содержанием до 8% масс. каучука собирают в сборник, снабженные мешалками для предотвращения комкования крошки каучука.

Кроме того, в них имеются кольцевые барботеры, в которые подают пароконденсатную смесь под давлением, что способствуют лучшему перемешиванию и поддержанию температурного режима в баках-сборниках.

Из бака-сборника пульпа каучука поступает в концентратор агрегата выделения, где за счет разности плотностей воды и крошки каучука последняя всплывает. В рабочей зоне концентратора установлены две пропеллерные мешалки для периодического перемешивания и предотвращения слипания крошки каучука в верхнем слое. В верхней части концентратора установлено грабельное транспортирующее устройство, с помощью которого крошка из водного слоя с содержанием воды до 50—60 % по наклонному столу концентратора подается на шнековый наклонный транспортер.

Циркуляционная вода, освобожденная от крошки каучука, через гидрозатвор стекает в сливной карман, откуда самотеком поступает в общий трубопровод циркуляционной воды и далее — в емкости отделения дегазации. Перемещением подвижной перегородки и кармана можно регулировать высоту столба водного слоя в концентраторе, тем самым обеспечивая требуемое количество крошки, подаваемой на шнековый транспортер» [1].

Далее при помощи шнека крошка каучука перемещается в экспеллер, где из нее удаляются остатки воды. Частично обезвоженная крошка подается в экспандер для дальнейшего отжима. Выделяющиеся пары удаляются при помощи вентилятора.

«После экспандера крошка каучука поступает на виброконвейер сушильной камеры (вибросушилку), в которой поддерживается непрерывный воздухообмен. Продув камеры осуществляют горячим воздухом с температурой не выше 160 °С по ходу движения крошки каучука. Крошка каучука с содержанием остаточной влаги не более 0,6 % масс. по вибрототку сушильной камеры поступает на нижние витки спиральных виброподъемников. Температура крошки на выходе из сушильной камеры составляет 100—120°С. При движении крошки по виброподъемникам

происходит окончательная ее сушка и постепенное снижение температуры до 80°C.

С виброподъемника крошка каучука поступает на горизонтальный вибропитатель и далее — на взвешивание в бункер дозирующего устройства. При наборе заданной массы крошки в бункере дозирующего устройства крошка каучука сбрасывается в камеру прессования брикетирующего пресса.

Спрессованные брикеты каучука от нескольких одновременно работающих прессов подают на собирающий конвейер, а затем — на узел упаковки. Перед упаковкой каждый брикет проходит контрольное взвешивание.

Брикет каучука транспортером подают на пленкооберточную машину, где упаковывают в полиэтиленовую пленку. Упаковка производится автоматически с помощью верхней и нижней прихашных рам. В верхней прижимной раме имеется нагревательный элемент, который в момент пр а расплавляет полиэтиленовую пленку по периметру брикета и тем самым обеспечивает герметизацию каждого брикета.

Брикеты каучука в пленке упаковывают в мешки, зашивают и посредством толкателей и подающего транспортера отправляют на склад готовой продукции» [10].

1.6 Эффект внедрения неодимсодержащих катализаторов на технологические показатели процесса полимеризации изопрена

В настоящее время в процессе полимеризации изопреновых каучуков на ООО «Тольяттикаучук» используется титановый катализатор, имеющий ряд существенных недостатков:

- необходимость строго соблюдать соотношение компонентов;
- нестабильность при хранении;
- высокая чувствительность к каталитическим ядам (влаги, спирты, сернистые, карбонильные и ацетиленовые соединения);

- образование олигомеров, и каучуке;
- образование продуктов гидрохлорирования мономеров;
- невозможность мягко корректировки молекулярно массовых параметров полимера и процессе полимеризации.

Решение проблем возможно путём замены катализатора на основе титана на более современный, экологически чистый и экономичный неодимовый катализатор,

ООО «Тольяттикаучук» были проведены и получены положительные результаты по отработке процесса полимеризации СКИ на «неодимовом» катализаторе и получении каучука. Отработка процесса полимеризации ведётся на катализаторе с использованием этилгексилфосфата неодима фирмы «Родия» Франция. Но наиболее доступным соединением неодима является версатат.

Каталитические системы полимеризации на основе редкоземельных элементов (неодим) позволяют в процессе полимеризации исключить образование гель-фракции полимера и Олигомерных продуктов изопрена. Последнее придаст технологическому процессу экологические и экономические преимущества. Молекулярные параметры полимера легко регулируются технологическими приемами и режимом ведения процесса что позволяет получить качественный полимер. Каучук СКИ-ЗРЗ (редкоземельный) представляет собой однородным эластомер нового поколения, используемого для автомобильных шин и резино-технических изделий широкого ассортимента, по сравнению с натуральным он не требует предварительной пластикации при переработке за счет влагостойкости и пониженного содержания некаучуковых включений, а также характеризуется высокой стабильностью при хранении. Каучук СКИ-ЗРЗ на неодимовом катализаторе является каучуком общего назначения и может успешно применяться в шинной и резинотехнической промышленности, и при условии перехода на неокрашивающий антиоксидант также широко востребован в медицинской и пищевой промышленности.

Также стоит отметить экологический аспект. Внедрение в производство комплексного катализатора приведет к отказу от четыреххлористого титана, что позволит снизить остаточное содержание титана в химически загрязнённых стоках ООО «Тольяттикаучук» и сократить загрязнение реки Волга, как рыбохозяйственного объекта.

Основными преимуществами использования в процессе полимеризации изопрена неодимового катализатора по сравнению с применением традиционного катализатора на основе соединений титана являются:

- отсутствие олигомеров и геля в каучуке;
- строгая направленность действия, в результате которой продукт полимеризации характеризуется высокой стерео- и региоселективностью;
- низкая чувствительность процесса полимеризации к каталитическим ядам (в 5-10 раз меньше по сравнению с процессом с использованием катализатора на основе соединений титана);
- возможность синтезировать юли изопрен с регулируемыми в широком диапазоне, молекулярными параметрами
- меньшая чувствительность процесса полимеризации к микропримесям, содержащимся в мономере и растворителе;
- сниженная коррозия оборудования под воздействием соединений, входящих в состав катализатора.

Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что неодимовые каталитические системы являются более предпочтительны для использования в процессе полимеризации изопрена. От широко распространенных систем на основе хлорида титана их отличает устойчивость, расходная норма на тонну продукции, повышенные показатели качества конечного продукта. Каталитические комплексы на основе хлорида неодима образуют гетерогенную систему, на основе версатата - гомогенную. Также стоит отметить опыт промышленного производства синтетического изопренового каучука с использованием неодимсодержащих каталитических систем, в отличие от прочих лантаноидов.

2 Технология получения неодимсодержащего каталитического комплекса

2.1 Обоснование выбора состава каталитического комплекса и параметров технологического режима его получения

В настоящее время создано и апробировано в лабораторных условиях множество рецептов сложных каталитических систем, предназначенных для синтеза полиизопрена. Для разработки технологической схемы необходимо выделить оптимальную рецептуру и определить технологические требования для реализации процесса.

Общим компонентом всех систем является триизобутилалюминий. Также в большинстве рецептов фигурируют диеновые углеводороды (1,3-пентадиен, 1,3-бутадиен, изопрен) и донор галогена, в частности этилалюминийсесквихлорид. Некоторые описанные композиции в качестве модифицирующих диизобутилалюминийгидрид, многоатомные спирты (этандиол, 1,2-пропандиол, 1,2,3-пропантриол) и т.д. В качестве основы каталитического комплекса используются хлорид титана, соединения неодима и других лантаноидов. Соотношение этих компонентов для различных рецептов различно и оказывает влияние на выход полиизопрена и его состав. В качестве растворителя для организации процесса получения каталитического комплекса могут быть использованы углеводородную фракцию C₅, толуол, нефрас, промышленное трансформаторное масло и т.д.

В качестве компонентов рецептуры каталитического комплекса выберем компоненты, используемые на ООО «Тольяттикаучук» и оказывающие наибольшее влияние на показатели процесса полимеризации. В качестве основного компонента выберем версатат неодима, так как это соединение обеспечит существенное повышение показателей качества, получаемого с помощью каталитического комплекса, полиизопрена. При выборе конкретной рецептуры каталитического комплекса исходили из применяемости сырьевых

компонентов в иных технологических процессах реализованных на площадке ООО «Тольяттикаучук» или вещества синтез которых возможен на оборудовании, входящем в установку получения ТИБА и ЭАСХ.

Был выбран комплекс с мольным соотношением компонентов неодим : алкилирующий агент(триизобутилалюминий) : хлор(в виде этилалюминийсесквихлорида) : пиперилен(как диеновый углеводород) : диизобутилалюминийгидрид 1:30:2:4:1. Он обеспечивает достаточно большой выход полизопрена 555кг/грамм моль неодима, и обеспечивает содержание 1,4 цис-звеньев 98,4%. Его состав в массовом соотношении приведен в таблице.2

Таблица 2 – Рецепт каталитического комплекса на неодимовой основе

Компонент	% масс
Триизобутилалюминий(ТИБА)	45,75
Пиперилен	2,07
Версатат неодима	50,43
Этилалюминийсесквихлорид(ЭАСХ)	1,53
Диизобутилалюминийгидрид(ДИБАГ)	0,23

Процесс получения каталитического комплекса может быть реализован в емкостном, периодически действующем реакторе, оснащенном мешалкой и рубашкой. Реагенты последовательно дозируются в реакционный объем при небольшой скорости перемешивания и пониженной температуре. Температурный интервал для реализации процесса, описанный в литературе, достаточно широк от -70 до +20°C, причем большинство авторов указывают в качестве оптимального диапазон от -20 до -10°C. Примем данные значения в качестве нормативных. После смешения рекомендуется проводить выдержку не более суток при положительных температурах от 10 до 50°C. Для реализации такого температурного режима необходимо связать с рубашкой аппарата циркуляционный контур с масляным промежуточным теплоносителем. Для обеспечения теплового потока на разных температурных уровнях теплоноситель должен взаимодействовать с низкотемпературным

хладоносителем – рассолом, и с высокотемпературным – водяным паром. Гидродинамический режим смешения также оказывает влияние на распределение активных центров, что в свою очередь влияет на молекулярно-массовое распределение. Соответственно должно быть развитое турбулентное перемешивание в основном аппарате.

2.2 Описание технологической схемы

Технологическая схема приготовления каталитического комплекса приведена на рисунке 5

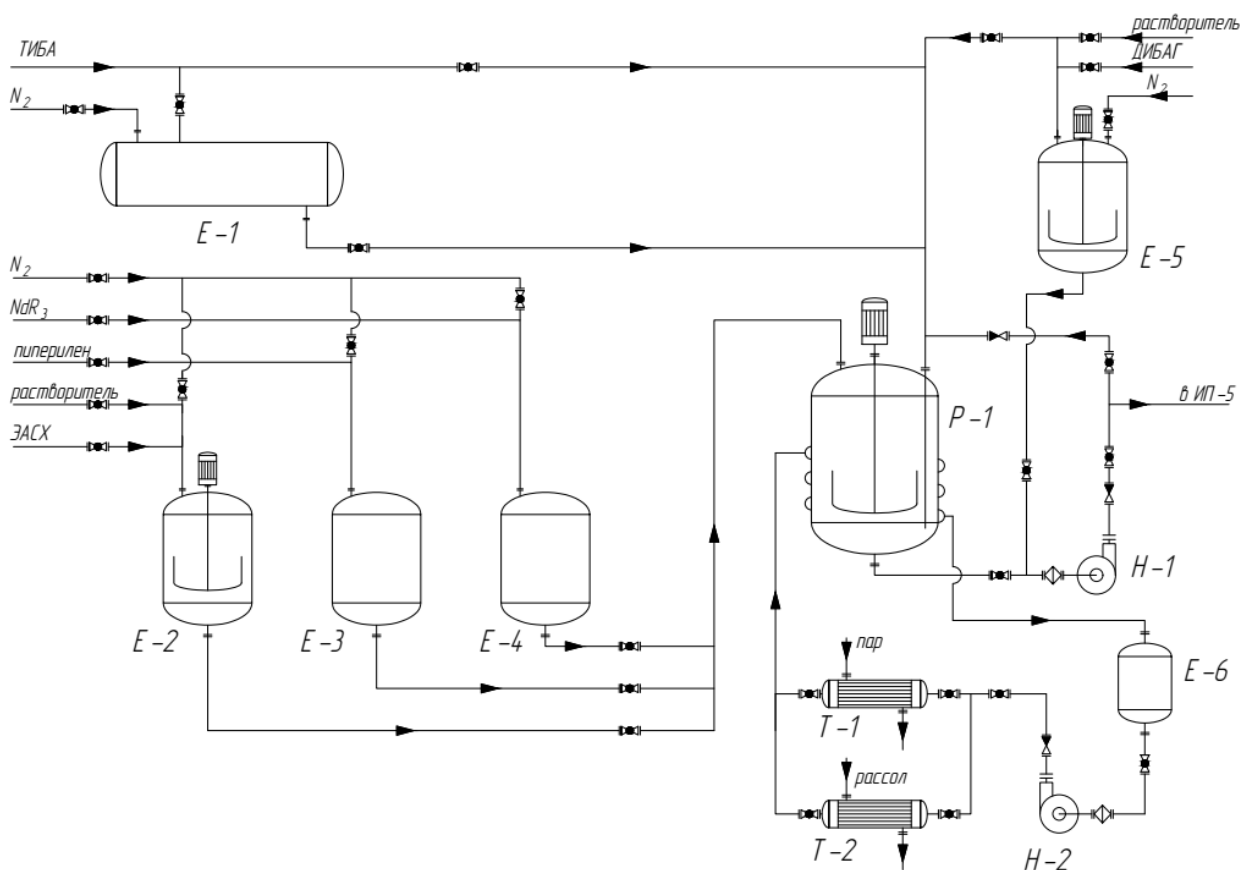


Рисунок 5 – Предлагаемая технологическая схема получения каталитического комплекса на основе версатата неодима

2.2.1 Прием и хранение растворов сырьевых компонентов

Концентрированный раствор ТИБА в толуоле поступает в цех на специально оборудованном транспорте в контейнерах.

Контейнер представляет собой стальной сосуд цилиндрической формы, горизонтальный со сферическим днищем. В верхней части контейнера находятся три штуцера: один штуцер – воздушка, второй – опуск, третий – для манометра. Штуцеры снабжены вентилями и глухими заглушками, закрываются металлическим колпаком, окрашенным в красный цвет. Наружная поверхность контейнера должна быть окрашена светоотражаемой краской. Штуцер опуска с арматурой должны быть окрашены в красный цвет с опознавательным металлическим кольцом, штуцер воздушки с арматурой должны быть окрашены в черный цвет.

На контейнерах должна быть четкая надпись «ТИБА». Вместимость контейнера 1-1,3 м³, рабочее давление 0,6 МПа (6,0 кгс/см²), коэффициент заполнения не более 0,8.

Разгрузка контейнера с автотранспорта производится с помощью кран-балки. Контейнеры перевозятся взрывозащищенным погрузчиком на специальную площадку.

Концентрированный раствор ДИБАГ может быть получен от производства ТИБА или может доставляться в цех автомобильным транспортом в контейнере. Поставка ЭАСХ в цех производится также в контейнере автомобильным транспортом или перекачивается из цеха. Версатат неодима поступает в цех в контейнерах. Пиперилен может быть получен из товарно-сырьевого цеха или доставляться также в контейнере.

По прибытии контейнеры с вышеперечисленными продуктами отгружаются на бетонированную площадку у цеха и устанавливаются на специально отведенном месте. За состоянием полных контейнеров с этими продуктами устанавливается наблюдение, как и за контейнерами с ТИБА.

Выборочно, согласно плана контроля, из контейнеров производится отбор пробы концентрированных растворов ТИБА, ДИБАГ, ЭАСХ, версатат неодима на полный анализ.

2.2.2 Получение каталитического комплекса на основе версатата неодима в растворителе и передача его в отделение

Приготовление каталитического комплекса производится в аппарате Р-1.

Порядок приготовления: растворитель + пиперилен + ТИБА + неodeканоат неодима+ ДИБАГ, перемешивание в течение не менее 0,2 часа после каждой операции и периодически при созревании катализатора.

В аппарат Р-1 принимается растворитель со склада в количестве 50 % от расчетного, затем подается расчетное количество шихты и раствора ТИБА.

Пиперилен подается в аппарат Е-3 по трубопроводу. После дозировки продукта трубопровод передавливается в аппарат азотом. Предусмотрена дозировка расчетного количества из передвижного контейнера.

При помощи погрузчика контейнер с ТИБА ставится под навес, для исключения воздействия атмосферных осадков. После контрольных мероприятий, осуществляемых персоналом установки, может быть произведен прием ТИБА. Контейнер ставится на весы для осуществления контроля загрузки концентрированного ТИБА. К продуктовому вентилю на контейнере подсоединяется приемный трубопровод, а азотный вентиль контейнера подсоединяется к трубопроводу азота. Для опрессовки открывается шунт между линией азота и ТИБА, проверяется герметичность подсоединенных фланцев трубопроводов к вентилям контейнера. Устраняются имеющиеся пропуски в местах соединения контейнера с трубопроводами. Давлением азота не более 0,25 МПа ТИБА передавливается в аппарат Е-1. После этого в контейнер подается растворитель для промывки контейнера от остатков ТИБА, промывной растворитель выдавливается также в аппарат Е-1. После промывки производится продувка контейнера азотом и отсоединение его от линии азота и линии концентрированного раствора ТИБА. Далее контейнер погрузчиком вывозится на площадку, отведенную под испытание контейнеров на герметичность.

Далее, контейнер с версататом неодима, установленный на весы, подсоединяется к стационарным трубопроводам, опрессовывается; устраняются имеющиеся пропуски в местах подсоединения контейнера к трубопроводам. Давлением азота не более 0,25 МПа (2,5 кгс/см²) продукт перекачивается из контейнера в аппарат Е-4. Количество принятого продукта определяется по разности масс полного и освобожденного контейнера и по показаниям тензодатчиков. Трубопровод промывается растворителем и продувается азотом.

Количество растворителя, пиперилена, раствора ТИБА и версатата неодима, ДИБАГ, ЭАСХ дозируется в аппарат Р-1 согласно расчету, при постоянном перемешивании и постоянном захолаживании замкнутого масляного контура в рубашке аппаратов Р-1.

Раствор каталитического комплекса в аппарате Р-1 перемешивается непрерывно или циклически с интервалом не более 30 минут при помощи мешалки. Далее происходит нагрев до повышенных температур в течение часа. Время синтеза составляет 22 часа. Операции по выгрузке и загрузке компонентов занимают не более получаса.

Узел стабилизации температуры в аппарате Р-1 состоит из замкнутого масляного контура, циркуляционного насоса Н-2, буферной емкости Е-6 и двух теплообменников Т-1 и Т-2, в один из которых подается пар, а в другой рассол. Схемой предусмотрена подача пара теплообменник Т-1 используемый для нагрева масла до температуры не выше 40 °С. Также масло подается в рассольный Т-2, где происходит охлаждение масла до отрицательных температур, где осуществляется «мягкий» теплосъем избыточного тепла реакции образования каталитического комплекса на основе версатата неодима.

После приготовления раствора каталитического комплекса производится отбор пробы на анализ.

Если концентрация раствора каталитического комплекса не соответствует заданной, в аппарат Р-1 добавляется растворитель. Раствор перемешивается и вновь отбирается проба на анализ.

После отбора анализа на содержание неодима и алюминия в каталитическом комплексе, а также при достижении температуры в аппарате Р-1 плюс $10 \div 5$ °С дозируется необходимое количество концентрированного раствора ДИБАГ при работающей мешалке из аппарата Е-5 и промывается линия дозировки ДИБАГа в количестве 100 литров.

При достижении температуры в аппаратах Р-1 не выше 0 °С дозируется необходимое количество концентрированного раствора ЭАСХ при работающей мешалке из аппарата Е-2 и промывается линия дозировки ЭАСХа в количестве 100 литров. Отбирается анализ каталитического комплекса в аппарате Р-1 на содержание неодима и хлора.

Приготовление и хранение раствора каталитического комплекса осуществляется под давлением азотной «подушки» в аппарате в пределах 10 – 100 кПа (0,1- 1,0 кгс/см²).

Снятие избыточного давления из аппарата Р-1 ведется по линии отдувки. Готовый раствор каталитического комплекса из аппарата Р-1 давлением азота 0,25-0,5 МПа (2,5-5,0 кгс/см²) передается в отделение полимеризации.

Растворитель из отделения поступает в отделение через вихревой расходомер, где согласно, показаниям расходной шкалы, осуществляется контроль за количеством принятого растворителя на все стадии приготовления катализаторов. На линии приема растворителя, ТИБА и версататата неодима в аппарат Р-1 установлен отсечной клапан, который отсекает прием растворителя в аппарат при достижении уровня продукта в нем 80%.

2.2.3 Приготовление разбавленного раствора диизобутилалюминийгидрида в смешанном растворителе

Освобождение контейнеров с ДИБАГ проводится по аналогии освобождения контейнеров с ТИБА. Контейнер с ДИБАГ погрузчиком устанавливается на взрывозащищенные электронные весы. Производится

подсоединение линии подачи азота в контейнер и линии передавливания ДИБАГ в аппарат Е-5. Подсоединенные линии опрессовываются, устраняются имеющиеся пропуски в местах соединения контейнера с трубопроводами.

Исходя из предварительного расчета по разбавлению ДИБАГ до заданной концентрации, в аппарат Е-5 проводится частичный прием (50 % от расчетного количества) растворителя со склада. Давлением азота не более 0,25 МПа (2,5 кгс/см²) из контейнера передавливается расчетное количество катализатора в аппарат Е-5. Трубопровод промывается и продувается азотом в аппарат Е-5. После приема в аппарат Е-5 ДИБАГ закрывается арматура на линии снятия давления и арматура на линии приема ДИБА. Контейнер отсоединяется от линий азота и ДИБАГ и вывозится на площадку под навес, где хранится под избыточным давлением азота от 20 до 50 кПа (от 0,2 до 0,5 кгс/см²).

После расчетных приемов катализатора и растворителя в аппарат Е-5, раствор перемешивается не менее 30 минут при помощи мешалки. Производится отбор пробы на анализ. Если концентрация раствора ДИБАГ в аппарате не соответствует заданной, то производится добавление растворителя или ДИБАГ, раствор перемешивается и вновь отбирается проба на анализ.

Синтез неодимсодержащей каталитической системы может быть осуществлен достаточно простым способом при использовании емкостного реактора периодического действия, оснащенного рубашкой и мешалкой. Температурный режим процесса важен для достижения требуемых свойств каталитической системы и может быть обеспечен двухконтурной системой, позволяющей осуществлять плавное изменение и поддержание температуры в зоне реакции. В качестве сырьевых компонентов могут быть использованы вещества, используемые в производственных процессах ООО «Тольяттикаучук», что упрощает и удешевляет технологическую схему.

3. Расчетная часть

3.1 Материальный баланс реактора

Регламентная производительность установки ИП-5 по изопрену составляет 82000 тонн/год(10000кг/ч). Рассчитаем необходимое количество неодимсодержащего катализатора исходя из сохранения производственной мощности по полиизопрену и данным исследований. Исходя из принятого соотношения компонентов рассчитаем их количество. Ключевым компонентом является неодим. Его содержание исходя из заявленного выхода 550 кг полимера на грамм атом неодима. Молярная масса версатата неодима составляет 658г/моль. Молярная масса неодима 144г/моль. То есть на 1 тонну полиизопрена потребуется 261,8г неодима. Или в пересчете на версатат по формуле 1:

$$G_{\text{версатат}}^{\text{уд}} = \frac{G_{Nd}^{\text{уд}} M_{\text{версатат}}}{M_{Nd}} \quad (1)$$
$$G_{\text{версатат}}^{\text{уд}} = \frac{261,8 \cdot 658}{144} = 1196,36 \text{ г/тонн}$$

Используя данные таблицы пересчитаем расход компонентов на тонну изопренового каучука. Результаты расчета в таблице 3

Таблица 3 – Расход компонентов на тонну изопренового каучука

Компонент	кг/тонна изопрена
Триизобутилалюминий(ТИБА)	1,0853
Пиперилен	0,0049
Версатат неодима	1,1964
Этилалюминийсесквихлорид(ЭАСХ)	0,0363
Диизобутилалюминийгидрид(ДИБАГ)	0,0059
Итого	2,3287

Длительность одного технологического цикла составляет сутки.
Суточный расход компонентов пересчитаем по формуле 2:

$$G_i = G_i^{\text{уд}} G_{\text{СКИ}}^{\text{год}} \quad (2)$$

Результаты расчетов сведены в таблицу 4

Таблица 4 – Соотношение сырьевых компонентов, вводимых в реактор на цикл

Компонент	кг/сутки
Триизобутилалюминий(ТИБА)	269,43
Пиперилен	1,22
Версатат неодима	297,09
Этилалюминийсесквихлорид(ЭАСХ)	9,02
Диизобутилалюминийгидрид(ДИБАГ)	1,33
Итого	578

3.2 Тепловой баланс реактора

Процесс производства каталитического комплекса периодический и состоит из последовательных стадий:

- загрузка сырья 0,25 часа;
- перемешивание 0,5 часа;
- выдержка 23 часа;
- разгрузка 0,25 часа.

Общая продолжительность технологического цикла 1 сутки.

С процессами передачи тепла связаны вторая и третья стадии. Примем расчетную температуру поступающего сырья 25°C и рассчитаем затраты тепла на осуществление

Теплоемкости веществ, поступающих в реактор приведены в таблице 5

Таблица 5 – Теплофизические характеристики реагентов

Компонент	Теплоемкость, кДж/(кг*К)
Триизобутилалюминий(ТИБА)	2,48
Пиперилен	1,39
Версатат неодима	2,27
Этилалюминийсесквихлорид(ЭАСХ)	1,3
Диизобутилалюминийгидрид(ДИБАГ)	2,1

Средняя теплоемкость каталитической системы вычисляется по формуле 3:

$$C_p^{cp} = \sum_{i=1}^n C_i x_i \quad (3)$$

$$C_p^{cp} = 2,48 \cdot 0,458 + 1,39 \cdot 0,021 + 2,27 \cdot 0,504 + 1,3 \cdot 0,015 + 2,1 \times 0,002 = 2,333 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$$

В дальнейших расчетах пренебрежем изменением теплоемкости от температуры в связи с незначительностью его влияния на тепловые потоки.

Тепловой баланс процесса отражается уравнением 4:

$$Q_{ф.с.} + Q_{нагр} = Q_{ф.прод} + Q_{охл} + Q_{пот}, \quad (4)$$

где $Q_{ф.с.}$ - физическое тепло сырья

$Q_{охл}$ - тепло, отдаваемое реакционной массой

$Q_{нагр}$ - тепло, необходимое на нагрев реакционной массы

$Q_{ф.прод}$ - физическое тепло продукта

$Q_{пот}$ - тепловые потери

Физическое тепло сырья рассчитывается по формуле 5:

$$Q_{ф.с.} = C_p^{cp} G T_1 \quad (5)$$

$$Q_{ф.с.} = 2,333 \cdot 578 \cdot 298 = 401845,25 \text{ кДж}$$

Тепло, отдаваемое реакционной массой рассчитывается по формуле 6:

$$Q_{\text{охл}} = C_p^{\text{cp}} G \Delta T_{1-2} \quad (6)$$

$$Q_{\text{охл}} = 2,333 \cdot 578 \cdot (298 - 253) = 60681,33 \text{ кДж}$$

Физическое тепло продукта вычисляется по формуле 7:

$$Q_{\text{ф.прод}} = C_p^{\text{cp}} G T_3 \quad (7)$$

$$Q_{\text{ф.прод}} = 2,333 \cdot 578 \cdot 323 = 435557,1$$

Тепловые потери вычисляется по формуле 8:

$$Q_{\text{пот}} = 0,03 \cdot (Q_{\text{ф.прод}} + Q_{\text{охл}}) \quad (8)$$

$$Q_{\text{ф.прод}} = 0,03 \cdot (435557,1 + 60681,33) = 14887,15$$

Тепло, необходимое на нагрев реакционной массы вычисляется по формуле 9:

$$Q_{\text{нагр}} = C_p^{\text{cp}} G \Delta T_{2-3} + Q_{\text{пот}} \quad (9)$$

$$Q_{\text{нагр}} = 2,333 \cdot 578 \cdot (323 - 253) + 14887,15 = 109280,3 \text{ кДж}$$

Таблица 6 – Тепловой баланс процесса

Приход, кДж		Расход, кДж	
Физическое тепло сырья	401845,25	Физическое тепло продуктов	435557,1
Тепло на нагрев смеси	109280,3	Тепло на охлаждение смеси	60681,33
		Тепловые потери	14887,15
Итого	511125,6		511125,6

Тепловая мощность, требуемая для охлаждения смеси по формуле 10:

$$\Phi_{\text{охл}} = \frac{Q_{\text{охл}}}{t_{\text{пер}}} \quad (10)$$
$$\Phi_{\text{охл}} = \frac{60681,33}{1800} = 33,71 \text{ кВт}$$

Тепловая мощность, требуемая для нагрева смеси по формуле 11:

$$\Phi_{\text{нагр}} = \frac{Q_{\text{нагр}}}{t_{\text{нагр}}} \quad (11)$$
$$\Phi_{\text{нагр}} = \frac{109280,3}{3600} = 30,35 \text{ кВт}$$

3.3 Конструктивный расчет реактора

Выберем для реализации процесса емкостной реактор с рубашкой из полутруб оснащенный тихоходной якорной мешалкой. Исходя из массы, перерабатываемой в сутки выберем реактор с параметрами, представленными в таблице 7.

Таблица 7 – Основные конструктивные параметры реактора

Наименование параметра	Значение
Диаметр, м	1
Высота, м	1,8
Диаметр трубы передавливания, м	0,038
Глубина погружения трубы, м	1,2
Радиус установки трубы передавливания, м	0,48
Тип мешалки	якорная
Коэффициент сопротивления мешалки	1,28
Диаметр мешалки, м	0,9
Частота вращения мешалки, с-1	2
Объем, м ³	0,85

3.3.1 Расчет мощности, требуемой на перемешивание и глубины центральной воронки

Принимаем в качестве основного аппарата емкостной реактор с якорной мешалкой снабженной рубашкой из полутруб для обеспечения теплового режима работы.

Вычислим отношение диаметра мешалки к диаметру аппарата по формуле 12:

$$G_D = \frac{D}{d_M} \quad (12)$$
$$G_D = \frac{1}{0,9} = 1,11$$

Тогда критерий Рейнольдса по формуле 13:

$$Re_{\text{ц}} = \frac{nd_M^2}{\nu} \quad (13)$$
$$Re_{\text{ц}} = \frac{2 \cdot 0,9^2}{0,000001303} = 1,24 \cdot 10^6$$

Параметр заполнения аппарата по формуле 14:

$$\gamma = 8 \cdot \frac{H_{\text{зап}}}{D} + 1 \quad (14)$$
$$\gamma = 8 \cdot \frac{1,2}{1} + 1 = 10,6$$

Площадь проекции трубы передавливания на меридиональную плоскость по формуле 15:

$$f_T = d_T h_T \quad (15)$$

$$f_T = 0,038 \cdot 1,2 = 0,0456 \text{ м}^2$$

Коэффициент гидравлического сопротивления трубы передавливания по формуле 16:

$$\xi_T = 0,82 + 0,0033 \left(\frac{h_T}{d_T} - 10 \right) \quad (16)$$

$$\xi_T = 0,82 + 0,0033 \left(\frac{1,2}{0,038} - 10 \right) = 0,89$$

Гидравлическое сопротивление внутренних устройств по формуле 17:

$$R_{BH} = \xi_T f_T \quad (17)$$

$$R_{BH} = 0,89 \cdot 0,0456 = 0,041$$

Параметр сопротивления корпуса аппарата по формуле 18:

$$\lambda = \frac{G_D}{20,35 G_D - 19,1} \quad (18)$$

$$\lambda = \frac{1,1}{20,35 \cdot 1,1 - 19,1} = 0,34$$

Параметр профиля окружной скорости перемешиваемой среды:

$$\psi_1 = 1,209$$

Параметр профиля окружной скорости перемешиваемой среды по формуле 19:

$$\psi_2 = -\frac{7G_D - 6}{21G_D - 20} - \frac{28G_D - 27}{21G_D - 20} \psi_1 \quad (19)$$

$$\psi_2 = -\frac{7 \cdot 1,1 - 6}{21 \cdot 1,1 - 20} - \frac{28 \cdot 1,1 - 27}{21 \cdot 1,1 - 20} \cdot 1,09 = -0,68$$

Коэффициент мощности перемешивания по формуле 20:

$$K_1 = (\psi_1 + \psi_2)^2 \quad (20)$$

$$K_1 = (1,09 - 0,68)^2 = 0,17$$

Относительная осредненная окружная скорость перемешиваемой среды по формуле 21:

$$v_{cp} = \frac{1 + 0,4\psi_1 + 0,5\psi_2 + 1,75(1 + \psi_1 + \psi_2)(G_D - 1)}{2G_D} \quad (21)$$

$$v_{cp} = \frac{1 + 0,4 \cdot 1,209 + 0,5 \cdot 0,28 + 1,75(1 + 0,28 + 1,209) \cdot 0,1}{2 \cdot 1,1} =$$

$$= 1,82 \text{ м/с}$$

Крутящий момент лопастей мешалки по формуле 22:

$$M_{кр} = z_m \xi_m K_1 \quad (22)$$

$$M_{кр} = 1 \cdot 1,28 \cdot 0,17 = 0,22 \text{ кН} \cdot \text{м}$$

Момент сопротивления стенок корпуса аппарата по формуле 23:

$$M_{кор} = v_{cp}^{1,75} \cdot G_D^{2,75} \cdot \frac{\pi \cdot \lambda \cdot \gamma}{2,2 \cdot Re_{ц}^{0,25}} \quad (23)$$

$$M_{кор} = 1,82^{1,75} \cdot 1,1^{2,75} \cdot \frac{3,14 \cdot 0,34 \cdot 10,6}{2,2 \cdot (1,24 \cdot 10^6)^{0,25}} = 0,58 \text{ кН} \cdot \text{м}$$

Момент сопротивления внутренних устройств по формуле 24:

$$M_{BH} = \left(\frac{2}{d_M}\right)^3 \cdot R_{BH} \cdot v_r^2 \cdot r_\tau \quad (24)$$

$$M_{BH} = \left(\frac{2}{0,9}\right)^3 \cdot 0,41 \cdot 1,82^2 \cdot 0,45 = 6,71 \text{ кН} \cdot \text{м}$$

Критерий мощности перемешивания определим по формуле 25:

$$K_N = 3,87 \cdot z_M \cdot \xi \cdot K_1 \psi_1 \quad (25)$$

$$K_N = 3,87 \cdot 1 \cdot 1,28 \cdot 0,17 \cdot 1,09 = 0,92$$

Мощность мешалки рассчитывается по формуле 26:

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_M^5 \quad (26)$$

$$N = 0,92 \cdot 790 \cdot 2^3 \cdot 0,9^5 = 3425 \text{ Вт}$$

Глубина центральной воронки по формуле 27:

$$h_B = B \psi_1 \frac{n d_M^2}{2g} \quad (27)$$

$$h_B = 4,5 \cdot 1,09 \frac{2 \cdot 0,9^2}{2 \cdot 9,8} = 0,41 \text{ м}$$

Минимальная высота расположения мешалки по формуле 28:

$$h_M = 0,5(D - d_M) \quad (28)$$

$$h_M = 0,5(1 - 0,9) = 0,05 \text{ м}$$

Выполняется условие 29:

$$H - h_M = 1,15 > h_B \quad (29)$$

Степень неоднородности смешиваемых потоков по формуле 30:

$$\eta = \frac{t_{\tau} - t_0}{t - t_0} \quad (30)$$

$$\eta = \frac{-15 - 25}{-20 - 25} = 0,89$$

Время достижения неоднородности перемешиваемой среды по формуле 31:

$$\tau_0 = \frac{2,04 V r_m^2 (G_D^2 - r_m^2)}{G_d^4 k_2 n d_M^3} \quad (31)$$

$$\tau_0 = \frac{2,04 \cdot 0,85 \cdot 0,3^2 (1,11^2 - 0,4^2)}{1,11^4 \cdot 0,3 \cdot 2 \cdot 0,9^3} = 3,68 \text{ с}$$

Время гомогенизации по формуле 32:

$$\tau_{\eta} = \tau_0 e^{2,25(\eta - \eta_0)} \quad (32)$$

$$\tau_{\eta} = 3,68 e^{2,25(0,89 - 0,87)} = 3,84$$

3.3.2 Расчет рубашки

Выберем для обеспечения теплового режима технологического цикла рубашку из полутруб. Эта конструкция обеспечивает интенсивный теплообмен при малых габаритах реактора и относительно высоких значениях требуемого теплового потока. Рабочие параметры рубашки приведены в таблице 8

Таблица 8 – Основные характеристики рубашки аппарата

Наименование характеристики	Значение
Толщина стенки рубашки, м	0,002
Площадь теплообмена, м ²	4
Высота рубашки, м	1,5
Начальная температура хладагента, °С	-45
Конечная температура хладагента, °С	-25
Теплопроводность материала аппарата, Вт/(м*К)	46,5
Радиус полутрубы, м	0,032
Высота сегмента полутрубы, м	0,032
Толщина стенки аппарата, м	0,01

Коэффициент теплоотдачи для перемешиваемой среды по формуле 33:

$$\alpha_1 = 0,267 C_p^{\text{cp}} \left(\frac{\rho_c}{Pr} \right)^{0,75} \left(\frac{N \nu \rho_c}{V} \right)^{0,25} \quad (33)$$

$$\alpha_1 = 0,267 \cdot 2333 \left(\frac{790}{0,21} \right)^{0,75} \left(\frac{3500 \cdot 1,3 \cdot 10^{-6} \cdot 790}{0,85} \right)^{0,25} =$$

$$= 1458 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Длина дуги полутрубы вычисляется по формуле 34:

$$l_1 = R_{\text{пт}} \sqrt{8 \cdot \frac{S_{\text{пт}}}{R_{\text{пт}}} - 1,33 \cdot \left(\frac{S_{\text{пт}}}{R_{\text{пт}}} \right)^2} \quad (34)$$

$$l_1 = 0,016 \sqrt{8 \cdot \frac{0,008}{0,016} - 1,33 \cdot \left(\frac{0,008}{0,016} \right)^2} = 0,031 \text{ м}$$

Длина хорды сегмента полутрубы по формуле 35:

$$l_2 = 2 \cdot R_{\text{пт}} \sqrt{2 \cdot \frac{S_{\text{пт}}}{R_{\text{пт}}} - \left(\frac{S_{\text{пт}}}{R_{\text{пт}}} \right)^2} \quad (35)$$

$$l_2 = 2 \cdot 0,016 \sqrt{2 \cdot \frac{0,008}{0,016} - \left(\frac{0,008}{0,016}\right)^2} = 0,028 \text{ м}$$

Эквивалентный диаметр полутрубы по формуле 36:

$$d_3 = \frac{2R_{\text{пт}} \left[l_1 - l_1 \left(1 - \frac{S_{\text{пт}}}{R_{\text{пт}}} \right) \right]}{l_1 + l_2} \quad (36)$$

$$d_3 = \frac{2 \cdot 0,016 \left[0,031 - 0,031 \left(1 - \frac{0,008}{0,016} \right) \right]}{0,031 + 0,028} = 0,009 \text{ м}$$

Эквивалентная толщина стенки по формуле 37:

$$\delta_3 = \frac{h_{\text{пт}}}{\frac{l_2}{\delta_a} + 2 \ln \left(\frac{\frac{h_{\text{пт}} - l_2}{2} + \sqrt{[(h_{\text{пт}} - l_2)/2]^2 + \delta_a^2}}{\delta_a} \right)} \quad (37)$$

$$\delta_3 = \frac{0,06}{\frac{0,028}{0,01} + 2 \ln \left(\frac{\frac{0,06 - 0,028}{2} + \sqrt{[(0,06 - 0,028)/2]^2 + 0,01^2}}{0,01} \right)} =$$

$$= 0,011 \text{ м}$$

Примем в качестве теплоносителя.

Объемный расход теплоносителя по формуле 38:

$$V_T = \frac{\Phi_{\text{охл}}}{\rho_T C_T (t_{T1} - t_{T2})} \quad (38)$$

$$V_T = \frac{33710}{890 \cdot 2333 \cdot 20} = 0,00081 \text{ м}^3/\text{с}$$

Скорость течения теплоносителя по формуле 39:

$$w_T = \frac{4V_T}{\pi d_3^2} \quad (39)$$

$$w_T = \frac{4 \cdot 0,00081}{3,14 \cdot 0,009^2} = 12,8 \text{ м/с}$$

Критерий Рейнольдса для теплоносителя по формуле 40:

$$Re = \frac{\rho_T w_T d_3}{\mu_T} \quad (40)$$

$$Re = \frac{890 \cdot 12,8 \cdot 0,009}{0,0032} = 3204$$

Коэффициент теплоотдачи от теплоносителя стенке аппарата по формуле 41:

$$\alpha_T = 0,23 \frac{\lambda_T}{d_3} Re^{0,8} Pr^{0,33} \left(\frac{\mu_T}{\mu_{\text{ТСТ}}} \right)^{0,25} \left(1 + 3,6 \frac{d_3}{D} \right) \quad (41)$$

$$\alpha_T = 0,23 \frac{0,11}{0,009} Re^{0,8} Pr^{0,33} \left(\frac{0,0032}{0,0058} \right)^{0,25} \left(1 + 3,6 \frac{0,009}{1} \right) =$$

$$= 952 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$$

Коэффициент теплопередачи по формуле 42:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_{\text{СТ}}}{\lambda_{\text{СТ}}} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (42)$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{1458} + \frac{0,01}{46,5} + \frac{1}{952}} = 512 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$$

Средняя разность температур по формуле 43:

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{\Delta t_6 - \Delta t_m}{\ln\left(\frac{\Delta t_6}{\Delta t_m}\right)} \quad (43)$$
$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{25 - 15}{\ln\left(\frac{25}{15}\right)} = 19,6\text{K}$$

Расчетный тепловой поток, обеспечиваемый рубашкой по формуле 44:

$$\Phi_p = KF\Delta t_{\text{cp}} \quad (47)$$
$$\Phi_p = 512 \cdot 4 \cdot 20 = 41 \text{ кВт}$$

Расчетный тепловой поток от теплоносителя в рубашке больше теплового потока, требуемого для охлаждения реакционной массы.

Таким образом принятая конструкция аппарата позволяет осуществить технологический процесс получения каталитического комплекса для процесса полимеризации цис-1,4-изопрена на основе неодима в заданном гидродинамическом и тепловом режиме. Мощность, потребляемая мешалкой, составляет 3,5кВт. Рубашка из полутруб диаметром 0,032м позволяет обеспечить тепловой поток 41кВт.

Заключение

Исследование показали, что неодимовые каталитические системы являются более предпочтительны для использования в процессе полимеризации изопрена. От широко распространенных систем на основе хлорида титана их отличает устойчивость, расходная норма на тонну продукции, повышенные показатели качества конечного продукта. Также стоит отметить опыт промышленного производства синтетического изопренового каучука с использованием неодимсодержащих каталитических систем, в отличие от прочих лантаноидов.

Синтез неодимсодержащей каталитической системы может быть осуществлен достаточно простым способом при использовании емкостного реактора периодического действия, оснащенного рубашкой и мешалкой. В качестве сырьевых компонентов могут быть использованы вещества, используемые в производственных процессах ООО «Тольяттикаучук», что упрощает и удешевляет технологическую схему.

Предложенная конструкция аппарата позволяет осуществить технологический процесс получения каталитического комплекса для процесса полимеризации цис-1,4-изопрена на основе неодима в заданном гидродинамическом и тепловом режиме. Мощность, потребляемая мешалкой, составляет 3,5кВт. Рубашка из полутруб диаметром 0,032м позволяет обеспечить тепловой поток 41кВт.

В результате внедрения в производство каталитического комплекса достигается:

- снижение расхода компонентов катализатора на тонну полиизопрена;
- исключается содержание геля в продукте;
- возможность получения продукта с содержанием 1,4-цис звеньев составляет 98,4%;
- остатки каталитического комплекса не влияют на скорость старения полимера, не требуется его тщательная отмывка.

Список используемых источников

1. Аверко-Антонович, Л. А. Химия и технология синтетического каучука, М.: Колосс, 2008.- 357с.
2. Альперт, Л.З. Основы проектирования химических установок.- М.: Высш. шк., 1982. – 304 с.
3. Айнштейн, В.Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: Учебник для вузов.Кн.1,2. / Под общ. ред. В.Г. Айнштейна. – М. : Химия, 1999. – 869 с.
4. Богомолов, А.И., Гайле, А.А. Громова, В.В. Химия нефти и газа: Учеб. пособ. для вузов/Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. – 3-е изд. Доп. и испр. – СПб: Химия, 1995.- 525 с.
5. Борисов, Г. С., Брыков, В.П., Дытнерский, Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию/ и др. Под ред. Ю.И.Дытнерского, 2-е изд., перераб. и дополн.- М.:Химия, 1991. - 496 с.
6. Васильев, В. А., Насыров, И. Ш. Отечественные промышленные стереорегулярные каучуки. Исследования и разработки. – Уфа : Башк. энцикл., 2018. –288 с.
7. Варгафтик, В.Д. Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
8. Волков, А.И., Жарский, И.М. Большой химический справочник - Мн.: Современная школа, 2005. - 608с.
9. Гармонов И.В. История науки и промышленности синтетического каучука в СССР 1931-1990. Казань: КНИТУ. – 2013;
10. Гельперин, Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. -М.: Химия, 1981 - 812 с., ил.
11. Гутник, С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
12. ГОСТ 52630-2012. Сосуды и аппараты стальные сварные.

13. ГОСТ 9931-85. Корпуса цилиндрические стальных сварных сосудов и аппаратов. Типы, основные параметры и размеры.

14. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. 2-е изд. М.: Наука, 1985, 534 с.

15. Долгоплоск, Б.А. Роль катализаторов Циглера-Натта в синтезе стереорегулярных полимеров сопряженных диенов / Б.А. Долгоплоск, Е.И. Тинякова// ВМС. – 1994. – Т(А) 36. – №10. – С. 1653.

16. Доманский, И.В, Исаков, В.П. Машины и аппараты химических производств: Примеры и задачи [Учеб. пособие]— Л.: Машиностроение, 1982.— 384 с.

17. Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кн. Часть 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты. М.: Химия, 1995. - 400 с.: ил.

18. Жигач, А.Ф. Аллюминийорганические соединения- М.: 1962 г. – 156с.; Мухлёнов, И.П, Добкина, Е.И, Дерюжкина, В.И., Сороко, В.Е.

19. Иоффе, И.Л. Проектирование процессов и аппаратов химической технологии: Учебник для техникумов. - Л.: Химия, 1991. -352 с., ил.

20. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М. : Химия, 1973. – 784 с.

21. Кутепов, А.М., Бондарева, Т.И., Беренгартен, М.Г. Общая химическая технология: Учеб. пособие для техн.вузов . - 2-е изд., испр. и доп. - М.: Высш.шк., 1990 -520 с.

22. Кутепов, А.М. Общая химическая технология: Учеб. для техн.вузов / А.М.Кутепов, Т.И.Бондарева, М.Г.Беренгартен. - 2-е изд., испр. и доп. - М.: Высш.шк., 1990. -520 с.; ил.

23. Кузнецов, А.А., Кагерманов, С.М., Судаков, Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. Изд. 2-е, пер. и доп.- Л.: Химия, 1974.-375 с.

24. Корнеев Н.Н, Химия и технология аллюминийорганических

соединений – М.: Химия, 1979 г. – 256с.

25. Лашинский, А.А., Толчинский, А.Р., Основы конструирования и расчёта химической аппаратуры- Л.: "Машиностроение", 1970 г., 752 стр.

26. Лашинский, А.А., Толчинский, А.Р. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры. Справочник. -Л.: Машиностроение, 1981.- 752 с.

27. Лидин, Р.А., Молочко, В.А., Андреева, Л.Л. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр./; Под ред. Р.А.Лидина. - М.: Химия, 2000. 480 с.: ил.

28. Мищенко, К.П. Краткий справочник физико-химических величин под ред. К.П.Мищенко и А.А.Равделя, Л.: Химия, 1974, - 200 с.

29. Мухлёнов, И.П., Авербух, А.Я., Тумаркина, Е.С.Общая химическая технология: Учеб.д ля химико-техн. спец. вузов. В 2-х т. Т.1: Теоретические основы химической технологии/; Под ред. И.П.Мухлёнова.- 4-е изд., перераб. и доп.- М.: Высш.шк., 1984.- 256 с., ил.

30. Михалев, М.Ф., Третьяков, Н.П., Мильченко, А.И., Зобнин, В.В. Расчёт и конструирование машин и аппаратов химических производств: Примеры и задачи: Учеб. пособие для студентов втузов/; Под общ. ред. М.Ф. Михалева. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1984. - 301 с., ил.

31. Павлов, К.Ф., Романков, П.Г., Носков, А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Учебное пособие для вузов/Под ред.чл.-корр.АН СССР П.Г.Романкова. - 10-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия, 1987. - 576 с., ил.

32. Плановский, А.Н., Рамм, В.М., Коган, С.З. Процессы и аппараты химической технологии. 5-е изд.– М. : Химия, 1968. – 847 с.

33. Пат. 2354450 Российская Федерация: С08F136/08. Способ получения катализатора полимеризации изопрена /Орлов Ю.Н. и др.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Тольяттикаучук"- № 20080109243/04; заявл. 01.09.08; опубл. 05.10.09.

34. Пат. 2539655 Российская Федерация: С08F4/649. Способ получения

цис-1,4-полиизопрена /Баженов Ю.П. и др.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Синтез-Каучук"- № 2013135569/04; заявл. 29.07.13; опубл. 20.01.15.

35. Пат. 2684280 Российская Федерация: C08F4/44. Способ получения катализатора полимеризации изопрена / Левковская Е. И. и др.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева"- № 2018123239; заявл. 26.06.2018.; опубл. 05.04.19.

36. Пат. 26693474 Российская Федерация: C08F136/08. Способ получения лантанойдсодержащего катализатора полимеризации изопрена и цис-1,4-полиизопрен, полученный на этом катализаторе/Насыров И.Ш. и др.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Синтез-Каучук" - № 2019110293; заявл. 08.04.2019.; опубл. 03.07.19.

37. Пат. 2578610 Российская Федерация: C08F4/00. Способ получения синтетического полиизопрена /Гильманов Х.Х. и др.; заявитель и патентообладатель Публичное Акционерное Общество "Нижнекамскнефтехим"- № 2015113629/04; заявл. 13.04.2015.; опубл. 27.03.16.

38. Романков, П.Г. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи) : Учеб. пособие для вузов. / П.Г. Романков, В.Ф. Фролов, О.М. Флисюк, М.И. Курочкина. – СПб. : Химия, 1993. – 496 с.

39. Сеидов, Н.М. Новые синтетические каучуки на основе этилена и –олефинов, изд-во "Элм", Баку.: -1981.

40. Смирнов, Н.Н., Волжанский, А.И. Химические реакторы в примерах и задачах: Учебное пособие для вузов.- 2-е изд., переработ.- Л.:Химия, 1986.- 224 с.

41. Свойства органических соединений. Справочник /Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. - 520 с.

42. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и

нефтехимического синтеза : учеб. пособие для вузов/ Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. - М.: Химия, 1992. - 431 с.

43. Технология катализаторов /; Под ред. проф. И.П. Мухлёнова. 3-е изд., перераб. - Л.: Химия, 1989 - 272 с.

44. Физер, М., Физер, Л. Реагенты органического синтеза Том 6, Мир, - М.: 1975.

45. Dong, W. Novel neodymium (III) isopropoxide-methylaluminoxane catalyst for isoprene polymerization/ W. Dong, T. Masuda // Journal of Polymer Science. - 2002 - V. 40 - P. 1838-1844.

46. Dong, W. Effect of tert-butyl chloride on the isoprene polymerization with neodymium isopropoxide/diisobutylaluminum hydride and neodymium isopropoxide/methylaluminoxane / W. Dong, K. Endo, T. Masuda // Macromol. Chem. Phys. - 2003 - V. 204 - P. 104-110.

47. Hsieh, H. Polymerization of butadiene and isoprene with lanthanide catalysts; characterization and properties of homopolymers and copolymers / H. L. Hsieh, H. C. Yeh // Rubber Chemical Technology. - 1985 - V. 58 - № 1. - P. 117-145.

48. Li, G. A Highly active neodymium chloride isopropanol complex/modified methylaluminoxane catalyst for preparing polyisoprene with high cis-1,4 stereospecificity and narrow molecular weight distribution / G. Li, C. Ren, W. Dong // Chinese Journal of Polymer Science. - 2010 - V. 28 - № 2. - P. 157-164.

49. Ren, C. Soluble neodymium chloride 2-ethylhexanol complex as a highly active catalyst for controlled 256 isoprene polymerization / C. Ren, G. Li, W. Dong // Polymer. - 2007 - V. 48 - P. 2470-2474.