

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

Институт химии и инженерной экологии
(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»
(наименование кафедры)

18.03.01 «Химическая технология»
(код и наименование направления подготовки, специальности)

«Химическая технология органических веществ»
(наименование (профиль)/специализации)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Оптимизация технологии полимеризации бутилкаучука

Студент	<u>К. Ф. Байбакова</u> (И.О. Фамилия)	_____	(личная подпись)
Руководитель	<u>И. В. Цветкова</u> (И.О. Фамилия)	_____	(личная подпись)
Консультант	<u>А. В. Кириллова</u> (И.О. Фамилия)	_____	(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г. И. Остапенко _____
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

« _____ » _____ 2017 г.

Тольятти 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ:

Заведующий кафедрой

(Подпись) Г.И. Остапенко
(И.О.Фамилия)

« ____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студенту Байбаковой Кристине Фаридовне

1. Тема «Оптимизация технологии полимеризации бутилкаучука»
2. Срок сдачи студентом готовой работы 20.06.2017
3. Исходные данные к работе производительность бутилкаучука 60 тыс.т/год
4. Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов)
 1. Анализ технологий производства
 2. Физико – химические основы полимеризации в растворе
 3. Оптимизация технологии полимеризации бутилкаучука
5. Перечень графического материала и иллюстрационного материала (ориентировочный)
 1. Условия процесса сополимеризации изобутилена и изопрена
 2. Таблицы констант сополимеризации
 3. Зависимость молекулярной массы от температуры и растворителя
 4. Технологическая схема
 5. Чертеж полимеризатора
 6. Энергетический баланс
6. Консультант преподаватель иностранного языка А. В. Кириллова
7. Дата выдачи задания на выполнение бакалаврской работы 26.02.2017

Руководитель

(подпись) И. В. Цветкова
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись) К. Ф. Байбакова
(И.О. Фамилия)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ:

Заведующий кафедрой

(Подпись) Г.И. Остапенко
(И.О.Фамилия)

« ____ » _____ 2017г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Байбаковой Кристины Фаридовны
по теме: «Оптимизация технологии полимеризации бутилкаучука»

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	01.03.2017	01.03.2017	выполнено	
Теоретическая часть	13.03.2017	10.03.2017	выполнено	
Технологическая часть	06.04.2017	04.04.2017	выполнено	
Расчетная часть	18.04.2017	17.04.2017	выполнено	
Выполнение чертежей:	03.05.2017	02.05.2017	выполнено	
Выполнение плакатов	17.05.2017	16.05.2017	выполнено	
Заключение	08.06.2017	05.06.2017	выполнено	
Предварительная защита	20.06.2017	20.06.2017	выполнено	
Оформление работы	25.06.2017	23.06.2017	выполнено	

Руководитель выпускной
квалификационной работы

(подпись)

И.В. Цветкова
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

К.Ф. Байбакова
(И.О. Фамилия)

ABSTRACT

The title of the thesis is the modernization process of the butyl rubber obtaining in isopentane solution. This thesis is devoted to the production of synthetic rubbers, particularly of butyl rubber in isopentane solution at low temperatures in the presence of a complex catalyst based on organoaluminum compounds.

The graduation work consists of an explanatory note on 69 pages, including 6 figures, 25 tables, the list of 22 references including 5 foreign sources, and the graphic part on 6 A1 sheets. All parts are directed at improving the effectiveness of butyl rubber production output.

This thesis discusses various industrial methods for producing butyl rubber, special attention is paid to the technology analysis of butyl rubber production in solution and suspension. A key theme is the introduction of polar additives in non-reactive solvent for copolymerization. The thesis describes in detail the relationship between the process temperature and the ethyl chloride level. Much attention is paid to the question of influence of various factors on the constants isobutylene and isoprene copolymerization.

Thus, in this thesis work there was selected the optimal production method, calculations of mass and energy balance. The control system for analytical, technological and environmental safety was also analyzed.

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа состоит из 69 страниц, 25 таблиц, 6 рисунков, 6 листов графического материала, использовано 22 источников.

БУТИЛКАУЧУК, ИЗОБУТИЛЕН, ИЗОПРЕН, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРЕ, СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ЭТИЛХЛОРИД, ИЗОПЕНТАН.

Объектом исследования является процесс полимеризации в растворе углеводорода.

Цель работы – оптимизация технологии полимеризации бутилкаучука, с целью понижения энергозатрат производства.

Оптимизация технологии заключается в увеличении содержания полярной добавки в смеси растворителей полимеризации. В результате приводит к повышению температуры процесса. Предлагаемая оптимизация технологии приводит к существенному снижению энергозатрат за счет замены хладагента.

Бакалаврская работа выполнена в текстовом редакторе MicrosoftWord 2016 и представлена на электронном носителе; выполнен расчет материального и энергетического балансов.

Графическая часть бакалаврской работы выполнена с помощью программы КОМПАС-3D V16 Home и содержит: принципиальную технологическую схему процесса полимеризации, чертеж реактора полимеризации, химизм полимеризации, зависимость констант сополимеризации от применяемого растворителя и катализатора, зависимость молекулярной массы бутилкаучука от температуры процесса.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	10
1.1. Бутилкаучук.....	10
1.2. Методы получения бутилкаучука.....	13
1.2.1. Технология получения бутилкаучука в суспензии.....	13
1.2.2. Технология получения бутилкаучука в растворе.....	15
1.3. Физико-химические основы процесса получения бутилкаучука в изопентане.....	18
1.3.1. Механизм полимеризации.....	18
1.3.2. Катализаторы.....	19
1.3.3. Получение высокомолекулярного бутилкаучука в растворе углеводорода.....	21
1.4. Патентный поиск.....	27
2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	33
2.1. Характеристика сырья и готовой продукции.....	33
2.2. Описание технологической схемы производства.....	38
2.2.1. Технологическая схема сополимеризации изобутилена и изопрена.....	39
3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	44
3.1. Материальный баланс реакционного узла.....	44
3.2. Энергетический баланс реакционного узла.....	46
3.3. Расчет энергоэффективности увеличения содержания полярной добавки в смеси растворителей.....	51
3.4. Технологический расчет.....	55
4. Аналитический контроль качества производства.....	57
5. Безопасность и экологичность производства.....	62
5.1. Основные опасные факторы производства.....	62
5.2. Отходы производства.....	64
5.3. Выбросы в атмосферу и сточные воды.....	64

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	67
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	68

ВВЕДЕНИЕ

Промышленность синтетического каучука является поставщиком инновационной продукции, применение которой затрагивает многие области потребительского рынка. Мировой объём производства и потребления синтетических каучуков за 2015 г. составил около 14,43 млн. т. В России в 2015 г. было произведено около 1241 кт, что соответствует 8,6% от общемирового показателя [1]. Значительное количество производимого в России каучука отправляется на экспорт. Объём экспорта в 90-х годах составлял более 50% от объёма выпуска продукции. Почти половина экспортных поставок приходится на бутиловые и изопреновые каучуки. Крупнейшими покупателями российского синтетического каучука являются Китай, США, Словакия, страны СНГ. Доля России на китайском рынке каучуков составляет 46%. В настоящее время значительная часть продукции реализуется на внутреннем рынке посредством прямых поставок на смежные заводы.

Бутилкаучук представляет собой значимый продукт промышленности синтетического каучука. Анализ производства свидетельствует о ежегодном наращивании объёмов выпуска этого полимера. Более 80% сополимеров изобутилена и изопрена используется в шинной и резинотехнической промышленности. В России шинная промышленность потребляет каучук марки БК-1675 Н, данная марка каучука производится на заводах ПАО «Нижнекамскнефтехим» суспензионным способом и ООО «Тольяттикаучук» полимеризацией в растворе. Качественным отличием бутилкаучука полученным полимеризацией в растворе является показатель непредельности (1,8% мол. против 1,6% мол.). Зарубежными аналогами данной марки являются: полисарбутил (Канада), эксолбутил – 268 и бюкарбутил – 5000NS (США), эссобутил – 268 (Англия). Данные аналоги в сравнение с каучуком, производимым в России имеют более низкие показатели вязкости по Муни и значения молекулярных масс [2].

Целью дипломной работы является оптимизация технологии растворной полимеризации бутилкаучука. В соответствии с указанной целью задачами данной работы являются:

- снижение энергетических затрат
- увеличение содержания полярной добавки в шихте
- повышение температуры процесса
- замена хладагента

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Бутилкаучук

Бутилкаучук – это продукт взаимодействия изобутилена и небольшого количества изопрена [1-5% (масс.)], полученный путем низкотемпературной катионной сополимеризации катализаторами являются $AlCl_3$ в CH_3Cl или ГАОС в i – пентане [3]. На рисунке 1.1 представлена формула бутилкаучука и реакция образования.

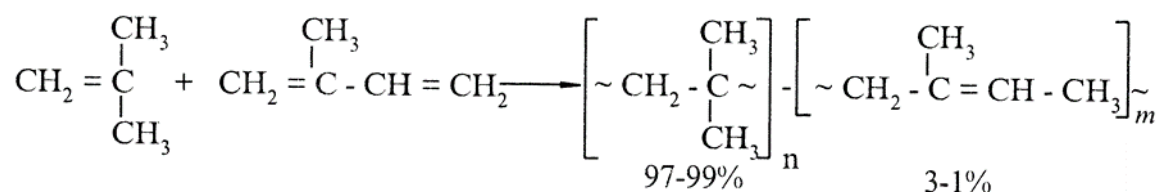


Рисунок 1.1 Реакция образования бутилкаучука

Структура бутилкаучука представляет из себя макромолекулы, имеющие линейное строение с чередованием групп изобутилена и изопрена, присоединение изопрена происходит полностью в 1,4 – транс положение «голова – хвост». В данных макромолекулах присоединение типа «изопрен – изопрен» отсутствует [4]. Значение молекулярной массы M_{η} каучука, используемого в промышленности, составляют примерно 30000 до 70000. Каучуки со значением молекулярной массы менее 30000, в вулканизированном состоянии обладают высокой липкостью и малой прочностью. Данные свойства затрудняют получение сополимера при непрерывном процессе. Низкие значения газонепроницаемости, высокая озоностойкость и диэлектрические свойства, являются исключительной особенностью бутилкаучука [5]. По данным характеристика бутилкаучук превосходят только этилен – пропиленовый каучук и тиokol, которые имеют более высокие значения газонепроницаемости так как упаковка данных макромолекул более плотная.

Свойства эксплуатации БК производимых в России складываются из значений молекулярных масс и ненасыщенности, типа противостарителя.

В обозначении торговой марки БК первые две цифры означают среднее значение содержания изопреновых звеньев в мольных процентах, в десятых долях. Другие две цифры характеризуют значение вязкости по Муни, в соответствии со значениями в тысячах к.е. молекулярных масс.

«Характеристики отечественных марок»[3], приведены в таблице 1.1

Большая часть производимых бутилкаучуков применяется для производства резины в шинной промышленности. Данное применение обусловлено высокими значениями газонепроницаемости, например, автокамеры из бутилкаучука в 10 раз превосходят автокамеры из натурального каучука. БК применяют не только в шинной промышленности, но и благодаря теплостойкости нашел применение для производства аппаратов работающих при высоких температурах примером могут служить транспортерные ленты и паропроводные рукава, эксплуатирующиеся при значительно высоких температурах. Вулканизаты бутилкаучука обладают химической стойкостью к многим достаточно агрессивным средам, поэтому БК может применяться в качестве резинового покрытия аппаратуры химических производств, работающих в интервалах температур до 375 – 400 К. Совмещение различных характеристик дает возможность применения бутилкаучука в различных областях использования высокомолекулярных соединений таким примером может служить: производство герметиков, различных прорезиненных тканей, изоляция кабелей как высокого, так и низкого напряжения

Таблица 1.1 – «Характеристика марок бутилкаучука, производимых в России» [3].

№ п/п	Марка	Вязкость по Муни при 373 К, (8 мин.)	Ненасыщенность, % (мол.)	Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	Условное напряжение при удлинении 400% МПа, не менее	Относительное удлинение при разрыве, %, не более	Остаточное удлинение, %, не более	Содержание золы, % (масс)	Содержание неозона Д, % (масс)	Область применения
1	БК-0845Т (Н)	45±4	0,8±0,2	17,5	-	700	-	0,35	0,1-0,3	озоностойкие кабельные резины
2	БК-1040 Т	42±4	1±0,2	17,5	-	700	-	0,40	0,1-0,3	резиновые изделия общего назначения
3	БК-1050 Т	≥47	1±0,2	17,5	-	700	-	0,40	0,1-0,3	резиновые изделия общего назначения
4	БК-1645Т	45±4	1,6±0,2	17,5	-	600	-	0,35	0,1-0,3	латексы
5	БК-1675Т (Н)	75±5	1,6±0,2	19	7,8	600	-	0,40	0,1-0,3	автокамеры, диафрагмы форматоров-вулканизаторов
6	БК-2045Т(Н) (М)	45±4	2±0,2	17,5	7,3	600	-	0,40	0,1-0,3	изделия медицинского и пищевого назначения, теплостойкие изделия, окрашенные в светлые тона, низковольтные кабельные резины
7	БК-2055Т	55±5	2±0,2	17,5	7,3	600	-	0,35	0,1-0,3	-
8	БК марка А	40000	1±0,2	-	-	700	20	0,25	0,1-0,5	резиновые изделия общего назначения
	БК марка Б	35000-39000	1±0,2	-	-	700	20	0,25	0,1-0,5	»
	БК марка В	30000-34000	1±0,2	-	-	700	25	0,25	0,1-0,5	»

1.2. Методы получения бутилкаучука

Существует два промышленных способа получения бутилкаучука.

Первый способ заключается в проведении процесса в среде растворителя (например, метил- или этилхлорид), не растворяющего сополимер. По данному способу образуется дисперсия каучука в растворителе. Такая дисперсия сополимера обладает более низкой вязкостью, что способствует повышению концентраций мономеров в углеводородной шихте [22-35% (мас.)]. Бутилкаучук полученный по данной технологии обладает высокой степенью линейности макромолекул и малым значением коэффициента полидисперсности макромолекул ($n = M_w/M_n = 2 - 3$). Но применение галогенуглеводородов как дисперсионной среды не только повышает вредность химического производства, но и затрудняет разделение возвратных продуктов настолько, что их просто невозможно подвергнуть регенерации, поэтому они направляются на сжигание.

Второй способ получения бутилкаучука идентичен с проведением синтеза растворных каучуков. Данный процесс осуществляют в среде углеводородного растворителя, растворяющего каучук. Получаемая гомогенная среда обладает высокой вязкостью, поэтому в полимеризате не достигается высокая концентрация сополимера. Но данный способ обладает целым рядом преимуществ перед суспензионным методом. Появляется возможность проведения процесса сополимеризации при гораздо более высоких температурах, благодаря хорошей растворимости образующегося полимера в растворителе достигается максимально длительное время непрерывной работы реактора. Дозирование каталитического комплекса и мономеров, подаваемых на полимеризацию позволяет регулировать молекулярную массу и полидисперсность, образующегося сополимера.

1.2.1. Технология получения бутилкаучука в суспензии

Процесс осуществляется при температуре минус 100 °С в присутствии катализатора AlCl_3 , в среде хлористого метила. Активность данного катализатора существенно зависит от природы растворителя и микропримесей протодоноров. Присутствие в системе микропримесей H_2O , HCl , $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ является причиной заметного снижения молекулярной массы БК. Для предотвращения данного явления исходные реагенты подвергают тщательной осушке и очистке [6].

На величину молекулярной массы также оказывает влияние увеличение содержания изопрена в исходной шихте, что приводит к увеличению общей ненасыщенности образуемого сополимера. На рисунке 1.2 показана зависимость ненасыщенности бутилкаучука и молекулярной массы от содержания изопрена в исходной шихте.

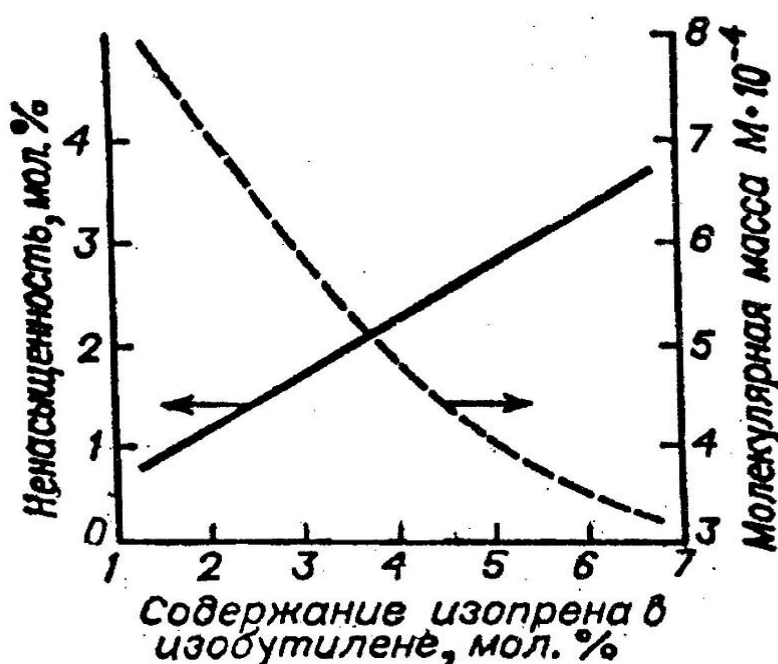


Рисунок 1.2 «Зависимость ненасыщенности (-) и молекулярной массы (---) бутилкаучука от количества изопрена в смеси» [3].

Активность мономеров при проведении процесса в метилхлориде составляет: r_1 (изобутилен) = 2,25 и r_2 (изопрен) = 0,40, данное различие констант сополимеризации, приводит к увеличению общей ненасыщенности бутилкаучука [3].

Для приготовления шихты смешивают потоки *i*-бутилена, изопрена и CH_3Cl . Соотношения мономеров определяют маркой производимого БК. Шихту захлаживают до температуры примерно минус $96\text{ }^\circ\text{C}$ и направляют в полимеризатор. Так же в нижнюю часть реактора подается раствор катализатора. Катализаторный раствор подается на полимеризацию с постоянной рабочей концентрацией $0,1\text{ мас.}\%$. Регулирование температуры реакции может осуществляться или давлением испаряющегося этилена или дозировкой раствора катализатора. Время продолжительности реакции составляет $30 - 40$ минут, при этом конверсия изобутилена составляет 75% . Суспензия, содержащая $8 - 12\%$ полимера, непрореагировавшие мономеры и метилхлорид, и стоппер (метиловый или изопропиловый спирт) смешиваются в переточной трубе, для дезактивации катализатора и поступает в двухступенчатый дегазатор. Температура первой стадии дегазации поддерживается в пределах $375 \pm 3\text{ K}$. В дегазатор первой ступени вводят суспензию антиагломератор (стеарат кальция или цинка) и антиоксиданта (ирганокс или неозон Д). После дегазатора первой ступени, пульпа каучука поступает в вакуумный дегазатор второй ступени. Сушка каучука происходит в воздушной сушилке при температуре $388 \pm 5\text{ K}$, содержание влаги в каучуке после сушки составляет $0,5\%$.

1.2.2. Технология получения бутилкаучука в растворе

Сополимеризацию проводят в углеводородном растворе при температуре от минус 60 до минус $90\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве катализатора используют комплексные алюминийорганические соединения. Для получения бутилкаучука в растворе используют растворители, хорошо растворяющие каучук при низких температурах. Подходящим растворителем является изопентан, хорошо очищенный от примесей, ингибирующих полимеризацию.

Большинство изученных примесей являются или ядами катализатора, или агентами передачи полимерной цепи на мономер, так же могут одновременно являться каталитическими ядами и агентами передачи цепи на мономер.

Каталитические яды в первую очередь отравляют активные центры катализатора, следовательно, выход полимера снижается, что не влияет на значение молекулярной массы. Примерами основных наиболее сильных каталитических ядов являются такие соединения, как метил-трет-бутиловый эфир (0,00002% масс), ацетонитрил (0,0002%), этанол (0,0002%), трет-бутанол (0,0005%), *i*-пропанол (0,0001%), метанол (0,0005%), хлорвинил (0,0025%) и др. Значения предельно допустимых концентраций приведены в скобках. Если каталитические яды участвуют в передаче цепи, то оказывают существенное значение на молекулярную массу сополимера. Примерами агентов передачи цепи являются 2-хлор-2-метилпропан (0,00025%), смесь 2,4,4-триметилпентен-2 и 2,4,4-триметилпентен-1 (0,005%), HCl (0,0005%) и др.

Некоторые примеси являются, как и ядами, так и передатчиками цепи, что оказывает влияние на снижение молекулярной массы и на выход образующегося полимера. Наибольшее воздействие на один из показателей будет зависеть от природы примесей, а именно тем, какой является в большей степени агентом передачи цепи или ядом катализатора. При завышении показателей выше предельно – допустимых концентраций можно наблюдать не только снижение молекулярной массы и значения выхода сополимера, но и полное прекращение процесса полимеризации. К соединениям, являющимся ядами и агентами передачи, можно отнести димеры изопрена (0,00004%), 1,3-циклопентадиен (0,003%), α -бутилен (0,72%), толуол (0,2%) и др.

При полимеризации в растворе, так же, как и для суспензионной полимеризации, повышение концентрации изопрена приводит к увеличению ненасыщенности бутилкаучука. Применение алифатических растворителей и катализаторов на основе алюминийорганических соединений позволяет получать каучуки большей ненасыщенности, чем при проведении процесса в присутствии $AlCl_3$ в среде метилхлорида. При сополимеризации в изопентане неопределенность каучука не зависит от степени превращения мономеров, в отличие от суспензионной полимеризации [6].

Реакционная смесь готовится смешением изобутилена, изопрена и изопентана при температуре 183 К. Соотношения реагентов определяются маркой получаемого бутилкаучука. Приготовление раствора катализатора происходит путем смешения изопентана, этилалюминийсесквихлорида и модификатора. После чего готовый комплекс подается на сополимеризацию.

Сополимеризация проводится в объёмном реакторе смешения, снабженным рубашкой и мешалкой. В рубашку подается жидкий этилен. Съём тепла происходит за счет испарения жидкого этилена. для съёма тепла. Температура в зоне реакции составляет 188 ± 5 К. Полимеризат, выходящий из реактора содержит 10 – 15 мас. % полимера, смешивается со стоппером (метилловый или этиловый спирт) для дезактивации каталитического комплекса.

Выделение полимера из полимеризата осуществляется общепринятым методом для растворных каучуков. Полимеризат из усреднителя поступает в систему двухступенчатой дегазации, где под воздействием горячей воды и острого пара происходит образование крошки каучука в воде. Пульпа каучука со стадии дегазации поступает на концентрирование, отжим и сушку.

Отжим крошки каучука осуществляется в аппаратах шнекового типа – экструдерах. Влажная крошка выдавливается через отверстия фильтры под давлением, на выходе попадает в область малого давления, что приводит к моментальному отделению пара и удалению влаги из каучука. Ножи, вращающиеся внутри камеры, режут каучуковую крошку на оптимальные для дальнейшей обработки гранулы. Камера соединена с источником сжатого воздуха компрессором, который выдувает каучуковую крошку из камеры и транспортирует ее по воздушному транспортеру с большой скоростью в циклон сушиллки.

Известен способ выделения полимеров из полимеризата с помощью дегазирующего экструдера. Полимеризат, подаваемый в систему, под давлением и при нагревании, напрямую сбрасывают в зону подачи полимеризата в экструдер, так что испарение мономера или растворителя происходит в вентиляционном отверстии. Это приводит к большому объему

потока пара низкого давления, который рассеивается с минимальным уносом полимера в направлении камеры конденсации. Это выгодно тем, что вентиляционная зона образована посредством секции цилиндра экструдера с увеличенным внутренним диаметром. Подача материала происходит в зону расширения цилиндрического корпуса экструдера или на одном из краёв увеличения, или за их пределами увеличения, если расширение находится выше от выхода потока. Таким образом, газ может быть направлен в область наконечника винта в противотоке к потоку полимера [7].

В сушильной машине с кипящим слоем, осуществляется сушка и охлаждение каучука в слое управляемого воздушного потока. Этот процесс обеспечивает максимальную эффективность, снижая температуру частичек каучука во много раз, до достижения оптимального значения температуры необходимой для прессования.

1.3. Физико-химические основы процесса получения бутилкаучука в изопентане

1.3.1. Механизм полимеризации

Полимеризация изобутилена протекает по катионному механизму, как и для других мономеров для изобутилена можно выделить четыре элементарные стадии процесса полимеризации: инициирование – образование АЦ (активных центров), которые несут положительный заряд; рост цепи – присоединение мономера к АЦ; ограничение роста цепи – обрыв материальной цепи и передача цепи. Каждая из стадий может включать более одного элементарного акта.

В катионной сополимеризации активность реагирующих мономеров в большей степени будет зависеть от реакционной среды, также активность зависит и от строения мономеров. Активность мономеров убывает в ряду:



Данный ряд указывает на большое значение влияния полярного фактора на активность по сравнению с анионной полимеризацией [8].

Процесс полимеризации изобутилена в присутствии кислот Льюиса в сочетании с кислотой Бренстеда включает в общем случае следующие стадии:

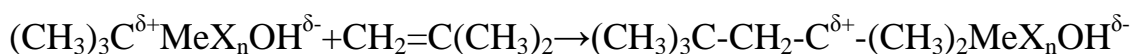
- формирование каталитического комплекса



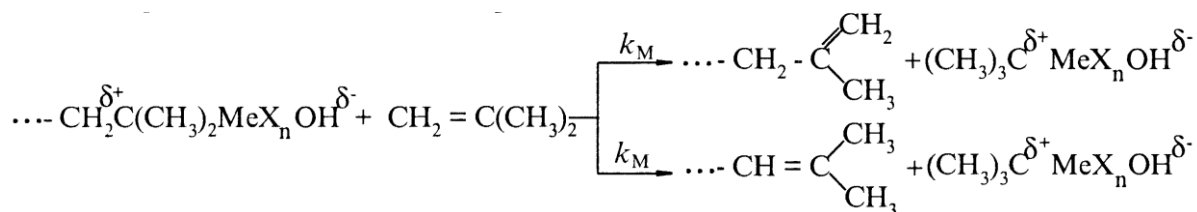
- инициирование



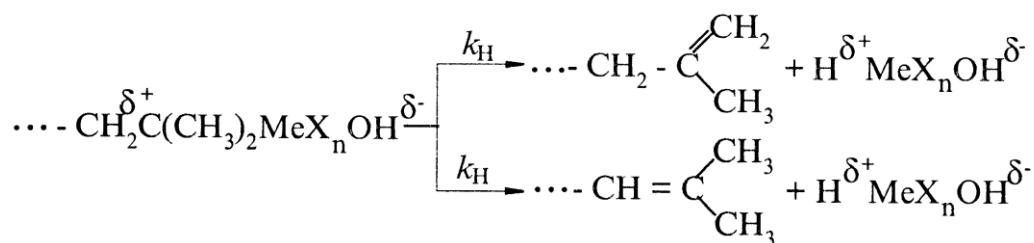
- рост цепи



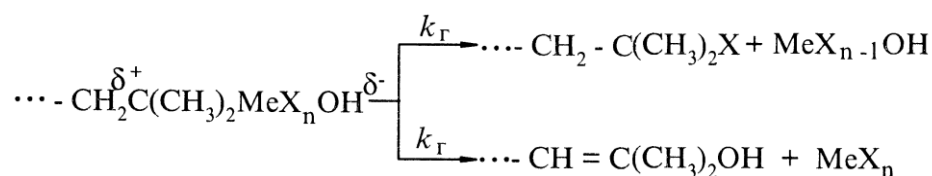
- передача цепи на мономер



- передача протона на противоион (вероятная реакция)



- обрыв цепи с захватом фрагмента противоиона



Возможен также обрыв на примесях.

1.3.2. Катализаторы

Катионная полимеризация, катализируется веществами, которые являются акцепторами электронов, т.е. кислотами Льюиса:

- 1) протонными кислотами (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , HCl , CCl_3COOH и др.);
- 2) апротонными кислотами – реагентами Фриделя – Крафтса общей формулы MeX_n (Me – металл, как правило, \square - \square групп периодической системы, X - галоген), в частности BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , ZnCl_2 и др.;
- 3) алкилгалагенидами металлов, как правило, \square - \square групп периодической системы (R_2AlBr , RAlCl_2 и т.п.)
- 4) солями стабильных ионов карбония (трифенилметила – $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\delta+} \text{A}^{\delta-}$; тропилия – $\text{C}_7\text{H}_7^{\delta+} \text{A}^{\delta-}$, где $\text{A} = \text{SbCl}_6^-$, PF_6^- , AlCl_4^- и др.), оксония, например, $\text{R}_3\text{O}^{\delta+} \text{A}^{\delta-}$, где $\text{A} = \text{BF}_4^-$, SbCl_6^- и др., $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 и т.д.

Процесс катализируют также оксиды и соли некоторых металлов [Al_2O_3 , $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, MgCl_2 , $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ и др.], природные (флоридин, бентонит, аттапульгит) и синтетические алюмосиликаты, излучения высокой энергии. Возможность комбинирования представленных соединений предоставляет многообразие каталитических систем, данные системы будут обладать различными значениями активности и селективности. Полимеры с наибольшим значением молекулярной массы почти всегда образуются при использовании самых активных соединений. Активность протонных кислот зависит от их силы и может меняться от температуры, давления, полярности среды. При полимеризации изобутилена, в конкретных условиях (195 К) активность катализаторов убывает в ряду: $\text{BF}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{AlBr}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{VCl}_3 > \text{VBr}_3$.

Для инициирования катионной сополимеризации апротонными кислотами, используют малые количества сокатализатора – ионногенного вещества – например, воду, галогенводородные кислоты, спирты, алкиленоксиды, α, β – галогенэфиры и т.п.

Наиболее интересны относительно новые комплексные катализаторы на основе $\text{R}_n\text{AlHa}_{3-n}$ ($n = 1, 2$). Моно- и диалкилалюминийгалогениды, образующие катионные системы в сочетании с водой и спиртом. Они не иницируют

полимеризацию в особо чистых условиях или проявляют низкую активность. Галогеналюминийорганические соединения (ГАОС), являются веществами значительно реакционноспособными по отношению к Н-соединениям. Особо значимым является комплексообразование ГАОС с H_2O , при котором взаимодействие компонентов или не затрагивает связи Al-C или не сопровождается координацией растворителя с продуктом реакции (алифатические и ароматические растворители). По этому пути образуются, например, аквакомплексы ГАОС с H_2O .

Для получения полимеров и сополимеров изобутилена самых высоких молекулярных масс могут использоваться металлсодержащие катализаторы. Включающие инициатор и активатор на основе, образующие вместе реакционноспособный катион и некоординирующий анион. В качестве инициатора используют соединения формулы Cr^*MMe_3 , где Cr^* - η^5 - пентаметилциклопентадиенил, М – Ti, Hf или Zr, Me – метил, активатор получают взаимодействием $B(C_6F_5)_3$ с соинициатором, при этом соинициатор может быть выбран из группы, состоящей из спирта, тиола, карбоновой кислоты или фторированного спирта.

1.3.3. Получение высокомолекулярного бутилкаучука в растворе углеводорода

Процесс осуществляется при температуре 188 ± 5 К, в растворе изопентана и хлористого этила, с использованием в качестве катализатора 1 : 1 аквакомплексов галоидалюминийорганических соединений $R_nAlCl_{3-n} \cdot H_2O$.

Сополимеризацию изобутилена с изопреном проводят при низких температурах, так как с повышением температуры полимеризации заметно снижается молекулярная масса полимера. Зависимость молекулярной массы полимера от температуры представлена на рисунке 1.3

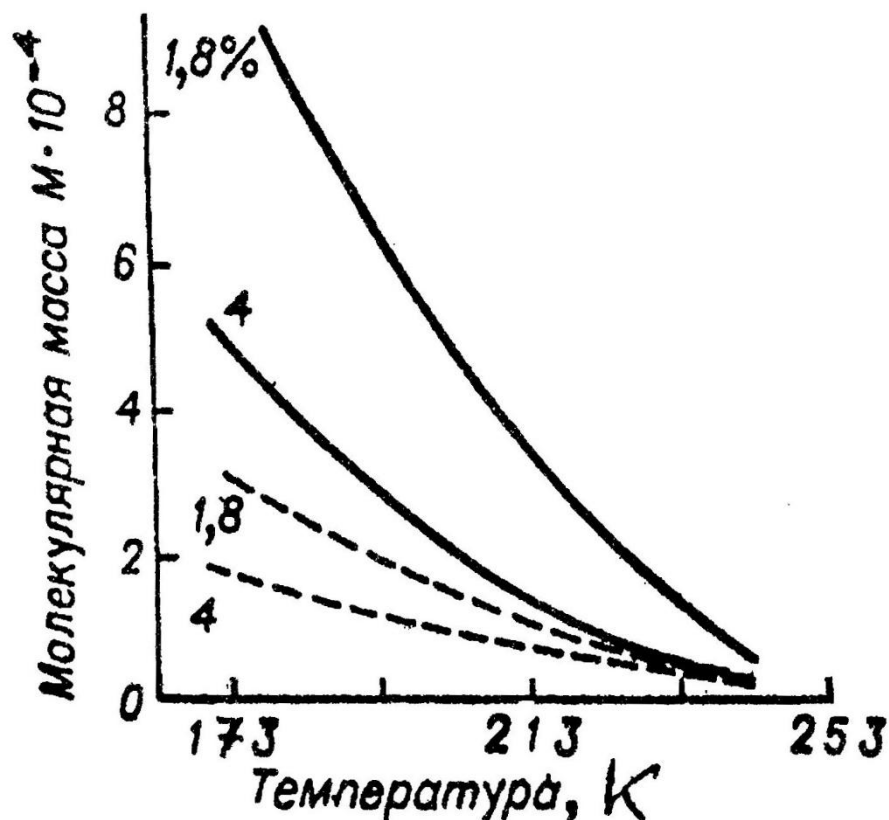


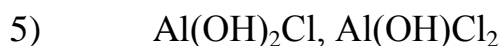
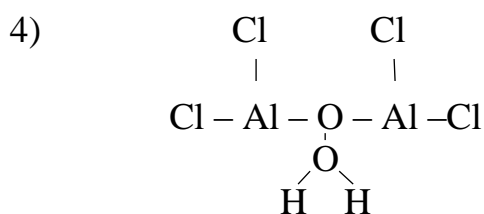
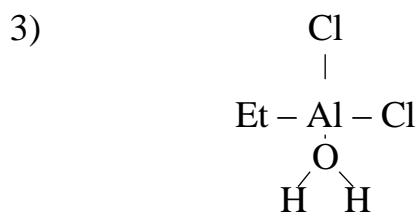
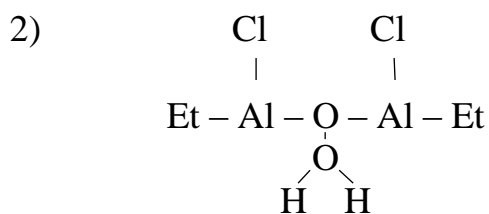
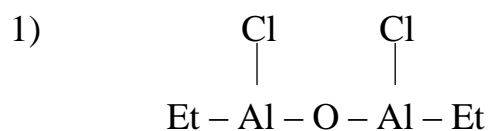
Рисунок 1.3 «зависимость молекулярной массы бутилкаучука от температуры полимеризации в этилхлориде (-) и изопентане (--). Числа у кривых – содержание изопрена» [6].

Катализатором полимеризации являются протонированные комплексы этилалюминийсесквихлорида (ПК ЭАСХ). Этилалюминийсесквихлорид представляет собой эквимолекулярную смесь диэтилалюминийхлорида и этилалюминийдихлорида.

$(C_2H_5)_2AlCl$ – диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ)

$C_2H_5Al(Cl)_2$ – этилалюминийдихлорид (ЭАДХ)

При этом взаимодействии в зависимости от условий, в основном, от соотношения ЭАСХ: H_2O происходят сложные превращения с образованием растворимых и нерастворимых в изопентане соединений следующего состава:



«Активными в процессе полимеризации являются комплексы 2-4. Алюмоксаны, входящие в состав катализатора, образующиеся при взаимодействии ЭАСХ с большим количеством воды и характеризующиеся высокой степенью гидролиза ЭАСХ, они менее растворимы в изопентане. При значительном избытке воды образуются гидроксиды алюминия и гидроокись алюминия (5,6), выпадающие в осадок и не являющиеся активными при полимеризации» [6].

Катионная сополимеризация изобутилена с изопреном особо чувствительна к изменению соответствующих компонентов системы и условиями проведения процесса. В таблице 1.2 приведены «константы r_1 и r_2 сополимеризации изобутилена с изопреном в зависимости от применяемого растворителя и катализатора» [3].

Таблица 1.2 – «Константы сополимеризации изобутилена в зависимости от применяемого растворителя и катализатора» [3].

Катализатор	Растворитель	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	Температура, К
$AlCl_3$	метилхлорид	$2,5 \pm 0,5$	$0,4 \pm 0,1$	1	176
$C_2H_5AlCl_3$	гексан	0,80	1,28	1,02	193
$C_2H_5AlCl_2$	гексан- метилхлорид (88/12)	1,17	1,08	1,26	193
$C_2H_5AlCl_2$	гексан- метилхлорид (50/50)	1,90	1,05	1,99	193
$C_2H_5AlCl_2$	гексан- метилхлорид (12/88)	2,15	1,03	2,21	193
$C_2H_5AlCl_2 - Cl_2$	метилхлорид	$2,5 \pm 0,5$	-	-	283
$C_2H_5AlCl_3 * 0,3 H_2O$	метилхлорид	2,25	0,4	0,9	188
$C_2H_5AlCl_2 * H_2O$	изопентан	$0,98 \pm 0,03$	0	-	188
$(C_2H_5)_{1,5} * AlCl_{1,5} * H_2O$	изопентан	$0,99 \pm 0,03$	0	-	188

На выход полимера и молекулярные характеристики влияет состав катализатора. Эффективность каталитических систем увеличивается в ряду $AlCl_3 \cdot H_2O < (AlCl)_2O \cdot H_2O < [AlCl_2 \cdot H_2O + (AlCl)_2O \cdot H_2O]$. В таблице 1.3 показано «влияние состава катализатора на константы сополимеризации, а

также на свойства и выход бутилкаучука (изопрен, концентрация изопрена 2,34%, содержание катализатора $6,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 188 К, 900 с)» [3].

Таблица 1.3 – «Влияние состава катализатора на константы сополимеризации, а также на свойства и выход бутилкаучука» [3].

Показатели	Содержание аквакомплекса $\text{RAlCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в расчете на RAlCl_2 %масс								
	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Константы сополимеризации $\pm 0,003$	1,39	1,21	1,14	-	1,04	-	0,98	0,98	0,98
r_1									
r_2	0	0	0	-	0	-	0	0	0
Выход полимера, г (в пересчете на комплекс $\text{RAlCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	110	200	300	400	450	550	650	810	1000
Степень полимеризации и макромолекул ($P_n \cdot 10^{-3}$)	6,5	11,6	14,2	16,5	19,0	20,0	23,0	24,1	26,2
Содержание ненасыщенных $\text{C}=\text{C}$ -связей в составе макромолекул бутилкаучука, % масс	1,63	1,75	1,90	2,10	2,20	2,28	2,32	2,30	2,34

Примечание. Для AlCl_3 в CH_3Cl $r_1 = 2,25 \pm 0,003$; $r_2 = 0,4 \pm 0,001$

В присутствии $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в зависимости от его содержания в смеси с $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$) возрастают молекулярная масса (отсутствует передача цепи на мономер в процессе сополимеризации изобутилена с изопреном), степень ненасыщенности макромолекул и выход полимера. Образующийся сополимер, имеет изобутиленовые последовательности, которые разделены одной молекулой изопрена, тогда как использование AlCl_3 в CH_3Cl ведет к статической сополимеризации изобутилена с изопреном.

Степень полимеризации увеличивается при повышении концентраций мономеров и при понижении температуры реакции. Наиболее высокомолекулярные фракции (10 – 20% масс. полимера с $M_{\text{в}}$ более $1,5 \cdot 10^6$) представляют разветвленные полимеры со среднемассовым числом узлов ветвлений 10 – 12. На рисунке 1.3 представлена «зависимость содержания С=С-связей в бутилкаучуке от концентрации изопрена, температуры и конверсии мономеров» [3].

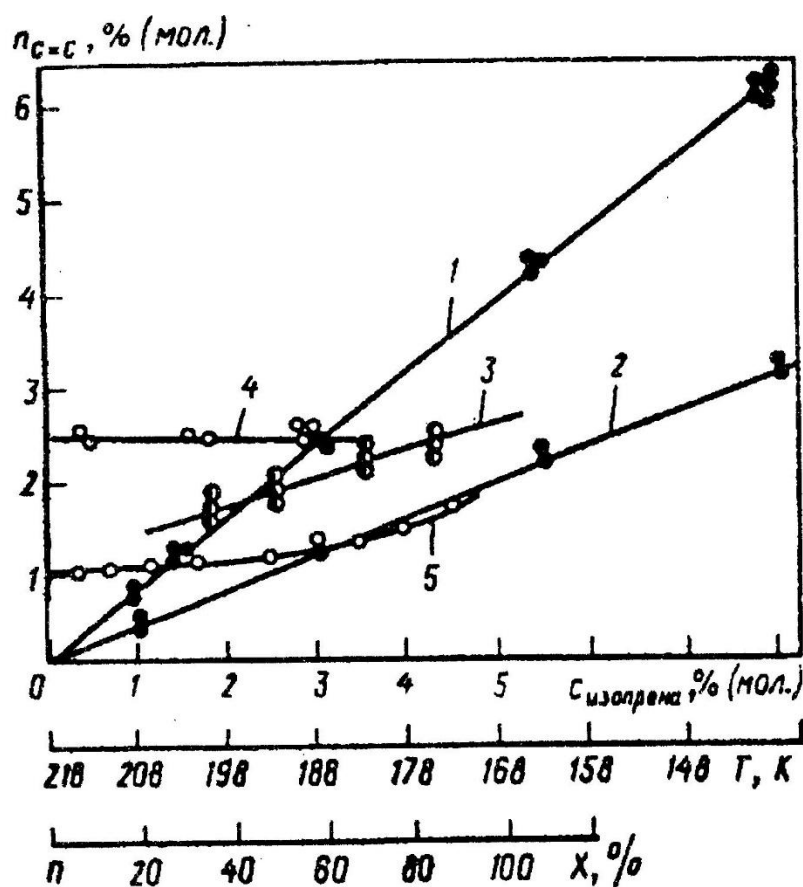


Рисунок 1.4 «зависимость содержания С=С-связей в бутилкаучуке от концентрации изопрена (1,2), температуры (3) и конверсии мономеров (4,5): 1,2,3,4 – катализатор $(C_2H_5)_{1,5} \cdot AlCl_{1,5} \cdot H_2O$, растворитель – изопентан; 2,5 – $AlCl_3$, растворитель – хлорметан (173 К, 900 с); концентрация мономеров, моль/л; 1,2 – 3,1; 3 – 4,88; 4,5 – 2,44» [3].

Отличительной особенностью данного процесса является практически отсутствие передачи цепи через мономер, увеличение реакционной способности мономеров, независимость содержания двойных связей в

бутилкаучуке от степени превращения. При повышении температуры при одинаковых составах смесей мономеров, содержание двойных связей в каучуке уменьшается.

По данной технологии получают каучуки, имеющие высокие эксплуатационные характеристики в отличие от БК полученного в суспензии, также позволяет регулировать ММР в широких пределах

1.4. Патентный поиск

Чтобы определить технический уровень разрабатываемой темы был произведен патентный поиск по международной патентной классификации С 08 F 210/12, С08F 10/10, С08F 4/629. Результаты патентного поиска внесены в таблицу 1.4

Таблица 1.4 - Список изобретений, имеющих отношение к исследуемой теме

Номер патента	Название	Правообладатель	Источник
1	2	3	4
Патент № 2298015 Заявлен 24.01.2002	«Способ получения высокомолекулярных полимеров изобутилена» [9].	Ленксесс Инк.(СА)	Интернет
Патент № 2259376 Заявлен 29.04.2004	«Способ получения бутилкаучука» [10].	ООО«Тольяттикаучук»	Интернет

Продолжение таблицы 1.4

1	2	3	4
Патент № 2270839 Заявлен 13.09.2004	«Способ получения бутилкаучука» [11].	Щербань Г.Т.	Интернет
Патент № 2527964 Заявлен 10.09.2014	«Способ управления процессом сушки бутилкаучука» [12].	Федеральное государственное унитарное предприятие "Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева" (RU)	Интернет

Сравнительная характеристика наиболее близких технологических решений представлена в таблице 1.5

Таблица 1.5 - Сравнительная характеристика патентных данных

Номер патента	Название	Цель	Сущность
1	2	3	4
№2270839	«Способ получения бутилкаучука» [11].	«Повышение производительности, снижение сырьевых и энергетических затрат, улучшение качества бутилкаучука» [11].	«В предлагаемом способе получения БК сополимеризацию

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3	4
			<p>изобутилена с изопреном проводят в присутствии катализатора в среде разбавителя – хлорорганического соединения, выбранного из группы, включающей хлорметан, дихлорметан, хлорэтан, 1,2-дихлорэтан, и углеводородного растворителя. Используют в качестве углеводородного растворителя насыщенные углеводороды C₅ – изопентан, пентан, неопентан или их смеси, хлорорганическое соединение вводят в количестве 20-50% от массы углеводородной шихты. Массовое соотношение хлорорганического соединения к изобутилену выдерживают в пределах от 0,6:1,0 до 1,8:1,0 и изопрен подают на шихтование в количестве 2,5-3,5% от массы изобутилена» [11].</p>

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3	4
№2259376	«Способ получения бутилкаучука» [10].	«Увеличение выработки бутилкаучука в единицу времени» [10].	«Предполагается получение БК сополимеризацией изобутилена с изопреном в органическом растворителе под действием катализатора – протонированного водой этилалюминийсесквихлорида, имеющем суммарное содержание протонированных комплексов в пределах 5-45% при отношении протонированного комплекса на основе этилалюминийдихлорида (ПК ЭАДХ) к протонированному комплексу на основе диэтилалюминийхлорида (ПК ДЭАХ) от 0,01:1 до 0,5:1. В качестве органического растворителя предлагается использовать смесь хлорэтана и изопентана, взятых в таком соотношении, что содержание хлорэтана в шихте составляет от 25,5-40 мас. %» [10].

Основными техническими новшествами в патентных источниках являются: снижение энергетических и сырьевых затрат, повышение качества и увеличение выработки бутилкаучука.

На базе проведенного литературного патентного поиска предлагается следующее химическое решение, которое заключается в ведении полярной добавки в количестве от 25,5-40 мас.% от углеводородной шихты, при таком количестве полярной добавки, получаемый бутилкаучук не теряет растворимости в смеси, в которой он образуется, а раствор бутилкаучука имеет пониженную вязкость, что позволяет проводить полимеризацию до более глубокой конверсии мономеров, получать полимеризат с повышенным содержанием сухого остатка, что позволит увеличить выработку бутилкаучука в единицу времени и снизить энергозатраты производства за счет повышения температуры сополимеризации.

Предлагаем провести процесс сополимеризации по следующим параметрам процесса:

- 1) Состав шихты отобразим в таблице 1.6:

Таблица 1.6 – Состав шихты

Компонент	Содержание, мас.%
Изобутилен	42,7
Изопрен	1,3
Хлорэтан	35
Изопентан	21

- 2) Температура полимеризации минус 45 °С
- 3) Катализатор – раствор этилалюминийсесквилхлорид (ЭАСХ) в изопентане, с суммарным содержанием протонированных

комплексов 45%. Концентрация катализатора в изопентане - 8 г/л.
Расход катализатора на полимеризацию 25 л/ч.

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика сырья и готовой продукции

Используемое сырьё для проведения процесса сополимеризации изопрена с изобутиленом должно соответствовать требованиям, указанным в таблице 2.1

Таблица 2.1 – «Требования на исходные компоненты» [13].

№ п/п	Наименование сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов	Национальный стандарт, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья, стандарт организации	Регламентируемые показатели			
1	2	3	4			
1.	Изобутилен	ТУ 38.103504-81 с изменениями № 1-8	1. Внешний вид в сжиженном состоянии	Высший сорт		Первый сорт
	А	Б		Б		
	Бесцветная прозрачная жидкость					
	2. Реакция среды			нейтральная		
	3. Массовая доля изобутилена, %, не менее			99,95	99,93	99,90
	4. Массовая доля бутена-1, %, не более			0,02	0,02	0,02
	5. Массовая доля бутена-2-цис и бутена-2-транс, %, не более			0,01	0,05	0,05
	6. Массовая доля бутадиена-1,3, %, не более			0,02	0,02	0,02

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4			
			7. Массовая доля углеводородов (C ₃ и прочих C ₄), %, не более	0,01	0,01	0,01
			8. Массовая доля углеводородов C ₅ , %, не более	0,01	0,01	0,01
			9. Массовая доля изопрена, %, не более	-	-	-
			10. Массовая доля влаги, %, не более	0,002	0,002	0,002
			11. Массовая доля спиртов (метанола, этанола, триметилкарбинола), %, не более	0,001	0,001	0,001
			12. Массовая доля карбонильных соединений, %, не более	0,0002	0,0002	0,0002
			13. Ацетиленовые соединения	отс	отс	Отс
2.	Изопрен (из изобутилена)	ТУ 2411-005-48158319-10 Высший сорт Регламент производства изопрена		Высший сорт		
			1. Внешний вид	Прозрачная жидкость		
			2. Массовая доля изопрена, %, не менее	99,0		
			3. Массовая доля суммы бутенов и пентенов, %, не более	1,0		
			4. Массовая доля циклопентадиена (ЦПД), %, не более	0,0001		
			5. Массовая доля альфа-ацетиленовых углеводородов, %, не более	0,0002		

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4	5
			6. Массовая доля карбонильных соединений, %, не более	0,0003
			7. Массовая доля сернистых соединений, %, не более	0,0002
			8. Массовая доля метилаля, %, не более	0,0008
			9. МТБЭ, %, не более	0,0001
			10. Содержание нерастворимой влаги	отс
			11. Массовая доля перекисных соединений (на активный кислород), %, не более	0,0005
			3.	Изопентан-растворитель
2. Углеводородный состав, %:				
а) массовая доля суммы углеводородов C ₂ -C ₄ , не более	2,0			
б) массовая доля изопентана, не менее	96,5			
в) массовая доля нормального пентана, не более	2,0			
г) массовая доля «тяжелого» остатка (углеводородов C ₆ и выше)	отс			
3. Массовая доля циклопентадиена, %, не более	0,0001			
4.	Этил хлористый технический	ГОСТ 2769-92 или по импорту с аналогичными показателями	1. Внешний вид	Высший сорт прозрачная жидкость Бесцветная
			2. Массовая доля, %:	

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4	5
			- хлористого этила, не менее	99,3
			- хлористого винила, не более	0,001
			- нелетучего остатка, не более	0,001
			- воды, не более	0,003
			- кислот в пересчете на соляную кислоту (HCl), не более	0,0005
5.	Протонированный комплекс ЭАСХ (этилалюминийсесквихлорида)	Регламент производства протонированного комплекса ЭАСХ	1. Массовая доля, %: - алюминийорганических соединений (АОС) в пересчете комплекса на ЭАСХ	1-3
			- протонированного комплекса в АОС	0-50
			2. Массовое соотношение Cl:Al в АОС	1,9 - 2,2

«Физико-химические свойства сырья» [14] приведены в таблице 2.2

Таблица 2.2 – «Физико – химические свойства сырья» [14].

Показатель	Вещество			
	Изобутилен	Изопрен	Изопентан	Этилхлорид
Молекулярная масса, г/моль	56,08	68,11	72,15	64,5
Плотность, г/см ³	0,594	0,681	0,620	0,919
Температура кипения, С ⁰	-7	34,1	27,9	12,3
Температура плавления, С ⁰	-140,3	-146	-159,9	-138,7

Основные «физико-химические свойства бутылкаучука» [3] приведены в таблице 2.3

Таблица 2.3 – «Физико-химические свойства бутылкаучука» [3].

Наименование показателя	Значение
Плотность при 300 К, г/см ³	0,92
Показатель преломления, n_D^{278}	1,5078 – 1,5081
Температура стеклования, К	~204
Плотность энергии когезии, мДж/м ³	271
Удельная теплоемкость, кДж/(кг*К)	1,94
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м*К)	0,091
Коэффициент газопроницаемости $P \cdot 10^{18}$, м ² /(с*Н/м ²)	
Н ₂	54,3
О ₂	9,77
N ₂	2,44
Коэффициент диффузии для О ₂ ($D \cdot 10^6$), см ² /с	0,08
Коэффициент растворимости газов, м ² /Н	
Н ₂	$0,36 \cdot 10^{-6}$
О ₂	$1,20 \cdot 10^{-6}$
N ₂	$0,54 \cdot 10^{-6}$
Диэлектрическая проницаемость	
при 1 кГц	2,30 – 2,35
при 50 МГц	2,2 – 2,3
при 1,3 ГГц	2,12
Тангенс угла диэлектрических потерь	
при 1кГц	0,0005 – 0,0009
при 50 МГц	0,0003 – 0,0009
при 1,3 ГГц	0,0004
Теплота горения, ккал/кг	11200
Температура вспышки, К	460
Температура самовоспламенения, К	675

Бутилкаучук должен соответствовать нормам и требованиям ТУ 2294-021-48158319-2012, указанным в таблице 2.4

Таблица 2.4 – «Характеристика БК по маркам в соответствии с техническими условиями» [3].

Наименование показателя	Норма по маркам		
	БК-1675М	БК-1675Н	БК-1675R
1 Вязкость по Муни UML 1+8 (125°С)	35-47	46-56	35-65
2 Разброс вязкости по Муни внутри партии, не более	8	8	15
3 Массовая доля летучих веществ, %, не более	-	0,3	1,5
4 Потеря массы при сушке, %, не более	0,4	0,3	1,0
5 Непредельность, % мол.	1,4-1,8	1,4-1,8	0,7-2,3
6 Массовая доля антиоксиданта, %:			
Ирганокс-1010 или его аналоги CAS № 6683-19-8	0,02-0,08	0,02-0,08	-
7 Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	13	13	-
8 Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	450	450	-
9 Условное напряжение при 300% удлинении, МПа, не менее	6	6	-
10 Вулканизационные характеристики:			
Минимальный крутящий момент (ML), дН·м	2,7-3,7	2,7-3,7	
Максимальный крутящий момент (MH), дН·м	13,0-18,5	13,0-18,5	
Время до начала вулканизации (tsl), мин	1,7-3,4	1,7-3,4	
Время до достижения 50% степени вулканизации (t'50), мин.	5,0-8,0	5,0-8,0	
Время до достижения 90% степени вулканизации (t'90), мин.	16,5-22,5	16,5-22,5	
11 Массовая доля золы, %, не более	0,35	0,40	-
12 Массовая доля железа, %, не более	0,020	0,020	-
13 Массовая доля стеарата кальция, %, не более	1,2	1,2	-
14 рН водной вытяжки	6,5-7,5	-	-
15 Наличие посторонних включений	О т с у т с т в и е		

2.2. Описание технологической схемы производства

Реактор применяемый для процесса сополимеризации имеет цилиндрическую форму, снабжен центральной всасывающей трубой. В нижней части реактора установлена пропеллерная мешалка для интенсивного перемешивания и турбулизации потоков, вокруг центральной всасывающей трубы расположены периферические трубки меньшего диаметра или полое сплошное кольцо. По центральной и периферической трубах циркулирует хладагент - испаряющийся этилен. Для более лучшего теплообмена днище и крышка аппарата оборудованы охлаждающими рубашками. Полимеризат из верхней части реактора выводится через переточную трубу, а в нижнюю часть через сопла подаются шихта и раствор катализатора. В результате вращения мешалки создается направленное движение реакционной массы по циркулирующей трубе сверху вниз, а обратно в верхнюю часть полимеризатора - по кольцевой трубчатке. Реакционная масса циркулирует в полимеризаторе в среднем 1,5-2 часа [15].

На рисунке 2.1 представлен технологический процесс получения БК.



Рисунок 2.1 технологический процесс получения БК, 1 – углеводородная шихта, 2 – раствор каталитического комплекса, 3 – полимеризат, 4 – крошка каучука в воде, 5 – каучук

2.2.1. Технологическая схема сополимеризации изобутилена и изопрена

Приготовление и охлаждение углеводородной шихты

Углеводородная шихта представляет собой раствор изобутилена с изопреном в среде изопентана с хлористым этилом.

Изобутилен с установки БК-4 поступает в емкость Е-293. Изобутилен из емкости Е-293 насосом Н-294 подается на приготовление углеводородной шихты в емкости Е-115 и Е-17.

Изопрен из емкости Е-194 установки И-3-9 насосом Н-195 подается по циркуляционной линии до установки БК-5 и возвращается в емкость Е-194. Циркуляция изопрена ведется постоянно во избежание образования термополимера, микропримесей, что снижает его качество. Изопрен из линии циркуляции подается в емкости Е-115 и Е-17.

Хлористый этил для приготовления шихты поступает из отделения Д-12 ТСЦ. Основной расход мономеров (изобутилена и изопрена) дозируется в емкость Е-115 для дополнительной очистки от спиртов, микропримесей и пр.

Приготовление шихты в емкости Е-17 осуществляется путем смешивания в потоке возвратной углеводородной фракции, подаваемой из емкости Е-142 насосом Н-143:

- изопрена, отбираемого из линии циркуляции;
- изобутилена, подаваемого из емкости Е-293 насосом Н-294.

Для усреднения (перемешивания) углеводородной шихты основная часть ее с нагнетания насоса Н-17б возвращается в емкость Е-17 через холодильник Т-17в или минуя его. Углеводородная шихта в холодильнике Т-17в охлаждается испаряющимся в межтрубном пространстве пропаном при 0°C .

Углеводородная шихта из емкости подается в холодильник охлаждается до температуры $0 - 10^{\circ}\text{C}$ за счет испарения в межтрубном пространстве пропана параметром 0°C . Из холодильника Т-11 поступает в холодильник Т-12, где охлаждается до температуры минус $25-40^{\circ}\text{C}$ и далее в отделение полимеризации.

Прием и дозировка катализаторного раствора

В качестве катализаторного раствора в процессе сополимеризации изобутилена с изопреном используется раствор протонированного комплекса этилалюминийсесквихлорида в изопентане (ПК ЭАСХ).

Катализаторный раствор поступает из отделения БК-5а установки ТИБА и принимается в одну из емкостей Е-27 периодически, по мере необходимости, партиями объемом 16 м^3 , где происходит его отстой от шлама не менее 4-х часов. Отстоявшийся катализатор передавливается азотом в рабочую емкость Е-27 через лимитную шайбу (во избежание взмучивания) по линии приема.

Из рабочей емкости Е-27 отстоявшийся катализаторный раствор насосом Н-28 подается на полимеризацию.

Схемой предусматривается подача катализаторного раствора давлением азота из рабочей емкости Е-27, что исключает:

- нагрев катализаторного раствора при малых дозировках на процесс полимеризации;
- ремонт насоса из-за поломок ввиду специфики перекачиваемого раствора (разложившийся катализатор по консистенции – песок).

Сополимеризация i - бутилена с изопреном

Узел полимеризации состоит из восьми параллельно смонтированных ниток. В каждую нитку входят: холодильник Т-75, холодильник Т-14 с отделителем 0-16 и полимеризатор Л-52 с отделителями 0-38 и 0-39.

Сополимеризация изобутилена с изопреном производится при температуре минус 80°C в полимеризаторе Л-52 в присутствии катализатора – ПК ЭАСХ и сопровождается выделением тепла до 240 ккал/кг полимера.

После холодильника Т-12 общий поток шихты делится на самостоятельные потоки (по числу полимеризаторов). На каждом потоке шихты установлены теплообменник Т-75 и холодильник Т-14, прибор измерения расхода, регулирующий клапан.

В холодильнике Т-14 шихта охлаждается до температуры не выше минус 80°C за счет испарения в межтрубном пространстве жидкого этилена при температуре минус 110°C и вакууме.

Шихта из холодильника Т-14 и катализаторный раствор от насоса Н-28 поступают в полимеризатор Л-52 непосредственно под перемешивающее устройство.

До начала заполнения шихтой полимеризаторов Л-52/1,8 конструкции ЛенНИИхиммаша шихта подается на промывку линии ППК и нижнего торцевого уплотнения осевого насоса.

В полимеризаторе Л-52 происходит процесс сополимеризации, при этом тепло реакции отводится испаряющимся этиленом, который подается в рубашку и в полость стакана полимеризатора.

В качестве стоппера реакции полимеризации используется раствор метилового спирта в смеси с возвратным изопентаном от насоса Н-148 или в смеси с возвратной углеводородной фракцией от насоса Н-143.

Стоппер с концентрацией 0,5-2,5% масс. готовится периодически в емкости Е-71, куда из емкости Е-147 насосом Н-148 подается расчетное количество возвратного изопентана или из емкости Е-142 насосом Н-143 – возвратная углеводородная фракция, а из мерника Е-70 в емкость Е-71 дозируется расчетное количество метанола, поступающего из отделения Д-1.

Из усреднителя Л-78 полимеризат насосом Н-79 подается на дегазацию на установку БК-6

Дегазация раствора бутилкаучука

На установке имеются две системы дегазации. В состав каждой системы входят: дегазатор первой ступени с двумя крошкообразователями дегазатор второй ступени с инжектором.

Полимеризат состоящий из раствора полимера непрореагировавших мономеров и хлористого этила с изопентаном подается в крошкообразователи на первую ступень дегазации.

Дегазаторы снабжены мешалками с наклонными лопастями, которые обеспечивают равномерное распределение крошки каучука во всем объеме водной фазы.

В крошкообразователь подается:

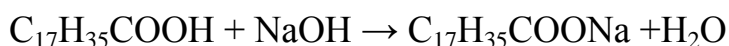
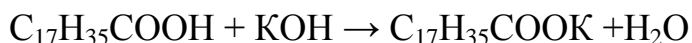
- острый пар вверх крошкообразователя, для дробления полимера, образования крошки каучука и испарения растворителя;
- полимеризат с двух сторон от каждого регулирующего клапана

- циркуляционная вода для дальнейшей транспортировки крошки каучука в дегазатор первой ступени.

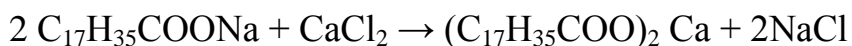
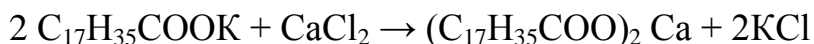
Для предотвращения агломерации крошки каучука в процессе дегазации и в процессе переработки в линию циркуляционной воды насосом из аппарата с мешалкой непрерывно подается суспензия антиагломератора, содержащая антиоксидант.

В качестве антиоксиданта используется Ирганокс-1010, SONGNOX 1010, RICHNOX 1010, EVERNOX, качестве антиагломератора - стеарат кальция.

Стеарат кальция получается в две стадии: на первой стадии проводится реакция омыления стеариновой кислоты водным раствором калиевой (натриевой) щелочи с образованием стеарата калия (натрия):



Затем при взаимодействии водных растворов стеарата калия (натрия) и хлористого кальция образуется стеарат кальция.



Выделение, сушка и упаковка каучука

Крошка каучука в воде из дегазатора насосом подаётся непосредственно в концентратор. Из концентратора сырая крошка каучука с влажностью 50-60% подаётся шнековым транспортёром отжимную машину. В отжимной машине производится обезвоживание крошки каучука до 7 – 11%. Затем крошка каучука поступает в сушильную машину, которая выполнена в виде шнекового пресса. По мере прохождения каучука через сушильную машину, температура его повышается, доходя на выходе до температуры 190-200°C (не более 230°C) при давлении до 30 кгс/см², в момент выхода массы каучука через профилированную головку сушильной машины происходит эффект дросселирования: вследствие резкого перепада давления вода мгновенно испаряется, разрывая каучук, при этом происходит быстрая сушка каучука и охлаждение.

3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Материальный баланс реакционного узла

Расчет материального и теплового баланса выполнен на основании данных регламента производства бутилкаучука в изопентане марки БК–1675Н производительностью 60 тыс.т/год.

1) Состав шихты отобразим в таблице 3.1

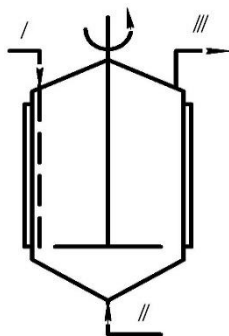
Таблица 3.1 – Состав шихты

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

- 2) Катализатор – протонированные комплексы этилалюминийсесквихлорида (ПК ЭАСХ), перед подачей на полимеризацию разбавляются изопентаном до получения 1% раствора масс. Расход ЭАСХ составляет 0,05% от массы мономеров
- 3) Непределённость каучука 1,4% мол.
- 4) Конверсия изобутилена 75%
- 5) Количество стоппера (метиловый спирт) – 1,5 %масс.

Для составления материального баланса покажем схему материальных

потоков на рисунке 3.1,



где:

I поток – раствор катализатора

II поток – шихта

III поток – реакционная смесь

Рисунок 3.1 Схема потоков

Произведем перерасчет годовой производительной мощности в кг/час. Примем, что календарная продолжительность года 365 суток, простой оборудования по графику планового производственного ремонта 32 суток. Отсюда эффективное время работы оборудования:

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

Часовая производительность оборудования:

$$G_{\text{БК}} = (60000 * 1000) / 7992 = 7507,5 \text{ кг/ч}$$

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

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

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

Следовательно, содержание изопрена в каучуке составит

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

$$G_{\text{И}} = \frac{7507,51 * 1,7\%}{100\%} = 127,63 \text{ кг/ч}$$

Тогда количество изобутилена составит:

$$G_{\text{ИБ}} = 7507,51 - 127,63 = 7380 \text{ кг/ч}$$

Найдем содержание каждого компонента в шихте.

С учётом конверсии изобутилена 75% количество его составит:

$$G_{\text{ИБ}} = 7380 / 0,75 = 9840 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем количество каждого компонента:

$$G_{\text{И}} = \frac{9840 * 1,2\%}{40\%} = 295,2 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{ЭХ}} = \frac{9840 * 23,5\%}{40\%} = 5781 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{ИП}} = \frac{9840 * 35,3\%}{40\%} = 8683,8 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем сколько изобутилена и изопрена не прореагировало:

$$G_{\text{ИБ}} = 9840 - 7380 = 2460 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{И}} = 295,2 - 127,63 = 167,6 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем количество катализатора и изопентана, требуемого для его растворения:

$$G_{\text{ЭАСХ}} = \frac{9840 + 295,2 * 0,05\%}{100\%} = 5,07 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{И}} = \frac{5,07 * 99}{1} = 501,93 \text{ кг/ч}$$

Найдем количество стоппера, подаваемого в интенсивный смеситель:

$$G_{\text{Стоппера}} = \frac{7507,51 * 1,5\%}{100\%} = 112,61 \text{ кг/ч}$$

Сведём полученные значения в таблицу материального баланса 3.2

Таблица 3.2 – Материальный баланс

Приход			Расход		
Наименование	кг/ч	% масс	Наименование	кг/ч	% масс
<u>Шихта:</u>			<u>Полимеризат:</u>		
i - бутилен	9840	39,20	i - бутилен	2460	9,8
Изопрен	295,2	1,17	Изопрен	167,6	0,66
i – пентан	8683,6	34,6	i - пентан	9185,73	36,6
Хлористый этил	5781	23,02	Хлористый этил	5781	23,02
<u>Раствор катализатора:</u>			Сополимер		
ЭАСХ	5,07	0,02	ЭАСХ	7507,51	29,9
Изопентан	501,93	1,99		5,07	0,02
Σ	25107	100	Σ	25107	100

3.2. Энергетический баланс реакционного узла

Общая формула для расчета теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5; \quad (3.1)$$

где:

Q_1 – теплота реагентов и катализатора,

Q_2 – теплота реакции,

Q_3 – теплота отводимая хладагентом,

Q_4 – теплота продуктов реакции,

Q_5 – потери в окружающую среду

Расчет теплоты реагентов и катализатора:

Физическая теплота сырья определяется по формуле:

$$Q_1 = c_p * G * t; \text{ где} \quad (3.2)$$

c_p – теплоемкость при данной температуре, Дж/К*кг;

G – количество вещества, кг/ч;

t – температура, К.

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

$$c_p' = A_0 + A_1 * (T/1000) + A_2 * (T/1000)^2 + A_3 * (T/1000)^3 + A_{-2} * (T/1000)^{-2} \quad (3.3)$$

где

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

T – температура, К

Расчетные данные сведём в таблицу 3.3:

Таблица 3.3 – Тепловые характеристики входящих потоков

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

Переведем удельную теплоемкость в массовую

$$c_p = c_p' / M, \quad (3.4)$$

где M – молярная масса вещества, кг/моль

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

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

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

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

Теплоёмкость катализатора примем равной теплоёмкости изопентана при данной температуре.

Рассчитаем физическое тепло шихты и раствора катализатора

$$Q_{\text{ИБ}} = 1,184 * 9840 * 193 = 2,249 * 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

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

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

$$Q_{\text{ИП}} = 1,204 * 8683,8 * 193 = 2,017 * 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

$$Q_{\text{р-р кат}} = 1,204 * (5,07 + 501,93) * 193 = 0,1178 * 10^6 \text{ кДж}/\text{ч}$$

Учтём диссипацию вязкого течения при перемешивании (Q_n).

$$Q_n = An^a \quad (3.5)$$

где A – коэффициент пропорциональности; n – число оборотов мешалки;

$a \approx 2-3$

На основании данных регламента зададимся параметрами:

$$A = 1; n = 980, \text{ при } a = 2.$$

Найдем теплоту вязкого течения

$$Q_n = 1 * 980^2 = 0,9604 * 10^6$$

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

Расчет теплового эффекта реакции:

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

Формула для расчета теплового эффекта реакции [6]:

$$Q_2 = G_p * [M] \Delta X * r_p \quad (3.6)$$

где G_p – количество реакционной массы; $[M]$ – концентрация мономера; ΔX – изменение степени приращения; r_p – тепловой эффект реакции.

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

Расчет теплоты продуктов реакции:

Расчет ведется аналогично расчету теплоты реагентов, температура 193 К, сведем данные для расчета в таблицу 3.4

Таблица 3.4 – Тепловые характеристики продуктов реакции

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

Физическое тепло продуктов реакции:

$$Q_4 = (0,5622+0,03014+0,8193+2,134+0,0012+2,811) * 10^6 = 6,358*10^6 \text{ кДж/ч}$$

Расчет отводимого тепла хладагентом:

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

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

$$Q_5 = 0,1 * Q_3 \text{ кДж/ч}$$

Тепло отводимое хладагентом будет равно:

$$Q_3 = \frac{Q_4 - Q_1 - Q_2}{0,9};$$

$$Q_3 = \frac{6,358 - 6,217 - 16,32 * 10^6}{0,9} = -1,797 * 10^7 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла в окружающую среду:

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

Сведем полученные значения в таблицу 3.5, для перевода значений в кВт/ч энергию в кДж/ч делим на 3600

Таблица 3.5 – Тепловой баланс реактора

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

Расчет количества хладагента:

В процессе полимеризации в качестве хладагента используется жидкий этилен. Расчет хладагента, идущего на охлаждение сополимеризации, ведется по формуле:

$$G_{\text{эт}} = \frac{Q_3}{c_p \cdot \Delta t + r_{\text{эт}}}; \quad (3.7)$$

где:

Q_3 – тепло отводимое хладагентом в кВт/ч;

c_p – теплоёмкость этилена при $T_{\text{ср}}$;

Δt – разность температур;

$r_{\text{эт}}$ – молярная теплота испарения этилена при температуре минус $103,77^{\circ}$

$C, r_{\text{эт}} = 13,53 \text{ кДж/моль}$. [17]

$$\Delta t = (-80) - (-103,8) = 23,8^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{ср}} = (193 \text{ К} - 169,2 \text{ К})/2 = 181,1 \text{ К}$$

Переведем молярную теплоту испарения этилена в массовую:

$$r_{\text{эт}} = \frac{13,53 \cdot 1000}{28} = 483,214 \text{ кДж/кг}$$

Рассчитаем теплоёмкость этилена с помощью формулы (3.3):

$c_p' = 33,92 \text{ кДж/К} \cdot \text{кмоль}$, переведем удельную теплоёмкость в массовую;

$$c_p = 1,211 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

Рассчитаем количество этилена, идущего на охлаждение:

$$G_{\text{эт}} = \frac{4992}{1,211 \cdot 23,8 + 483,214} = 9,75 \text{ кг/ч}$$

3.3. Расчет энергоэффективности увеличения содержания полярной добавки в смеси растворителей

Произведем расчет энергоэффективности в соответствии с предлагаемым решением, указанным в пункте №1.4. Введение полярной добавки привело к возрастанию температуры процесса до минус 45⁰С.

Расчет выполняется аналогично пункту №3.1, но при температуре процесса минус 45⁰ С, концентрация катализатора в изопентане - 8 г/л, расход катализатора на полимеризацию 25 л/ч, неопределенность бутилкаучука 1,75 %мол, состав шихты укажем в таблице 3.6

Таблица 3.6 – Состав шихты

Компонент	Содержание, мас.%
i - бутилен	42,7
Изопрен	1,3
Хлористый этил	35
i - пентан	21

В соответствии со значением неопределенности БК, содержание изопрена в каучуке составит:

$$G_{\text{и}} = 2,05 \%$$

$$G_{\text{и}} = \frac{7507,51 \cdot 2,05\%}{100\%} = 153,9 \text{ кг/ч}$$

Тогда количество изобутилена составит:

$$G_{\text{ИБ}} = 7353,61 \text{ кг/ч}$$

Найдем содержание каждого компонента в шихте.

С учётом конверсии изобутилена 78,5% количество его составит:

$$G_{\text{ИБ}} = 7380/0,785 = 9367,66 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем количество каждого компонента:

$$G_{\text{И}} = \frac{9367,66 \cdot 1,3\%}{42,7\%} = 285,2 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{ЭХ}} = \frac{9367,66 \cdot 35\%}{42,7\%} = 7678,41 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{ИП}} = \frac{9367,66 \cdot 21\%}{42,7\%} = 4607,05 \text{ кг/ч}$$

Количество не прореагировавшего изобутилена и изопрена:

$$G_{\text{ИБ}} = 131,3 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{И}} = 2014,05 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем количество катализатора и изопентана, требуемого для его растворения:

$$G_{\text{ЭАСХ}} = \frac{25 \cdot 8}{1000} = 0,2 \text{ кг/ч при выработке БК 1725 кг/ч, тогда}$$

$$G_{\text{ЭАСХ}} = \frac{0,2 \cdot 7507,5}{1725} = 0,87 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{И}} = \frac{0,87 \cdot 98,7}{1,3} = 66,05 \text{ кг/ч}$$

Сведём полученные данные в таблицу 3.7 материального баланса

Таблица 3.7 – Материальный баланс

Приход			Расход		
Наименование	кг/ч	% масс	Наименование	кг/ч	% масс
<u>Шихта:</u>			<u>Полимеризат:</u>		
i - бутилен	9367,66	42,570	i - бутилен	2014,05	9,153
Изопрен	285,2	1,296	Изопрен	131,3	0,597
i – пентан	4607,05	20,936	i - пентан	4673,1	21,236
Хлористый этил	7678,41	34,894	Хлористый этил	7678,41	34,894
<u>Раствор катализатора:</u>			Сополимер		
ЭАСХ	0,87	0,004	ЭАСХ	0,87	0,004
Изопентан	66,05	0,3			
Σ	22005,24	100	Σ	22005,24	100

Расчет энергетического баланса реактора ведется аналогично пункту №3.2, но при температуре процесса минус 45⁰ С.

Сведем тепловые характеристики входящего потока при температуре 193 К в таблицу 3.8

Таблица 3.8 – Тепловые характеристики входящего потока.

Вещество	c_p , кДж/К*кмоль	c_p , кДж/К*кг	G, кг/ч	$Q*10^6$, кДж/ч
Изобутилен	66,411	1,184	9367,66	2,141
Изопрен	63,458	0,932	285,20	0,051
Этилхлорид	47,364	0,734	7678,41	1,088
Изопентан	86,836	1,204	4607,05	1,070
Катализатор	-	1,204	66,92	0,015

Энергия вязкого течения

$$Q_n = 0,9604*10^6 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло входящего потока:

$$Q_1 = 5,327*10^6 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитаем тепловой эффект реакции

$$Q_2 = 9367,66*42,67*0,785*54,6 = 17,13*10^6 \text{ кДж/ч}$$

Тепловые характеристики выходящего потока при температуре 228 К укажем в таблице 3.9

Таблица 3.9 – Тепловые характеристики выходящего потока

Вещество	c_p , кДж/К*кмоль	c_p , кДж/К*кг	G, кг/ч	$Q*10^6$, кДж/ч
Изобутилен	73,532	1,311	2014,05	0,6021
Изопрен	79,488	1,167	131,30	0,035
Этилхлорид	52,049	0,807	7678,41	1,413
Изопентан	95,935	1,330	4622,25	1,401
Катализатор	-	1,330	0,87	0,0003
Бутилкаучук	-	1,940	7507,51	3,321

Физическое тепло выходящего потока:

$$Q_4 = 6,772 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Тепло отводимое хладагентом соответственно будет равно

$$Q_3 = -1,703 \cdot 10^7 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла в окружающую среду составят:

$$Q_5 = -1,703 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Полученные данные отобразим в таблице №3.10 теплового баланса реактора.

Таблица 3.10 – Тепловой баланс реактора

Приход	кВт/ч	Расход	кВт/ч
Тепло реагентов и катализатора	1480	Тепло продуктов реакции	1881
Тепловой эффект реакции	4759		
Тепло отводимое хладагентом	-4842	Потери тепла в окружающую среду	-484
Σ	1397	Σ	1397

Расчет количества хладагента:

Количество хладагента рассчитывается аналогично пункту №3.2, но при температуре минус 45.

$$\Delta t = (-45) - (-103,8) = 58,8^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{cp}} = (228 \text{ К} - 169,2 \text{ К})/2 = 198,6 \text{ К}$$

Массовая теплота испарения этилена:

$$r_{\text{эт}} = 483,214 \text{ кДж/кг}$$

Теплоёмкость этилена согласно формуле (3.3):

$$c_p = 34,709 \text{ кДж/К*кмоль};$$

Массовая теплоемкость этилена:

$$c_p = 1,24 \text{ кДж/кг*К}$$

Рассчитаем количество этилена, идущего на охлаждение по формуле (3.7):

$$G_{\text{эт}} = \frac{4842}{1,24*58,8+483,214} = 8,706 \text{ кг/ч}$$

При увеличении температуры процесса полимеризации до минус 45°C , использование этилена в качестве хладагента нецелесообразно, вследствие большой разницы температур процесса и теплотой испарения этилена (значения Δt).

Проведем замену хладагента - жидкий этилен на жидкий пропан, температура испарения которого минус $42,1^{\circ}\text{C}$, рассчитаем количество жидкого пропана необходимого для охлаждения:

$$\Delta t = (-45) - (-42,1) = -2,9^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{ср}} = (228 \text{ К} - 230,9 \text{ К})/2 = 214,45 \text{ К}$$

Массовая теплота испарения пропана:

$$r_{\text{проп}} = 431,746 \text{ кДж/кг}$$

Теплоёмкость пропана рассчитаем по формуле (3.3):

$$c_p' = 57,384 \text{ кДж/К*кмоль};$$

Массовая теплоемкость пропана:

$$c_p = 1,301 \text{ кДж/кг*К}$$

Рассчитаем количество пропана, идущего на охлаждение по формуле (3.7):

$$G_{\text{проп}} = \frac{4842}{1,301*(-2,9)+431,746} = 11,313 \text{ кг/ч}$$

Себестоимость жидкого пропана [18] ниже себестоимости жидкого этилена в 2 раза [19].

3.4. Технологический расчет

Вычислим объём реактора, для этого воспользуемся формулой:

$$V = \frac{G*\tau}{\rho_p*\chi*\eta}, \text{ где:} \quad (3.8)$$

G – производительность аппарата,

τ – время пребывания,

ρ_p – плотность реакционной массы,

χ – концентрация мономера в исходной смеси,

η – степень превращения мономера в полимер.

Рассчитаем плотность реакционной массы:

$$\rho_p = \frac{\rho_{ИБ} \rho_{ИП} \rho_{ЭХ}}{4} = \frac{587,9 + 681 + 620 + 919}{4} = 701,97 \text{ кг/м}^3$$

Примем время пребывания $\tau = 2$ часа [20], тогда общий объем реактора равен:

$$V = \frac{7507,5 \cdot 2}{701,97 \cdot 0,40 \cdot 0,75} = 71,3 \text{ м}^3$$

4. Аналитический контроль качества производства

Концентрации реагентов и примеси, содержащиеся в реакционной массе, оказывают существенное влияние на величину средней молекулярной массы, расхода катализатора и выход полимера. В основном используют хроматографический метод анализа. Данный метод позволяет не только устанавливать концентрации реагентов в анализируемой пробе, но и определять ряд примесей в реакционной массе [21]. В таблице 4.1 сведены основные данные о контроле качества бутылкаучука.

Таблица 4.1 – «Аналитический контроль качества производства» [13].

Место отбора	Что контролируются	Частота контроля	Норма или ТУ	Метод испытания	Кто проводит
1	2	3	4	5	6
1. Углеводородная шихта					
Из линии нагнетания насоса	1. Углеводородный состав Массовая доля, %: изобутилена	2 раза в сутки	30-50	Хроматографический, МИ-342-13-НТЦ	ЛКП (Б, СБК)
	изопрена	-//-	0,9-1,4	-//-	-//-
	хлористого этила	-//-	20-27	-//-	-//-
	изопентана	-//-	остальное	Хроматографический №342-13	-//-

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6
	нормальных бутиленов	1 раз в неделю	не более 1,2	Хроматографическ ий, МИ-346-12- НТЦ	-//-
	бутадиена	-//-	не нормиру ется	Хроматографическ ий, МИ-346-12- НТЦ	-//-
	карбонильных соединений	-//-	не более 0,0003	Хроматографическ ий, МИ-590-12- НТЦ	-//-
	циклопентадиен а (ЦКП)	-//-	не более 0,0001	Колориметрически й, МИ-279-14-НТЦ	-//-
	влаги	3 раза в сутки	не более 0,002	Метод определения воды реактивом Фишера, ГОСТ- 14870-77	ЛКП (Б, СБК)
	сумма спиртов (метанола, этаноло, ТМК)	1 раз в сутки	не более 0,0005	Хроматографическ ий, МИ-590-12- НТЦ	-//-
	димеров изобутилена	2 раза в месяц	отсутств ие	Хроматографическ ий, МИ-БК-820-13- НТЦ	ИАЛ (исслед ователь ская аналити ческая лаборат ория)

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6
	2.Выход и качество полимера	-//-	-//-	Синтез БК в растворе методом пробной полимеризации, №818	ИЛСКП
2.Протонированный комплекс ЭАСХ					
Из линии нагнетания насоса	1.Массовая доля, %: протонированного комплекса в АОС	каждая партия	25-50	Йодометрический, МИ-193-10-НТЦ	ЛК ТИБА
	хлора	-//-	не нормируется	Меркурометрический, МИ-178-14-НТЦ	-//-
	алюминия	-//-	не нормируется	Тилонометрический, МИ-176-14-НТЦ	-//-
	2.Массовое соотношение Cl : Al в АОС	каждая партия	1,9-2,2	Расчёт	ЛК ТИБА
	3.Выход и качество полимера	2 раза в месяц	-//-	Синтез БК в растворе методом пробной полимеризации, №818	ИЛСКП

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6
3.Полимеризат					
После каждого полимеризатора из трубопровода	1.Массовая доля сухого остатка, %:	3 раза в сутки	не более 14,0	Метод высаживания, №715	ЛКП (Б, СБК)
	2.Вязкость по Муни для марок БК-1675М БК-1675Н БК-1675С	через 2 часа	35-47 46-56 35-65	Вискозиметрический, №715	-//-
4.Крошка каучука					
С виброподъёмника	1.Непредельность, % мол.	1 раз в сутки	1,4-1,8	Йодиметрический, ТУ 2294-021-48158319-2014	ЛКС и ГП (лаборатория контроля сырья и готовой продукции)
	2.Вязкость по Муни для марок БК-1675М БК-1675Н БК-1675С	ежечасно	35-47 46-56 35-65	МИ-336-11-НТЦ	ЛКП (Б, СБК)

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6
5.Раствор стоппера					
из линии нагнетан ия	1.Массовая доля метанола, %	-//-	0,5-5,0	Хроматографическ ий, МИ-314-12- НТЦ	-//-
	2.Влаги		не нормир уется	Хроматографическ ий, МИ-307-12- НТЦ	ИАЛ

5. Безопасность и экологичность производства

5.1. Основные опасные факторы производства

Основные опасные факторы в производственном процессе обусловлены свойствами применяемых веществ, которые указаны в таблице 5.1, особенностями технологического процесса и его аппаратного оформления.

Таблица 5.1 – «Характеристика пожароопасных и токсичных свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства» [22].

Наименование	Возможность воспламенения или взрыва при действии		Температура °С			Пределы воспламенения			
	Воды (Да/Нет)	Кислорода (Да/Нет)	самовоспламенения	воспламенения	вспышки	Концентрационные (% об)		Температурные, °С	
						нижний	верхний	нижний	верхний
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Изобутилен	нет	да	465	-	-	1,7	9,0	-	-
Изопрен	нет	да	400	минус 45	минус 48	1,7	11,5	минус 49	минус 17
Изопентан	нет	да	430	минус 50	минус 52	1,36	9,0	минус 56	минус 30
Этилхлорид	нет	да	510	-	минус 50	3,8	15,4	минус 52	минус 28
Этиллауоминийсесквихлорид (ЭАСХ) 5%-ный раствор в бензине и изопентане	да	да	ниже минус 80 450	-	минус 20	2,17 1,8	12,1 8,0	-	-
Метанол	нет	да	440	13	6	6,98	35,5	5	39
Калия гидрат окиси	нет	нет	-	-	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 5.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Натр едкий технический	нет	нет	-	-	-	-	-	-	-
Гексановый растворитель «Нефрас-П»	нет	да	262	-	минус 32	1,15	7,7	-	-
Антиоксидант «Агидол-2»	нет	нет	352	208	172	-	-	-	-
Хлористый кальций	нет	нет	-	-	-	-	-	-	-
Кислота стеариновая техническая	нет	нет	320	223	195 в открытом тигле	-	-	-	-
Бутилкаучук	нет	-	425	310	-	-	-	-	-
			При температуре эксплуатации безопасен, горит при внесении в источник огня						
Фракция пропановая	нет	да	504	-	минус 102	2,2	9,5	-	-
Этилен	нет	да	435	-	-	2,7	34	-	-

Применяемый в производстве бутилкаучука изопрен, как и другие диеновые углеводороды, может полимеризоваться с образованием высоко и низкомолекулярных полимеров. Данная реакция при повышении температуры в присутствии O_2 и света ускоряется. Особую опасность представляет твердый губчатый полимер, который образуется при хранении и транспортировке, загрязняет и вызывает забивку трубопроводов вследствие чего может произойти деформация или повреждение.

Катализатором процесса получения бутилкаучука является протонированный комплекс (ПК) ЭАСХ. В производстве используется раствор этого катализатора в изопентане, пары которого в смеси с воздухом образуют горючие и взрывоопасные смеси. Концентрированный раствор ЭАСХ в воздухе

самовоспламеняется, при попадании на кожу вызывает сильные ожоги. Шлам, имеющийся в растворе катализатора, обладает способностью быстро расслаиваться, забивая трубопроводы и аппараты, чистка которых сопряжена с большой опасностью ввиду высокой пирофорности шлама. Попадание влаги в аппараты с катализаторным раствором вызывает его разложение с выделением большого количества тепла с образованием хлористого водорода.

5.2. Отходы производства

В процессе производства бутылкаучука жидких и газообразных отходов не образуется. Твердыми отходами является эластомерный продукт группы ЭП-БК – побочный продукт производства синтетического бутылкаучука. Норма образования – 0,7 кг/ч, реализуется потребителям. Требования на данный продукт указаны в таблице 5.2

Таблица 5.2 – «Нормы по маркам ЭП-БК» [13].

Наименование показателя	Норма по маркам ЭП-БК	
	А	Б
Потеря массы при сушке, %, не более	2	11

5.3. Выбросы в атмосферу и сточные воды

Характеристика выбросов в атмосферу представлена в таблице 5.3. В таблице 5.4 указаны количество стоков и наименование сточных вод.

Таблица 5.3 – «Выбросы в атмосферу» [13].

Наименование выброса, отделение, аппарат, диаметр и высота выброса, номер источника выброса	Периодичность	Температура, °С	Состав выброса	ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе, мг/м ³	Допустимое количество нормируемых компонентов вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, г/с
1	2	3	4	5	6

Продолжение таблицы 5.3

1	2	3	4	5	6
Потери через неплотности оборудования. Наружная установка №1 Н-8 м № 6105	постоянно	Окр. среды	Бутан	200,0	0,000027
			Пентан	100,0	0,005121
			Изобутан	15,0	0,000016
			Изобутилен	10,0	0,001191
			Изопрен	0,5	0,000033
			Этилен	3,0	0,005685
			Этил хлористый	0,2	0,000568
Потери через неплотности оборудования. Наружная установка №2 Н-24,7 м № 6978	постоянно	68	Бутан	200,0	0,004069
			Пентан	100,0	0,029174
			Изобутан	15,0	0,001178
			Изобутилен	10,0	0,025702
			Изопрен	0,5	0,001392
			Этилен	3,0	0,007210
			Метанол	1,0	0,000004
Нефрас	(1,5)	0,010668			
Воздушка емкости Е-250 (нефрас) Д-0,05 Н-11 № 0970	постоянно	Окр. среды	Нефрас	(1,5)	11,25
Воздушка емкости Е-138 (метанольная вода) Д-0,05 Н-15 № 0971	постоянно	25,0	Этил хлористый	0,2	0,00373
			Метанол	1,0	0,000227

Продолжение таблицы 5.3

1	2	3	4	5	6
Воздушка емкости Е-52 (масло минеральное) Д-0,05 Н-10 № 0972	постоянно	Окр. среды	Масло минеральное	(0,05)	0,000563

Таблица 5.4 – «Сточные воды» [13].

Наименование	Место сбрасывания	«Количество стоков, м ³ /час»	«Периодичность»	«Контролируемые вещества»	«Норма»
Фузельная вода из куба колонны Кт-272, сточные воды от Н-139	На очистные сооружения по линии ХЗК	18,0	постоянно	ХПК метанол рН	не более 2000 мгО ₂ /дм ³ не более 1500 мг/дм ³ 6,5 – 12,0
Атмосферные осадки с территории БК-5, БК-6, БК-8, промывка аппаратов по ВОДГЕО	На очистные сооружения по линии ХЗК	-	периодически, по мере заполнения	ХПК	не более 600 мгО ₂ /дм ³

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предложен способ оптимизации технологии, который заключается в увеличении содержания полярной добавки, что приводит к повышению температуры процесса. Показана возможность замены хладагента, стоимость жидкого пропана в 2 раза ниже, чем жидкого этилена.

В основной части работы был рассмотрен химизм полимеризации в растворе, изучено влияние состава и количества каталитического комплекса и применяемого растворителя на константы сополимеризации изобутилена и изопрена. Рассмотрены различные способы получения бутилкаучука.

В технологической части приведена характеристика сырья и готовой продукции, технологическая схема процесса полимеризации.

В расчетной части были выполнен расчет материального и энергетического балансов реакционного узла, произведен расчет энергоэффективности оптимизации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аксенов В.И. и др. // Материалы V Всероссийской конференции «Каучуки, РТИ и шины: традиции и новации». —М., 2015. — С. 9.
2. J. J. Higgins, F. C. Jagisch, N. E. Stucke. Butyl Rubber and Polyisobutylene: Springer US, 1990. - 205 p.
3. Сангалов Ю.А., Минскер К.С. Полимеры и сополимеры изобутилена. Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты: Гилем, 2001. - 348 с.
4. Production of rubbery isoolefin polymers. Patent US 5182333 A, Int. Cl.: C08F 279/02, pub. date: jan. 26, 1993
5. Hans R. Kricheldorf, Oskar Nuyken, Graham Swift. Handbook of polymer synthesis, 2005. – 946 p
6. Аверко – Антонович Л.А, Аверко – Антонович Ю.О., Давлетбаева И.М., Кирпичников П.А. Химия и технология синтетического каучука: Химия,2008. – 357 с.
7. Degassing extruder for degassing a polymer material and method for degassing syrup consisting of polymers, solvents and/or monomers using a degassing extruder. Patent US 2010/0193988 A1, Int. Cl.: B29C 47/76, B28B 21/40, pub. date: aug. 5,2010.
8. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: издательский центр «Академия»,2003. – 368 с.
9. Способы получения высокомолекулярных полимеров изобутилена. Патент РФ № 2298015, МПК: C08F 10/10, C08F 4/629, опубл.27.04.2007.
10. Способ получения бутилкаучука. Патент РФ №2259376, МПК: C08F 210/12, опубл.27.08.2005.
11. Способ получения бутилкаучука. Патент РФ №2270839, МПК: C08F 210/12, опубл.27.02.2006.

12. Способ управления процессом сушки бутилкаучука. Патент РФ №2527964, МПК: C08F 210/12, C08F 236/06, G05D 27/00, C08C 3/00, опубл. 10.09.2014.
13. Постоянный технологический регламент ТР-БК-5,6,8-36-15 производства синтетического бутилкаучука ООО «Тольяттикаучук», 2015. – 731 с.
14. Справочник нефтехимика, том 1. Под ред. С.К. Огородникова - Л.: Химия, 1987. – 496 с.
15. Кирпичников П.А., Аверко – Антонович Л.А, Аверко – Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука: Химия, 1970. – 528 с.
16. Туболкин А.Ф., Тумаркина Е.С., Тарат Э.Я. и др. Расчеты химико-технологических процессов. - Л.: Химия, 1982. – 248 с.
17. Ермаков В.И., Шеин В.С., Рейхсфелд В.О. Инженерные методы расчетов процессов получения и переработки эластомеров: Химия, 1982. – 327 с.
18. Рынок сжиженных углеводородных газов (СУГ). Текущая ситуация и прогноз 2017-2021 гг. www.alto-group.ru/otchet/marketing/327-rynok-szhizhennykh-uglevodorodnykh-gazov-tekushhaya-situaciya-i-prognoz-2014-2018-gg (дата обращения 2.05.2017)
19. Рынок этилена. Текущая ситуация и прогноз 2017-2021 гг. www.alto-group.ru/otchet/marketing/485-rynok-yetilena-tekushhaya-situaciya-i-prognoz-2015-2019-gg (дата обращения 2.05.2017)
20. Иоффе И.Л. Проектирование процессов и аппаратов химической технологии: Химия, 1991. – 352 с.
21. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering: New York, 1985. - 720 p.
22. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справочник. т.І, ІІ – М: Асс. «Пожнаука», 2004. – 713 с.