

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

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

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Модернизация узла ректификации изопрен-изобутан-
изобутиленовой фракции на ООО «Сибур Тольятти»

Студент(ка)

А. А. Забродский

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю. Н. Шевченко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

зав. кафедрой

«Рациональное

природопользование

и ресурсосбережение»

к.п.н., М.В. Кравцова

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

(личная подпись)

« _____ » _____ 2017г.

Тольятти 2017

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

зав. кафедрой «РПиР»

_____ М. В. Кравцова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

«____» _____ 2017г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студент: Забродский Андрей Александрович

Тема: Модернизация узла ректификации изопрен-изобутан-изобутиленовой фракции

1. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы: 02.06.2017

2. Исходные данные к бакалаврской работе:

2.1 Производственные инструкции;

2.2 Постоянный технологический регламент.

3. Содержание бакалаврской работы (перечень подлежащих разработке вопросов, разделов)

3.1 Введение;

3.2 Основные данные о бутылкаучуке и процессе ректификации;

3.3 Производственная технология и расчет аппаратов;

3.4 Заключение.

4. Ориентировочный перечень графического и иллюстративного материала: производственно-технологическая схема установки ректификации и очистки изопентан-изобутиленовой фракции, чертёж колонны ректификации, чертёж теплообменника, карта материальных потоков получения бутылкаучука.

6. Дата выдачи задания «26» _____ января _____ 2017г.

Руководитель бакалаврской работы

_____ Ю. Н. Шевченко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

_____ А. А. Забродский

(подпись)

(И.О. Фамилия)

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

зав. кафедрой «РПиР»

_____ М. В. Кравцова _____
(подпись) (И.О. Фамилия)

«_____» _____ 20__ г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
выполнения бакалаврской работы**

Студент: Забродский Андрей Александрович

По теме: Модернизация узла ректификации изопрен-изобутан-
изобутиленовой фракции

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	15.05.2017	15.05.2017		
Основные данные о бутилкаучуке и процессе ректификации	17.05.2017	17.05.2017		
Производственная технология и расчет аппаратов	22.05.2017	22.05.2017		
Заключение	28.05.2017	28.05.2017		

Руководитель бакалаврской
работы

_____ Ю. Н. Шевченко _____
(подпись) (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

_____ А. А. Забродский _____
(подпись) (И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнил: Забродский А. А.

Тема работы: Модернизация узла ректификации изопрен-изобутан-изобутиленовой фракции

Научный руководитель: Шевченко Ю. Н.

Работа выполнена на 71 странице, 11 таблицах, было использовано 38 источников, составлено 3 л. графического материала.

Работа выполнена с целью поиска возможностей модернизирования действующей ректификационной установки изобутилена, модернизации ее вспомогательного оборудования, увеличения производственной нагрузки.

Графическая часть выполнена на 3 листах и включает в себя производственно-технологическую схему установки ректификации и очистки изобутиленовой фракции, чертёж ректификационной колонны, чертёж теплообменника, карта материальных потоков получения бутылкаучука.

В первой главе приведены теоретические данные и общие основы получения бутылкаучука, описание проведения процесса ректификации, протекание реакции сополимеризации бутылкаучука. Во второй главе проведена оценка работы различных теплообменников, произведены расчеты на повышение производительности. Выявлено, что промышленная эксплуатация установки ведется недостаточно эффективно, указано проблемное место, которое необходимо модернизировать.

По итогу предлагается модернизация действующей установки, а именно замена кипятильника кубового продукта ректификационной колонны.

Произведены тепловые и материальные расчеты колонны, и кипятильника кубового остатка для более высокой нагрузки.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ДАННЫЕ О БУТИЛКАУЧУКЕ	8
1.1. Бутилкаучук и его получение	8
1.2 Сущность процесса ректификации	11
1.3 Протекание реакции сополимеризации бутилкаучука	16
1.4 Обзор патентных работ	22
ГЛАВА 2. ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И СЫРЬЕ	38
2.1 Характеристика используемого сырья и получаемой продукции	38
2.2 Описание технологической установки ректификации	39
ГЛАВА 3. РАСЧЕТЫ АППАРАТОВ И ИХ ПАРАМЕТРОВ	45
3.1 Материальный баланс колонны ректификации	45
3.2 Тепловой баланс теплообменника кубового остатка	55
3.3 Поверочный расчёт кипятильника	59
ГЛАВА 4. НЕДОСТАТКИ ТЕХНОЛОГИИ И ИХ РЕШЕНИЕ.	61
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	66
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	67
ПРИЛОЖЕНИЕ	71

ВВЕДЕНИЕ

Самое важное преимущество процесса получения бутилкаучука относительно других разновидностей каучука является то, что в качестве основного мономера применяется не диеновый, а олефиновый углеводород.

Благодаря своим ценным техническим свойствам бутилкаучук применяется как в общем, так и в специальном назначении. Они применяются для большого круга самых разнообразных резинотехнических изделий.

На ООО «Сибур Тольятти» проходят следующие этапы производства бутилкаучука:

1. Установка ПиО:

- установка перегонки и очистки углеводородного сырья, выделения возвратной фракции, очистки от метанола – яда;
- отделение хранения промежуточного продукта;

2. Установка ПО:

- установка сополимеризации изобутилена с изопреном;

3. Установка ДП:

- установка дегазация готовой смеси полимера и возврат на вторичное использование непрореагировавшего полимера;
- отделения приготовления раствора стеарата кальция и калия;
- установка выделения и сушки каучука.

Установка ректификации изобутан-изобутиленовой фракции от тяжелых углеводородов входит в большое производство бутилкаучука.

В промышленном непрерывном производстве целесообразен рост объемов производства для сокращения всех затрат и снижения себестоимости продукции, что безусловно не может проходить без увеличения производственной нагрузки. Как следствие происходит увеличение рабочей нагрузки на вспомогательные узлы, участвующие в процессе, такие как насосы и кипятильники и теплообменные аппараты.

Цель данной работы изучить установку ректификации и очистки, выделить узлы, которые необходимо модернизировать, и предложить возможные целесообразные варианты модернизации и улучшений, повышающие производительность производства.

Задачи:

1. Рассчитать материальный баланс колонны ректификации и рассчитать ее на увеличенную производительность.
2. Посчитать тепловой баланс кипятильника кубового остатка, узнать нужную площадь теплообмена.
3. Проверить, подходит ли стандартный кипятильник под полученные параметры и соответствует ли необходимой нагрузке.

ГЛАВА 1. НАУЧНЫЕ ДАННЫЕ О БУТИЛКАУЧУКЕ.

1.1 Бутилкаучук и его получение

Бутилкаучук – это синтетический каучук, получаемый путем сополимеризации изобутилена с изопреном, в растворе небольшого количества диенового углеводорода, не ингибирующего процесс полимеризации, а именно изопентана. Принцип, на котором основывается производство бутилкаучуков, заключается в том, что в результате сополимеризации образуются олигомеры с малым количеством двойных связей, но которых хватает для необходимой вулканизации каучука.

Важное преимущество процесса получения бутилкаучука в сравнении с получением других видов каучука является то, что основным материалом используется олефиновый углеводород, а не диеновый.

Сравнивая бутилкаучук с бутадиен – стирольным каучуком можно понять, что бутилкаучук обладает многими важными свойствами, к которым относятся высокое сопротивление истиранию и раздиру, сопротивление многократному изгибу, высокое сопротивление озону, устойчивость к погодным условиям, устойчивость к действию агрессивной среды и растворителей, газонепроницаемость, хорошее сопротивление старению и действию высокой температуры, высокое электрическое сопротивление и диэлектрическая прочность.

Из-за своих важных технических свойств бутилкаучуки применяют как каучуки общего, так и специального назначения. Они подходят для создания большого и разнообразного количества резинотехнических изделий.

Их используют для изготовления автокамер бескамерных шин, благодаря высокой газонепроницаемости. Воздухонепроницаемость таких камер из бутилкаучука больше, чем у камер из натурального каучука в 8-10 раз [1].

Самый крупный потребитель резинотехнических изделий из бутилкаучука это автомобильная промышленность. Она дает огромный

спрос на многие детали из бутилкаучука. Также, благодаря высокой устойчивости к повышенным температурам (воздух и пар) бутилкаучук применяют для изготовления транспортных лент в разной промышленности для материалов с высокой температурой, и как варочные камеры автомобильных шин.

Благодаря высокой стойкости к химическому воздействию бутилкаучук применяют для гуммирования насосов с сильно агрессивными жидкостями, а также внутренней обкладки резервуаров.

Применяют также в изготовлении масок противогазов, для производства резиновых лодок, а также прорезиненных тканей и плащей, пожарных рукавов.

Резина из бутилкаучука очень устойчива к воздействию синтетических моющих средств. Это расширило области ее применения в быту, а именно для: изготовления стиральных машин, в создании тихих холодильных установок и систем кондиционирования воздуха. Также из бутилкаучука производят транспортные ленты пищевой промышленности, а в электротехнике изготавливают оболочку для электрического кабеля.

Установка ректификации изопрен - изобутиленовой фракции от тяжелых углеводородов входит в состав производства бутилкаучука [2].

В современном мире химическая технология не только изучает процессы синтеза разнообразных органических соединений из природных газов и продуктов переработки каменного угля и нефти, процессы производства минеральных кислот и удобрений, но и также методы по их экономному и рациональному использованию, с целью сокращения технологических потерь. Однако, несмотря на широкий спектр различных методов химической технологии, получение различных химических продуктов связано с проведением более простых однотипных физических процессов (сушка, охлаждение, перемешивание, нагревание, фильтрование, насыщение), являющихся одинаковыми для многих химических производств. Так же и с аппаратным оформлением, независимо от разнообразности

существующих аппаратов, для одинаковых целей в абсолютно разных отраслях химической технологии используются однотипные аппараты, сходные по конструкции и строению.

Изучаются физико-химические основы процессов, используемых во всех отраслях химической технологии, а также рассматриваются принципы устройства и методы расчета аппаратов, предназначенных для проведения этих процессов. Выявление общих закономерностей протекания различных процессов является основной задачей науки о химических процессах и аппаратах.

Знание данной науки дает возможность создания в производственных условиях наилучшего (оптимального) технологического режима, повышения производительности аппаратов и увеличения количества и качества продукта, дает возможность разработки более рациональных технологических схем и типов аппаратов при проектировании новых производств, а также быстро оценивать лабораторные показания и исследования и быстро внедрять их на производстве.

Вещества, используемые в химических производствах, наиболее часто измельчают, нагревают, охлаждают, смешивают, переносят, заставляют реагировать друг с другом, при этом, их взаимодействие различными процессами: испарением, растворением и иными процессами, связанными с массообменом или появлением новых химических продуктов. Эти процессы происходят по законам гидромеханики, теплопередачи, массопередачи и химической кинетики. В наиболее простом случае процесс может характеризоваться лишь одним законом, например законом передвижения жидкости, но чаще это передвижение сопровождается, к примеру, массообменом или растворением и тогда уже проходит сложный процесс, который зависит от очень многих факторов, влияющих на ход процесса и часто оказывающих совместное противоречивое действие [3].

1.2 Сущность процесса ректификации

В промышленности, чтобы разделить смесь жидких продуктов прибегают к методу перегонки. Данный процесс основан на различных температурах кипения разных используемых веществ, составляющих рабочую смесь. Например, если смесь двухкомпонентная, то при ее испарении низкокипящий компонент (сокращенно НК) будет переходить в пар, тогда как высокотемпературный компонент (сокращенно ВК) будет оставаться в жидком состоянии. Далее полученные пары НК конденсируют, получая дистиллят, а вот не испарившаяся жидкость будет называться остатком. Таким способом, после проведения перегонки НК перейдет в дистиллят, а ВК — в остаток.

Однако описываемый процесс простой перегонки не дает возможности провести абсолютно полное разделение компонентов рабочей среды (смеси), чтобы получить отдельные компоненты в чистом виде. Поскольку два компонента являются летучими, то оба переходят в пары, хотя и в разной степени. Вследствие этого получившиеся пары низкокипящего компонента, не могут представлять собой чистый НК. По причине того, что низкокипящий компонент испаряется в большей степени, чем высококипящий, из-за высокой летучести НК, то пары обогащены НК относительно содержания его в исходной смеси. Получается, что в дистилляте содержание НК выше, чем в исходной смеси, а в остатке, наоборот, содержание НК ниже, чем в исходной смеси. В данном явлении и заключается основное отличие перегонки от выпаривания. При выпаривании один из компонентов, а именно растворенное вещество, будет нелетучим, вследствие чего в паровое состояние будет переходить только летучий компонент (растворитель) [4].

Для получения наиболее чистого разделения компонентов рабочей смеси существует более сложный способ перегонки веществ, такой как ректификация. Суть процесса ректификации заключается во взаимодействии в противотоке паров, полученных при перегонке, с жидкостью,

образовавшейся при конденсации этих паров. Давайте представим аппарат, в котором снизу вверх движутся пары, а сверху (навстречу парам) подается жидкость, представляющая собой почти чистый НК. При контакте возвышающихся паров со спускающейся жидкостью происходит частичная конденсация паров и частичное испарение жидкости. В этом процессе из паров конденсируется преимущественно высококипящие компоненты, а из жидкости испаряется преимущественно низкокипящий компонент. Получается, что стекающая вниз по колонне жидкость насыщается ВК, а поднимающиеся пары обогащаются НК, в результате чего выходящие из аппарата пары представляют собой почти чистый НК. Этот чистый НК поступает в конденсатор (дефлегматор), где происходит его конденсация. Та часть, которая возвращается на орошение колонны, называется флегма, другая часть отводится как дистиллят [5].

Еще с древних времен людям известен процесс перегонки. Основное развитие этого метода произошло в средние века, когда научились получать этиловый спирт из продуктов брожения крахмала и сахаросодержащих материалов.

В современном мире перегонка и ректификация широко распространены в химической технологии и используются для получения самых разных продуктов в чистом виде, а также для разделения газовых смесей после их сжижения (разделение воздуха на кислород и азот, разделение углеводородных газов). Однако если необходимо выделить из рабочей смеси ненужные примеси, либо ценный продукт, очень чувствительный к высоким температурам, из смеси близкикипящих компонентов, то в этом случае, более логично и правильно использование метода экстракции [6].

Ректификация это основной способ, применяемый для разделения и очистки смесей. Виды ректификации бывают такие, как:

1. Атмосферная – используется в случае, если пары дистиллята при указанном давлении могут конденсироваться при помощи дешевого и

доступного хладагента (например, воды или воздуха) а разделяемая смесь термоустойчива;

2. Вакуумная – подходит для разделения смесей компонентов, температура кипения которых при атмосферном давлении выше температуры, при которой скорость их термического разложения становится недопустимой. Также под вакуумом снижается температура реакции, а также, побочные реакции (поликонденсации, смолообразования).

3. Под давлением – ректификацию под давлением используют для разделения жидкостей с низкой температурой кипения, в частности, при разделении сжиженных газов. С увеличением давления равновесный состав жидкой и паровой фазы сближается, а равновесный температурный интервал парожидкостной смеси перемещается в область высоких температур.

4. Четкая – используется при разделении смесей веществ у которых температуры кипения отличаются очень незначительно. В данном методе может быть задействовано большое количество колонн с большим числом контактных устройств и достаточно и внушительной степенью орошения, работающих как одна, при отсутствии возможности установить нужное количество тарелок в одну колонну.

5. Экстрактивная – если необходимо разделить на достаточно чистые компоненты трудноразделимую смесь, тогда в такую смесь вводят специально подобранный труднолетучий компонент (экстрагент), который избирательно растворяет один из компонентов исходной смеси, и при этом мало растворяется в другом компоненте. Этим, он снижает упругость паров, тем самым значительно повышая коэффициент относительной летучести;

6. Азеотропная – в этом случае используют разделяющий компонент, который образует с компонентом исходной смеси азеотропную смесь, которая будет обладать минимальной температурой кипения, чем исходная смесь. Образовавшаяся, более летучая смесь отгоняется в качестве дистиллята, а другой практически чистый компонент выводится как остаток[7,8].

Осушка изобутилен – изопреновой фракции проводится методом азеотропной ректификации.

Ректификация - это процесс разделения двойных или многокомпонентных смесей за счет противоточного массо- и теплообмена между парами и жидкостью исходной смеси.

Процесс ректификации основан на действии противотока паров, которые появляются в процессе перегонки, с жидкостью, которая образуется при конденсации паров данной смеси. В колонне ректификации снизу вверх движутся пары, а сверху (навстречу парам) подается жидкость, представляющая собой почти чистый низкокипящий компонент. При контакте возвышающихся паров со спускающимся жидким компонентом проходит частичная конденсация паров и частичное превращение жидкости в пары. В этом процессе из паров конденсируется большая часть высококипящих компонентов, а из жидкости выпаривается в большей степени низкокипящий компонент. Получается, что стекающая вниз по колонне жидкость насыщается высококипящим компонентом, а возвышающиеся пары насыщаются, и в итоге уходящие из колонны пары являют собой практически чистый НК. Этот чистый низкокипящий компонент поступает в конденсатор, где происходит его конденсация. Та часть, которая уходит обратно для орошения колонны, называется флегма, другая же часть (отводима) называется дистиллят [9].

В нынешнем времени ректификация активно используется химической промышленностью для получения различных продуктов в чистом виде, и также для разделения сжиженных газовых смесей на компоненты. Ректификацию проводят двумя методами: непрерывным и периодическим.

При ректификации периодическим методом в колонне увеличивается количество паров, а в кубе колонны происходит опустошение смеси. Опустошение происходит некоторый период времени, пока не получится нужный состав используемой смеси. После чего процесс прекращается, и остаток выводится из куба колонны.

При проведении ректификации непрерывного действия рабочая смесь подаётся в центральную часть колонны через внешний теплообменный аппарат, а обогревается кубовым остатком смеси или горячим паром.

Достоинства ректификации непрерывным методом:

1. Условия работы установки не изменяются в ходе процесса, что позволяет установить точный режим, упрощает обслуживание и облегчает автоматизацию процесса.
2. Увеличение эффективности и производительности установки, по причине отсутствия простоев между операциями.
3. Снижение расхода пара на обогрев, с возможностью использования тепла остатка для подогрева начальной смеси в теплообменном аппарате.

Вследствие данных преимуществ, в промышленности используют непрерывную ректификацию, а вот процесс периодической ректификации используют лишь в небольших, неравномерно работающих производствах [10].

1.3 Протекание реакции сополимеризации бутилкаучука.

Бутилкаучук это продукт низкотемпературной сополимеризации изобутилена с малым количеством изопрена. Процесс сополимеризации осуществляется в органическом растворителе - изопентане. В роли катализатора данной реакции используют протонированный комплекс этилалюминийсесквихлорида (ПК ЭАСХ).

Протонированные комплексы (ПК) образуются при насыщении разбавленного ЭАСХ парами воды. При их макровзаимоделии в в разных условиях, зависящих в основном, от соотношения этилалюминийсесквихлорида к воде происходят сложные превращения и образуются соединения растворимые и нерастворимые в изопентане.

Продукты из состава смеси катализатора, в которых присутствует большое количество воды отличаются тем, что малорастворимы в изопетане. А вот при значительном избытке воды образуются неактивные при сополимеризации и выпадающие в осадок гидроксихлориды алюминия и гидроокись алюминия.

Данные осадки производят забивку всех аппаратов и связывающих трубопроводов, и по причине присутствия в их составе активных катализаторных соединений, в этих самых осадках начинают происходить полимеризация мономеров и дальнейшие превращения образовавшихся полимеров. В итоге вместе с линейными полимерами образуются связанные и разветвленные. Нарастание осадка происходит в тех частях теплообменной поверхности, где по причине менее высоких температур относительно зоны реакции появляются условия для выпадения соединений катализатора из рабочего раствора. Выпадение соединений катализатора сопровождается образованием на нем полимера, что осложняет удержание стабильной температуры процесса полимеризации и в иных случаях вызывает прекращение реакции сополимеризации, остановку и вывод в чистку полимеризатора. Продолжительность работы полимеризатора между

чистками зависит от состава используемого катализатора, его концентрации, а также наличия в исходной смеси различных примесей.

Для того чтобы очистить полимеризатор от образовавшихся отложений полимера используют свойство катализатора производить деструкцию молекул полимера.

В результате очистки полимеризаторов катализатором образуются коррозионноактивные полимерные отходы. В некоторых случаях отложения полимера образуются в меньших количествах. Происходит так по причине высокого количества хлористого этила в углеводородной смеси, низкий уровень протонированного комплекса этилалюминийсесквихлорида в катализаторе и низкая концентрация этилалюминийсесквихлорида.

Полимеризация изобутилена осуществляется исключительно под влиянием катализаторов, имеющих характер кислот, и, таким образом, он является типичным мономером, полимеризующимся по полярному катионоидному механизму. Полимеризация изобутилена, инициируемая перекисями, протекает лишь частично.

Изучением полимеризации изобутилена под действием серной кислоты различной концентрации занимался Бутлеров. Степень полимеризации изобутилена пропорциональна концентрации кислоты и температуре. Чем выше концентрация кислоты, тем легче происходит полимеризация, поскольку падает способность бисульфатного аниона присоединяться к образующему *трет*-бутиловому катиону. Поэтому электронный недостаток этого катиона может заполняться свободной электронной парой другой поляризованной молекулы изобутилена. Последующее отщепление протона от нового С-катиона ведет к образованию диизобутилена и при благоприятных температурных условиях реакция завершается на этой

стадии; наоборот, с ростом температуры растет степень полимеризации

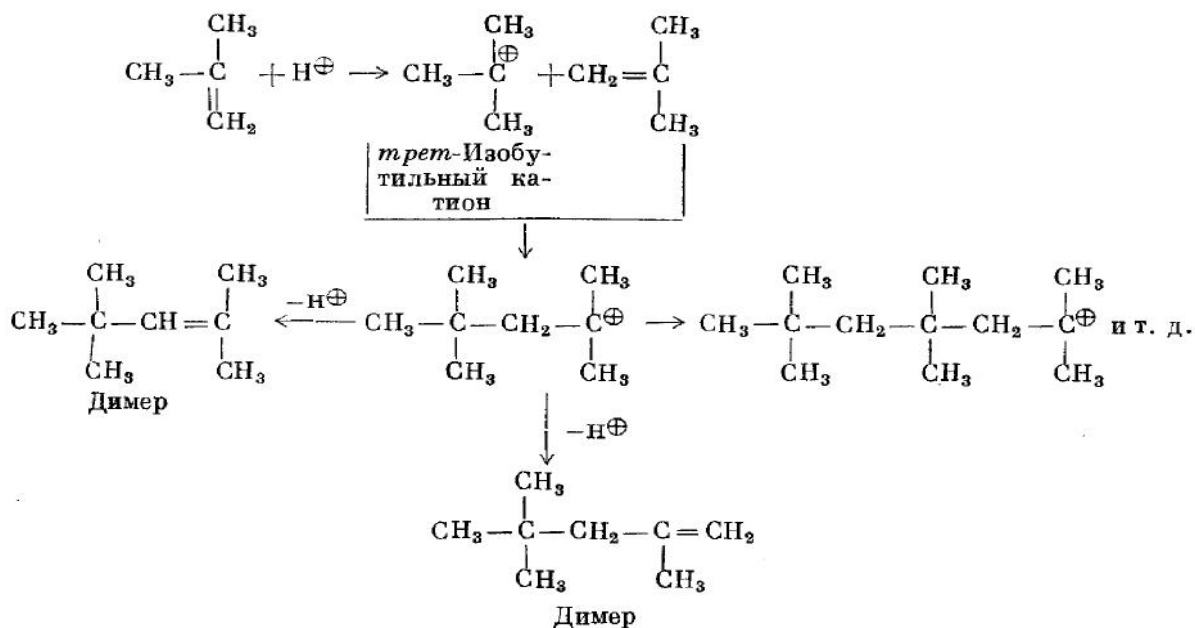


Рисунок 1 - Структурная формула диизобутилена

Если применять серную кислоту, разбавленную в соотношении 5:1, и работать в условиях, описанных Бутлеровым, то реакционная смесь будет содержать 1% диизобутилена, 90% триизобутилена и 9% высших полимеров.

Диизобутилен, получаемый при этом, не является химически индивидуальным продуктом, а представляет собой смесь 2,4,4-триметилпентена-2 и 2,4,4-триметилпентена-1, что установил еще Бутлеров. Строение диизобутилена было подтверждено более поздними работами.

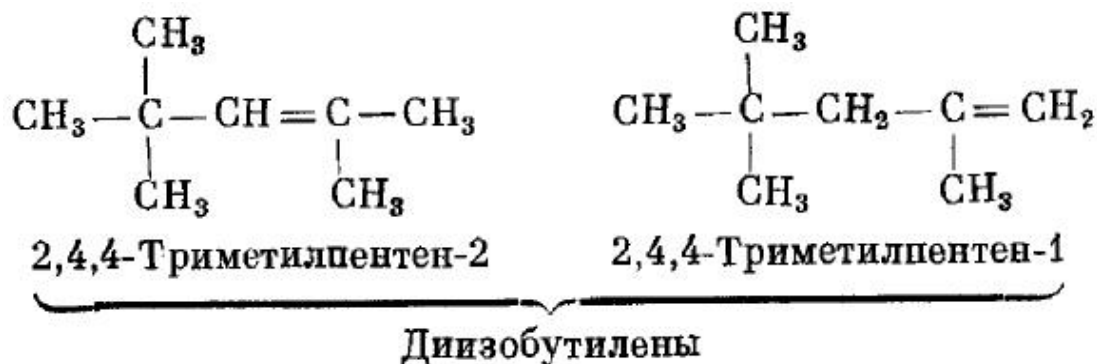


Рисунок 2 - Структурная формула диизобутиленов

Триизобутилен также является смесью минимум двух изомерных олефинов с разветвленной углеродной цепью. Димеризацию изобутилена умеренно разбавленной (60—70%) серной кислотой стали с недавнего

времени применять для производства высококачественного моторного топлива, так как в результате гидрогенизации диизобутилен превращается в триметилпентан, который обладает высоким октановым числом.

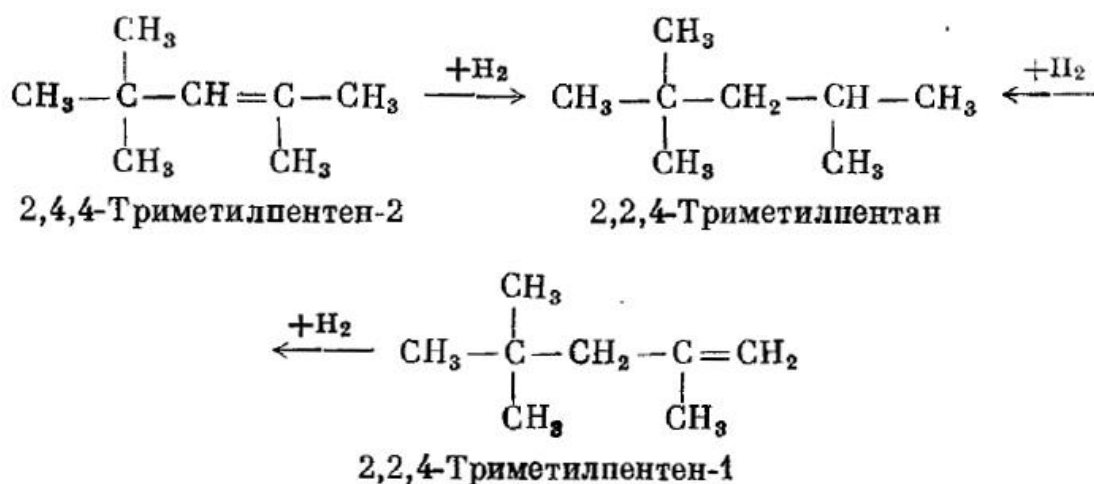
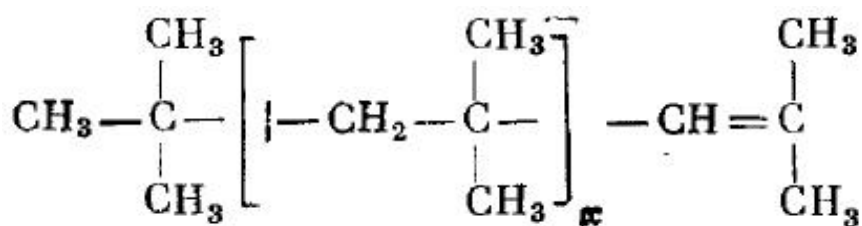


Рисунок 3 - Структурная формула триметилпентан

Кроме серной кислоты, полимеризации изобутилена способствуют также некоторые окислы, например двуокись кремния, галогениды некоторых металлов, например хлористый алюминий и другие соли этого типа, имеющие кислую реакцию. Полимеризацию осуществляют как в жидкой, так и в газовой фазе. Активность этих катализаторов полимеризации неодинакова, и, например, в ряду: SnCl_4 , TiCl_4 , BCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 она возрастает от хлористого олова к фтористому бору.

Полимеризация изобутилена в присутствии названных катализаторов при температурах не ниже -10°C ведет к образованию почти исключительно вязкого жидкого продукта, который является смесью низших полимеров. Фтористый бор уже и при более низких температурах вызывает чрезвычайно быстро протекающую полимеризацию, иногда даже со взрывом. Поэтому обычно процесс проводят в растворе с тем, чтобы иметь более низкую концентрацию мономера, а кроме того, в систему прибавляют в небольших количествах (0,001—0,5%) некоторые соединения, как, например, серную, азотную, капроновую, трихлоруксусную кислоты, формальдегид, фенол или крезол, которые выполняют функции регуляторов процесса. Очень сильно снижают полимеризационную активность фтористого бора соединения серы,

например сероводород, меркаптаны и хлористый водород. При полимеризации изобутилена, катализированной фтористым бором, при температуре -80° получается почти количественно твердый полиизобутилен с молекулярным весом около 200 000. Высокополимеры полиизобутилена, известные под названием оппанол, вистанекс или полибутен ММ, представляют собой белые твердые упругие массы со средним удельным весом 0,9. Все они, без исключения, растворяются в алифатических и низших ароматических углеводородах, в хлороформе, четыреххлористом углероде и сероуглероде, но не растворяются в полярных растворителях. При обычной температуре они устойчивы, при повышенной более устойчивы, нежели каучук, однако в известных условиях происходит их частичная деполимеризация, которую можно предотвратить введением стабилизаторов. Под действием кислорода или озона полимеры не изменяются; на холоду они противостоят действию концентрированных оснований и минеральных кислот, но серная и азотная кислоты при нагревании разрушают их. Низшие и средние полимеры имеют значение для производства резистентных лаков; высокомолекулярный полиизобутилен используют для изоляции электрокабелей и в других отраслях промышленности.



Полиизобутилен

Рисунок 4 Структурная формула полиизобутилена

Низшие полимеры с небольшим выходом образуются также при длительном нагревании изобутилена в закрытом сосуде при 200° . Однако такая термическая полимеризация обратима, и при температуре выше 200° постепенно происходит деполимеризация с образованием полимеров более низкого молекулярного веса и, наконец, изобутилена.

Изобутилен можно также полимеризовать в газовой фазе при повышенной температуре, пропуская его через некоторые не полностью отоженные и поэтому активные силикаты или через флоридин при температуре 300°.

Штаудингер получил в подобных условиях полутвердые полиизобутилены, растворимые в эфире, бензоле, хлороформе и устойчивые к действию серной кислоты. Полимеры с относительным молекулярным весом 1460, что соответствует 26 структурным единицам, получают наряду с триизобутиленом и пентаизобутиленом в результате взаимодействия жидкого мономера с флоридином при температуре –80°. При определенных условиях контактная полимеризация также протекает в обратном направлении: сначала высшие полимеры деполимеризуются с образованием смеси димера и мономера, а затем получается мономерный изобутилен.

Под названием «бутиловый каучук» производят смешанные полимеры изобутилена с мономерами бутадиенового типа, например с бутадиеном, изопреном или хлоропреном. Бутиловый каучук можно вулканизовать, как и природный, а по своим механическим свойствам и устойчивости к химическим реагентам он намного превосходит последний. Сополимеру изобутилена (98%) с изопреном (2%) (бутиловый каучук) отвечает следующая структурная формула:



Рисунок 5 - Структурная формула бутилового каучука

Реакция сополимеризации изобутилена с изопреном является экзотермической, т. е происходит выделение тепла, в количестве 240 ккал/кг или 54.6 КДж/моль.

Для ограничения роста цепи и прекращения реакции разветвления в полимер вводят раствор хлористого этила (стоппер), который также улучшает характеристики каучука.

Степень превращения в процессе полимеризации ограничивается возможностью теплосъема по той причине, что увеличивая сухой остаток и повышая нагрузку, неизбежно будет расти вязкость полимера, не будет возможности обеспечения достаточной интенсивности перемешивания, что значительно снизит коэффициент теплопередачи. В этих условиях отсутствует возможность стабильного поддержания низкой температуры сополимеризации, а рост температуры снижает полимеризационную чистоту и уменьшает молекулярную массу полимера[11].

1.4 Обзор патентных работ

Данная информация была взята с электронного ресурса «ФГБУ Федеральный институт промышленной собственности». Использованы ключевые слова, такие как : изопрен – изобутилен, изопрен – изопентан.

Авторы: Мариссаль Даньель, Кош Бенуа, Муано Кристоф

Классификация: C08F 10/02 (2006,01); C08F 2/18 (2006.01)

Полимеризация олефинов

Суспензионная полимеризация олефинов хорошо известна, при этом олефиновый мономер и необязательно олефиновый сомономер полимеризуют в присутствии катализатора в разбавителе, в котором твердый полимерный продукт суспендируют и транспортируют. Полимеризацию обычно проводят при температурах, находящихся в диапазоне 50- 125°C, и при давлениях, находящихся в диапазоне 1-100 бар. Используемым катализатором может являться любой катализатор, обычно использующийся для полимеризации олефинов, такой как оксид хрома, катализаторы Циглера-Натта или катализаторы металлоценового типа. Обычно в суспензионном способе полимеризации, например, полиэтилена, суспензия, находящаяся в реакторе, содержит измельченный полимер, углеводородный разбавитель

(разбавители), (со)мономер (мономеры), катализатор, агенты, обрывающие цепь, такие как водород, и другие вводимые в реактор добавки. В частности, суспензия содержит 20-80 мас.% (в пересчете на полную массу суспензии) измельченного полимера и 80-20 мас.% (в пересчете на полную массу суспензии) суспендирующей среды, где суспендирующая среда представляет собой совокупность всех жидких компонентов, содержащихся в реакторе, и включает разбавитель, олефиновый мономер и любые добавки; разбавителем может являться инертный разбавитель или им может являться реакционно-способный разбавитель, в частности жидкий олефиновый мономер; где основным разбавителем является инертный разбавитель, и содержание олефинового мономера в суспензии обычно составляет 2-20, предпочтительно 4-10 мас.%. Суспензию прокачивают по относительно плавному пути замкнутой петлевой реакционной системы при скорости потока, достаточной для поддержания полимера в виде суспензии и для поддержания приемлемой концентрации в пересчете на единицу поперечного сечения и градиента содержания твердых веществ. Из реактора для полимеризации извлекают суспензию, содержащую полимер вместе с реагентами и инертными углеводородами, все они в основном содержат инертный разбавитель и непрореагировавший мономер. Полученную суспензию, содержащую полимер, и разбавитель, и, в большинстве случаев, катализатор, олефиновый мономер и сомономер, можно выгружать периодически или непрерывно, необязательно с использованием концентраторов, таких как гидроциклоны или осадительные стояки, для сведения к минимуму количества жидкостей, выгружаемых вместе с полимером. Известно, что оба катализатора Циглера-Натта (с разными активаторами) и металлоценовые катализаторы обладают "профилем дезактивации", что означает, что активность при полимеризации снижается во времени. Согласно изобретению было установлено, что для реакций полимеризации, обладающих определенным профилем активности, производительность, выраженную, как 1 кг полимера, получаемого в

пересчете на 1 кг катализатора, можно повысить путем эксплуатации реактора при более высокой скорости получения полимера в пересчете на единицу объема реактора. Соответственно, первым объектом настоящего изобретения является суспензионный способ полимеризации этилена в реакторной системе, состоящей из одного или большего количества последовательных реакторов, отличающийся тем, что средняя активность при полимеризации. Время пребывания определяют, как массу полимера в реакторе, деленную на скорость получения полимера (масса/время), выходящего из реактора, и им фактически является средний промежуток времени, в течение которого частицы полимера находятся в реакторе до выхода из него и в течение которого протекает полимеризация. Значение промежутка времени в способе полимеризации можно менять путем регулирования условия. Затем конденсированный жидкий компонент можно рециркулировать обратно в зону проведения реакции полимеризации. Для обеспечения испарения при давлении, равном более 5 бар, предпочтительно, чтобы используемым для полимеризации разбавителем являлся изобутан или пропан. Если разбавителем является пропан, то испарительный бак может работать при давлении, равном не менее 10 бар, и тем не менее это позволяет извлекать из испарительного бака по меньшей мере 75 моль % жидкого компонента суспензии в виде пара. Использование относительно высокого давления, при котором может происходить испарение, если разбавителем является изобутан или пропан, является благоприятным, поскольку при этом снижается вероятность проникновения загрязняющих газов, таких как кислород, что может происходить, если для обеспечения испарения давление понижают до более низких значений. Такое загрязнение может оказывать отрицательное воздействие на производительность катализатора. Предпочтительно, если катализатором, используемым для полимеризации, является катализатор Циглера-Натта или более предпочтительно хромовый катализатор. В одном варианте осуществления настоящего изобретения реакторная система включает два последовательных

реактора, каждый из которых обладает относительным объемом, составляющим от 30 до 70% от полного объема двух реакторов, и каждый из которых обеспечивает производительность, составляющую от 30 до 70% от полной производительности.

Авторы: Бохманн Манфред, Герреро Антонио, Кулбака Кевин

Классификация: C08F2/00 (2006,01); C08F10/10 (2006.01); C08F4/44 (2006.01)

Полимеризация изобутилена с изопреном

Изобретение относится к полимеризации олефинов, в частности, к способу катионной полимеризации изоолефинового мономера, например изобутилена, и изопрена для получения полимерного бутильного каучука с использованием цинк-галогенидного инициатора.

Сополимер изобутилена и изопрена (ИИК) представляет собой синтетический эластомер, называемый обычно бутильным каучуком, который получают с 1940-х годов в результате статистической катионной сополимеризации изобутилена с небольшим количеством изопрена (от 1 до 2 мольн. %). Вследствие присущей ему молекулярной структуры, изобутилен-изопреновый каучук отличается очень низкой проницаемостью для воздуха, высоким значением модуля потерь, устойчивостью к окислению и хорошими показателями усталостной прочности.

Бутильный каучук представляет собой сополимер изоолефина и одного или нескольких олефинов с несколькими в предпочтительном случае сопряженными неопределенными связями в качестве сомономеров.

Поступающий в продажу бутильный каучук состоит преимущественно из изоолефина и небольшого количества, не более 2,5 мольн. %, олефина с несколькими сопряженными неопределенными связями.

Бутильный каучук или бутильный полимер в общем случае получают в дисперсной фазе с использованием соответствующего растворителя для полимеризации, например, метилхлорида, и такого катализатора Фриделя-Крафтса, как хлорид алюминия, в качестве инициатора полимеризации.

Преимущество метилхлорида состоит в том, что хлорид алюминия, представляющий собой сравнительно недорогой катализатор Фриделя-Крафтса, растворим в нем, равно как и сомомеры изобутилен и изопрен. Дополнительным преимуществом является то, что полимерный бутильный каучук нерастворим в метилхлориде и выделяется из раствора в виде тонкодисперсных частиц. В общем случае полимеризацию проводят в температурном интервале от примерно -90°C до -100°C . Низкая температура полимеризации используется для того, чтобы получить достаточно высокие значения молекулярных масс для использования полимеров в качестве каучуков.

Соответствующий изобретению способ не лимитирован каким-либо специальным изоолефином. Тем не менее, такой изоолефин содержит от четырех до шестнадцати атомов углерода, в частности, от четырех до восьми атомов углерода; в предпочтительном случае он представляет собой, например, изобутилен, 2-метил-1-бутен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен, 4-метил-1-пентен и их смеси. Наиболее предпочтителен изобутилен.

Если в реакционной смеси присутствуют олефины с несколькими непредельными связями, то способ не лимитируется каким-либо определенным олефином с несколькими непредельными связями. Может быть использован любой известный специалисту олефин с несколькими непредельными связями, который сополимеризуется с изоолефином. Предпочтение отдается олефинам с несколькими непредельными связями, в составе которых от четырех до четырнадцати атомов углерода. В предпочтительном случае олефин с несколькими непредельными связями с числом атомов углерода от четырех до четырнадцати представляет собой сопряженный диолефин с числом атомов углерода от четырех до десяти. Отдельные специальные не лимитирующие примеры подходящих олефинов с несколькими непредельными связями включают изопрен, бутадиен, 2-метилбутадиен, 2,4-диметилбутадиен, пиперилен, 3-метил-1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен, 2-неопентилбутадиен, 2-метил-1,5-гексадиен, 2,5-диметил-2,4-

гексадиен, 2-метил-1,4-пентадиен, 2-метил-1,6-гептадиен, циклопентадиен, метилциклопентадиен, циклогексадиен, 1-винил-циклогексадиен и их смеси. Особое предпочтение отдается использованию изопрена.

Полимер может быть получен из смеси, в состав которой входит только изоолефиновый мономер. Полимер может быть также получен из смеси, содержащей от примерно 70 до 99,5 частей массы изоолефинового мономера с числом атомов углерода от четырех до восьми и от примерно 30 до примерно 0,5 частей массы мономера с несколькими олефиновыми связями с числом атомов углерода от четырех до четырнадцати. В более предпочтительном случае полимер получают из смеси, содержащей от примерно 80 до примерно 99,5 частей массы изоолефинового мономера с числом атомов углерода от четырех до восьми и от примерно 20 до примерно 0,5 частей массы мономера с несколькими олефиновыми связями с числом атомов углерода от четырех до четырнадцати. В наиболее предпочтительном случае соответствующий изобретению полимер получают из смеси, содержащей от примерно 97 до примерно 99,5 частей массы изобутилена и от примерно 3 до примерно 0,5 частей массы изопрена.

В предпочтительном варианте реализации сополимер представляет собой полимерный бутильный каучук. Понятия «бутильный полимер», «бутильный каучук» и «полимерный бутильный каучук» в данном описании взаимозаменяемы, они относятся к полимеру, полученному в результате реакции изоолефинового мономера в качестве основной составной части и мономера с несколькими олефиновыми связями в качестве минорной компоненты.

Авторы: Сахабутдинов Анас Гаптунович, Агламов Ирек Ангамович, Гавриков Виктор Николоевич, Хабибулин Рафик Хатумулаевич, Кубанов Кирилл Михайлович.

Классификация: C08F 210/12 (2006,01); C08F 4/14 (2006.01)

Полимеризация бутылкаучука

Бутилкаучук получают путем низкотемпературной суспензионной сополимеризации изобутилена с небольшим количеством изопрена в среде хлорметила на катионном катализаторе - хлористом алюминии. Известен способ получения бутилкаучука, заключающийся в сополимеризации изобутилена с изопреном в среде углеводородного растворителя или разбавителя в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса, например треххлористого алюминия, растворенного в хлорметиле с концентрацией около 0,1% мас. или ниже, при температуре минус 90°C, подаваемого в реактор полимеризации, куда также вводят углеводородную шихту, содержащую изобутилен, изопрен и разбавитель. Основным недостатком этого способа является низкая активность катализатора, большой его расход и низкие пробеги полимеризаторов. Наиболее близким к заявляемому является способ получения бутилкаучука, включающий приготовление шихты из изобутилена, изопрена и возвратных продуктов, сополимеризацию шихты в среде разбавителя - метилхлорида в нескольких параллельно работающих реакторах в присутствии катализатора - хлористого алюминия, включающий дегазацию каучука, переработку незаполимеризовавшихся мономеров и разбавителя - метилхлорида, усреднение, сушку готового полимера на машинах экструзионного типа и его брикетирование, а процесс сополимеризации проводят в присутствии двух модификаторов катализатора, один из которых вода, а второй выбран из группы органических веществ с общей формулой C_6H_5-X , где X - галоген или радикал с формулой $-C_nH_{2n}Na_1$, где $n=1, 2$, при этом мольное соотношение $AlCl_3: H_2O$ выдерживается в пределах 0,5-20, а мольное соотношение $AlCl_3: C_6H_5-X$ - в пределах 50-350. Способ позволяет получать стабильно активный каталитический комплекс хлористого алюминия в процессе получения бутилкаучука, снижать первоначальную скорость реакции сополимеризации, что необходимо для эффективного отведения тепла, без снижения конверсии изобутилена за время пребывания в реакторе, увеличить концентрацию изобутилена в шихте без снижения продолжительности пробегов

полимеризаторов. Недостатком способа является то, что при высокой конверсии, позволяющей достигнуть хорошей выработки каучука, не удастся получить полимер заданной молекулярной массы и заданной вязкости по Муни, которая является макрохарактеристикой молекулярной массы. Кроме того, каталитический комплекс заявляемого состава плохо катализирует полимеризацию и сополимеризацию изопрена и для достижения заданной непредельности, определяемой как мольное содержание изопреновых звеньев в каучуке, дозировка изопрена должна быть выше, что и приводит к падению молекулярного веса и вязкости по Муни, а также к ускоренной вулканизации готового полимера. Задачей заявляемого способа является увеличение выработки бутилкаучука при стабильной молекулярной массе полимера с использованием каталитического комплекса, который в одинаковой степени повышает конверсию и изобутилена и изопрена в реакции сополимеризации. Поставленная задача решается получением бутилкаучука способом, включающим приготовление шихты из изобутилена, изопрена и возвратных продуктов, сополимеризацию шихты в среде разбавителя - метилхлорида в нескольких параллельно работающих реакторах в присутствии катализатора на основе хлористого алюминия, включающим дегазацию каучука, переработку оставшихся мономеров и разбавителя - метилхлорида, усреднение, сушку готового полимера на машинах экструзионного типа и его брикетирование, при этом процесс сополимеризации проводят в присутствии каталитического комплекса следующего состава: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \text{CRR}'\text{X}$, где $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, либо $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, либо $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, где $n \geq 1$, а $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$, причем мольное соотношение $\text{AlCl}_3 : \text{C}_6\text{H}_5\text{RR}'\text{X}$ находится в пределах 50-250, а мольное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ в пределах 4-50. В отличие от известных методов в предлагаемом способе для получения стабильно активного первоначального карбокатиона, позволяющего достигнуть заявленных целей, используется каталитический комплекс, сформированный из компонентов, каждый из которых выполняет свою функцию, а итогом их совместного

действия является образование достаточного количества активных и в то же время стабильных каталитических центров, позволяющих протекать процессу сополимеризации с высокой конверсией как изобутилена, так и изопрена; при этом при высокой конверсии получается сополимер заданного молекулярного веса. В этом преимущество заявляемого способа. Подобное комбинированное использование модификаторов хлористого алюминия предлагается впервые. Предлагаемый способ получения бутылкачука осуществляется, например, по приведенной схеме (фигура 1) следующим образом. Шихта для получения бутылкачука готовится смешением в трубопроводе изобутилена, изопрена и возвратной изобутиленхлорметильной фракции (ИХФ) и содержит 25-30% изобутилена, 0,5-0,7% изопрена, остальное - хлорметил. Изобутилен подается на смешение через емкость, изопрен подается на смешение через емкость, возвратная ИХФ через емкость. Шихта направляется в реактора с мешалкой, куда вводят раствор катализатора Фриделя-Крафтса, например треххлористый алюминий в растворе хлористого метила. Температуру в реакторе выдерживают за счет испарения этилена, подаваемого в пучки встроенного теплообменника. Образовавшуюся суспензию бутылкачука в хлорметиле направляют через крошкообразователь в дегазатор куда подают острый пар и циркуляционную воду. В циркуляционную воду для стабилизации крошки каучука вводят антиагломератор - стеарат кальция. Дисперсию каучука в воде из дегазатора выводят в вакуумный дегазатор. Вводят суспензию антиоксиданта в воде для стабилизации полимера от окислительной деструкции. Дисперсия каучука в воде после дегазатора идет на усреднение в аппарат, затем на сушку в аппарат экструзионного и на брикетирование. Отогнанные при дегазации углеводороды с небольшим количеством водяного пара из дегазаторов и уходят в систему выделения возвратных продуктов. При проведении процесса в соответствии с заявляемым техническим решением в линию подачи шихты в полимеризаторы или в линию подачи катализаторного раствора в полимеризаторы дозируются

компоненты каталитического комплекса. Пример 1 (по прототипу). Изобутилен в количестве 25 т/ч подается на приготовление шихты, изопрен подается на приготовление шихты в количестве 0.75 т/ч, ИХФ подается на приготовление шихты в количестве 70,5 т/ч с содержанием в ней изобутилена до 5% мас., при этом концентрация изобутилена в шихте составляет 32%. Шихта подается параллельно в шесть реакторов при температуре минус 90 - минус 94°C, туда же подается раствор хлористого алюминия в хлорметиле с концентрацией 0,06% масс. В линию подачи катализатора в полимеризаторы дозируется вода в количестве 100 мл в час. В среднем подается 600 литров катализаторного раствора в час на каждый реактор с температурой минус 90 - минус 94°C (3600 литров катализаторного раствора на 6 полимеризаторов). В линию подачи шихты дозируют 22,5 г хлористого бензила. Крошку каучука на первой ступени дегазации заправляют суспензией стеарата кальция в воде из расчета 0,8-1,0% мас. на полимер, а перед вводом в вакуумный дегазатор - смесью антиоксидантов Агидол-2 и Ирганокс 1010 из расчета 0,05-0,15% масс. на полимер. Далее каучук идет на сушку и брикетирование. Отогнанные при дегазации углеводороды проходят систему конденсаторов и сепараторов, затем подвергаются компримированию, осушке и ректификации, после чего изобутилен-хлорметильная фракция подается на шихтование. Пример 2. Способ осуществляется, как в примере 1, за исключением того, что в линию шихты вместе с 22,5 г хлористого бензила дополнительно дозируют 13,9 г хлористого этила, при этом соотношение AlCl_3 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{RR}'\text{X}$. Следует, что в способе получения бутилкаучука при проведении процесса сополимеризации в присутствии каталитического комплекса следующего состава: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CRR}'\text{X}$, где $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1$, либо $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, либо $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1$, а $\text{X}=\text{Cl}$, Br повышается конверсия как изобутилена, так и изопрена, что приводит к повышению выработки с одного полимеризатора, а так как при этом увеличивается время пробега полимеризаторов, то при постоянной возможности работы одновременно на шести

полимеризационных системах увеличится и суточная выработка каучука. При увеличении конверсии изобутилена и изопрена не происходит снижения молекулярной массы и имеется возможность получения заданной вязкости по Муни при повышенной производительности. Оптимальное мольное соотношение AlCl_3 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{RR}'\text{X}$ находится в пределах 50-250. При снижении этого соотношения (пример 4) получается слишком активный каталитический комплекс, приводящий к увеличению начальной скорости полимеризации и трудности съема тепла, что в свою очередь приводит к снижению пробега полимеризаторов и вязкости по Муни готового каучука. При увеличении этого соотношения выше заявляемых пределов активность каталитического комплекса значительно падает. Снижается конверсия как изобутилена, так и изопрена и соответственно производительность. Оптимальное мольное соотношение H_2O : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ находится в пределах 4-50. При снижении этого соотношения снижается активность каталитического комплекса в процессе сополимеризации изопрена, падает конверсия изопрена и из-за необходимости большей его дозировки снижается молекулярная масса и вязкость по Муни готового каучука. При увеличении этого соотношения значительно повышается активность каталитического комплекса и падает молекулярная масса каучука, вязкость по Муни и продолжительность пробега полимеризаторов.

1. Температуру сополимеризации изобутилена с изопреном выдерживают в пределах от минус 100 до минус 60°C и сополимеризацию проводят как в реакторах, предназначенных для растворной полимеризации, так и в реакторах, предназначенных для дисперсионной полимеризации.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что переход из растворной области сополимеризации мономеров в дисперсионную или из дисперсионной области в растворную осуществляют путем доведения содержания хлорорганического соединения в углеводородной шихте до 35-40 мас. %.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что сополимеризацию в растворе и сополимеризацию в дисперсии при необходимости проводят одновременно в различных реакторах и полученную реакционную массу до или после дезактивации катализатора смешивают, затем подают на усреднение, причем при использовании общей углеводородной шихты в шихту, направляемую в реакторы на дисперсионную полимеризацию, дополнительно вводят хлорорганическое соединение до содержания более чем 35 мас. %.

4. Способ по пп.1, 2 и 3, отличающийся тем, что продолжительность процесса сополимеризации изобутилена с изопреном выдерживают предпочтительно в пределах 0,75-1,5 ч.

Авторы: Софронова Ольга Владимировна, Шелкова Софья Минезакиевна

Классификация : C08F 210/12 (2006.02), C08F 4/14 (2005.04)

Получение бутилкаучука

1. Способ получения бутилкаучука, включающий приготовление шихты из изобутилена, изопрена и возвратных продуктов, сополимеризацию шихты в среде разбавителя - метилхлорида в нескольких параллельно работающих реакторах в присутствии катализатора на основе хлористого алюминия, включающий дегазацию каучука, переработку оставшихся мономеров и разбавителя - метилхлорида, усреднение, сушку готового полимера на машинах экструзионного типа и его брикетирование, отличающийся тем, что процесс сополимеризации проводят в присутствии каталитического комплекса следующего состава: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CRR}'\text{X}$, где $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, либо $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, либо $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, где $n \geq 1$, а $\text{X}=\text{Cl}$, Br , причем мольное соотношение $\text{AlCl}_3 : \text{C}_6\text{H}_5\text{CRR}'\text{X}$ находится в пределах 50-250, а мольное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ в пределах 4-50.

2. Способ по п. 1, в котором компоненты каталитического комплекса $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CRR}'\text{X}$ дозируют в шихту.

3. Способ по п. 1, в котором компоненты каталитического комплекса $C_nH_{2n+1}X$ и $C_6H_5CRR'X$ дозируют в катализаторный раствор

Авторы: Мазина Людмила Анатольевна, Щербань Георгий Владимирович

Классификация: C08F 21/15 (2006.02); C08F 3/17 (2005.04)

Получение бутилкаучука

Пример 1 Бутилкаучук получают по известному способу. Поступающую на производство изобутиленсодержащую фракцию подвергают ректификации от тяжелых углеводородов, отмывке водой от водорастворимых примесей, выделяют изобутилен из этой фракции гидратацией и последующей дегидратацией ТМК. Далее изобутилен подвергают ректификации для отделения от тяжелых и кислородсодержащих соединений. Изобутилен, идущий верхом этой колонны, подают на азеотропную осушку, а затем на приготовление шихты, представляющей собой смесь изобутилена и изопрена в хлорметиле. Углеводороды из куба колонны ректификации изобутилена возвращают и смешивают с исходной изобутиленсодержащей фракцией, поступающей на производство. Полученную шихту подают в реактор полимеризации, куда также подают раствор катализатора - хлористого алюминия в хлорметиле. Образовавшуюся в результате реакции суспензию полимера в хлорметиле и незаполимеризовавшихся мономеров выводят из полимеризатора на узел дегазации. Крошку каучука в воде после двух ступеней дегазации отправляют на концентрирование, сушку на машинах экструдерного типа и брикетирование. А пары дегазации, состоящие из хлорметила, незаполимеризовавшихся изобутилена, изопрена и воды, подают на узел переработки возвратных продуктов полимеризации. В первой по ходу ректификационной колонне верхом отгоняют изобутилен-хлорметильную фракцию, из которой на следующей колонне отгоняют хлорметил, идущий на приготовление катализатора, путем растворения в нем хлористого алюминия. Кубовый продукт этой колонны возвращают в куб первой по ходу

колонны ректификации. Изобутилен-изопреновая фракция из куба первой по ходу колонны подают на колонну выделения изобутилена. Изобутилен, подаваемый на полимеризацию из куба колонны азеотропной осушки по данной схеме, содержит 0,0005-0,0006 масс.% карбонильных соединений. Режим сополимеризации изобутилена с изопреном. Состав шихты, мас. %: изобутилен - 22,5, изопрен - 0,70, хлорметил - 76,8. Температура шихты минус 90°C, температура каталитического комплекса минус 90°C. Концентрация каталитического раствора в хлорметиле - 0,12 масс.%. Длительность цикла полимеризации - 58 часов. Дозировка катализатора 0,028% от массы мономеров. Конверсия мономеров 80,5%.

Пример 2 Бутилкаучук получают по предлагаемому способу. Поступающую на производство изобутиленсодержащую фракцию подвергают ректификации от тяжелых углеводородов, отмывке водой от водорастворимых примесей, выделяют изобутилен из этой фракции гидратацией и последующей дегидратацией ТМК. Далее изобутилен подвергают ректификации для отделения от тяжелых и кислородсодержащих соединений. Изобутилен, идущий верхом этой колонны, подают на азеотропную осушку, а затем на приготовление шихты, представляющая собой смесь изобутилена и изопрена в хлорметиле. Углеводороды из куба колонны ректификации изобутилена подаются в колонну дополнительной ректификации для доизвлечения изобутилена. Выделенный верхом этой колонны изобутилен возвращают в колонну ректификации, а кубовый продукт идет на колонну выделения изобутилена из изобутилен-изопреновой фракции на узел переработки возвратных продуктов полимеризации. Усредненный состав кубового продукта колонны дополнительной ректификации, масс. %: дивинил 0,07 изобутилен 82,9 транс-бутилен 0,33 цис-бутилен 0,35 ацетон + изопропанол 0,68 амилен 0,58 изопрен 0,03 ТМК 6,22 МТБЭ 0,06 вторбутанол 0,01 метилизопропилкетон 0,25 изопропилтретбутиловый эфир 1,17 метилэтилкетон 0,67 димеры изобутилена 1,51 эфиры 5,22 Полученную шихту подают в реактор

полимеризации, куда также подают раствор катализатора - хлористого алюминия в хлорметиле. Образовавшуюся в результате реакции суспензию полимера в хлорметиле и незаполимеризовавшихся мономеров выводят из полимеризатора на узел дегазации. Крошку каучука в воде после двух ступеней дегазации отправляют на концентрирование, сушку на машинах экструдерного типа и брикетирование. А пары дегазации, состоящие из хлорметила, незаполимеризовавшихся изобутилена, изопрена и воды, подают на узел переработки возвратных продуктов полимеризации. В первой по ходу ректификационной колонне верхом отгоняют изобутилен-хлорметильную фракцию, из которой на следующей колонне отгоняют хлорметил, идущий на приготовление катализатора, путем растворения в нем хлористого алюминия. Кубовый продукт этой колонны возвращают в куб колонны разделения изобутилен-хлорметильной и изобутилен-изопреновой фракций. Изобутилен-изопреновая фракция из куба первой по ходу колонны подают на колонну выделения изобутилена. В питание этой же колонны подают куб колонны дополнительной ректификации изобутилена для совместной переработки и выделения возвратного изобутилена. Кубовый продукт этой колонны направляют на узел переработки пиролизной фракции C_5 . Состав кубового продукта колонны выделения возвратного изобутилена, % мас.: α + изобутилен 0.02 сумма β -бутиленов 0.03 изопентан 1.5 н-пентан 51.07 сумма амиленов 0.753 циклопентан 0.21 изопрен 45.46 сумма кислородсодержащих соединений 0.318 сумма димеров изобутилена 0.692 сумма тримеров изобутилена 0.083 сумма тетрамеров изобутилена 0.0271 сумма димеров изопрена 0.108 Изобутилен, полностью извлеченный из изобутилен-изопреновой фракции по верху колонны, направляют на приготовление шихты. Режим сополимеризации изобутилена с изопреном. Состав шихты, мас. %: изобутилен - 30,0, изопрен - 0,93, хлорметил - 69,07. Температура шихты минус 90°C, температура катализаторного комплекса минус 90°C. Концентрация катализаторного раствора в хлорметиле - 0,08 мас. %. Длительность цикла олимеризации - 76 часов. Дозировка

катализатора 0,016% от массы мономеров. Конверсия мономеров 85,7%.
Выработка бутилкаучука одним реактором 3,5 т/час. Качество продукта: вязкость по Муни (МБ1+8, 125°C) $50,0 \pm 2,0$. Непредельность $1,6 \pm 0,13$ мол.%.
Использование предлагаемого способа позволяет значительно снизить количество кислородсодержащих примесей в изобутилене, а за счет этого повысить концентрацию изобутилена в шихте и снизить потери изобутилена, повысить конверсию и увеличить по времени пробег реакторов с выработкой каучука без ухудшения качества

Формула изобретения: Способ получения бутилкаучука путем сополимеризации в присутствии катализатора в среде хлорметила изопрена с изобутиленом, выделенным дистиллятом колонны ректификации продуктов дегидратации триметилкарбинола, дегазации каучука, ректификации возвратных продуктов на колонне разделения изобутилен-хлорметильной и изобутилен-изопреновой фракций, с последующим выделением из изобутилен-хлорметильной фракции хлорметила и разделением изобутилен-изопреновой фракции на изобутилен и изопренсодержащую фракцию, отличающийся тем, что кубовый продукт колонны ректификации продуктов дегидратации триметилкарбинола подают на колонну дополнительной ректификации, причем дистиллят колонны дополнительной ректификации подают на колонну ректификации продуктов дегидратации триметилкарбинола, а кубовый продукт колонны дополнительной ректификации направляют на разделение изобутилен-изопреновой фракции.

ГЛАВА 2. ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И СЫРЬЕ

2.1 Характеристика используемого сырья и получаемой продукции

Изобутан - бесцветный, горючий газ, без запаха. Он отлично растворяется в растворителях, органического происхождения, например в воде, эфире или спирте. В природе изобутан находится в нефтяных газах и газовом конденсате. Горючий. При высоких температурах имеет высокую взрыво- и пожароопасность. Используется в качестве сырья для процесса алкилирования и производства МТБЭ в нефтеперерабатывающей промышленности. Имеет высокое октановое число, поэтому применяется в качестве горючего для двигателей внутреннего сгорания. Также используется в холодильной промышленности как хладагент бытовых холодильников, с низким энергопотреблением. Не разрушает озоновый слой.

Пентан – насыщенный ациклический углеводород, класса алканов. Является жидкостью, без цвета, C_5H_{12} . Обладает наркотическим действием. Класс опасности – четвертый. Выделяют из конденсата природного газа, нефти, легких погонных сланцевой смолы, из углеводородов синтезируемых из CO и H_2 . Используют как сырье для полимеризации, при этом пентан превращается в смесь изомеров.

Таблица 2.1 - Физико-химические свойства пентана

Молекулярная масса (в а.е.м.)	72,15
Температура плавления (в °C)	-129,721
Температура кипения (в °C)	36,074
Октановое число	61,9
Плотность	0,62624 (20°C, г/см ³) - 0,62139 (25°C, г/см ³)
Давление паров (в мм.рт.ст.)	1 (-76°C) 10 (-50,1°C) 40 (-29,3°C) 100 (-12,6°C) 400 (18,5°C)
Диэлектрическая проницаемость	1,844 (20°C)
Стандартная энтальпия образования ΔН	-146,44 (ж)

(298 К, кДж/моль)	
Энтальпия плавления $\Delta H_{пл}$ (кДж/моль):	8,42
Энтальпия кипения $\Delta H_{кип}$ (кДж/моль)	26,43
Температура вспышки в воздухе (°С)	-40
Теплота сгорания Q_p (кДж/моль)	3486,9
Критическая температура (в °С)	196,9
Критическое давление (в Мпа)	3,35
Критическая плотность (в г/см ³):	0,232

Изобутилен, C_4H_8 , - ненасыщенный углеводород, изомерен бутилену содержится в газах крекинга нефти. Он является собой бесцветный газ, обладающий неприятным запахом светильного газа, достаточно легко сжижающийся при температуре $-6,9^{\circ}C$. Как и любой легко летучий углеводород, изобутилен образует с воздухом взрывоопасную смесь [13,14].

Изопрен — это ненасыщенный углеводород, принадлежащий к диеновому ряду. Бесцветная летучая жидкость с характерным запахом. Мономер натурального каучука, остаток его молекулы входит во множество других природных соединений. Обладает очень хорошей растворимостью, особенно в органических растворителях, например произвольно смешивается с этиловым спиртом. В воде плохо растворяется. Изопрен полимеризуется, давая изопреновый каучук. Также изопрен участвует в реакциях полимеризации с соединениями виолового ряда [15,16].

Изопентан - насыщенный ациклический углеводород класса алканов, в нормальных условиях является подвижной легковоспламеняющейся жидкостью, без цвета и запаха. Извлекается из газового бензина, из бензина прямой перегонки нефти и бензина каталитического крекинга. Обладает высоким октановым числом. Применяется также при получении изопрена.

2.2 Описание технологической схемы установки ректификации

Производство бутилкаучука включает следующие этапы:

1. Азотропная осушка и ректификация изобутиленовой фракции.
2. Подготовка и охлаждение ректифицированной фракции.
3. Получение и дозирование катализатора.

4. Сополимеризация изобутилена с изопреном.
5. Дегазация полимеризационной смеси бутилкаучука.
6. Выделение и сушка, упаковка брикетов каучука.
7. Приготовление раствора антиагломератора и антиоксиданта.
8. Возврат в реакцию незаполимеризовавшихся углеводородов путем их охлаждения, компримирования и конденсации.
9. Отмывка от метанола углеводородов и удаление его из промывной воды.
10. Получение холода различных температур.
11. Прием и использование пара, конденсата, системы обогрева.
12. Работа водооборотного блока, получение умягченной воды.
13. Снабжение азотом, воздухом, сброс на факел.

Углеводородная смесь приходит с установки Д-1а и подается насосом Н-11 на азеотропную осушку в колонну Кт-127 на 39 тарелку.

Возвратная углеводородная фракция подогревается в межтрубном пространстве рекуператора Т-131а за счет тепла, отдаваемого углеводородной фракцией, подаваемой насосом Н-143 через трубное пространство.

Температура питания колонны Кт-127 выдерживается 40 - 60 °С, регулирующий клапан установлен на линии выхода конденсата из теплообменника Т-131 в емкость Е-196. При понижении температуры до 38°С включается световая и звуковая предупредительная сигнализация.

Обогрев колонны Кт-127 осуществляется паром через выносной кипятильник Т-132, регулирующий клапан установлен на линии подачи пара в кипятильник Т-132.

Паровой конденсат из кипятильника Т-132 самотеком поступает в сборник конденсата Е-132а и далее в емкость Е-196, регулирующий клапан установлен на линии вывода конденсата в емкость Е-196.

Давление верха колонны КТ-127 выдерживается в пределах 0,3 – 0,5 МПа (3,0 – 5,0 кгс/см²), регулирующие клапаны установлены на линии отработанной оборотной из конденсатора Т-128.

Погон колонны КТ-127 (азеотроп - углеводороды с водой) поступает в межтрубное пространство конденсатора Т-128 на конденсацию и далее в межтрубное пространство холодильника Т-128а на охлаждение. В трубное пространство конденсатора Т-128 и холодильника Т-128а подается оборотная вода.

Охлажденные и сконденсированные углеводороды с водой из холодильника Т-128а самотеком поступают в емкость Е-129, где происходит разделение азеотропной смеси на углеводородный и водный слой.

Углеводородный слой из емкости Е-129 насосом Н-133 подается в виде флегмы в колонну КТ-127.

Схемой предусмотрена возможность подачи углеводородов из емкости Е-129 через фильтр Ф-133а, который очищает углеводороды, поступающие к насосам Н-133/3,4, от грязи и льда.

Уровень раздела фаз в емкости Е-129 выдерживается не более 30 %.

Осушенная возвратная углеводородная фракция из куба колонны КТ-127 насосом Н-130 подается на 18-ю или 25-ю тарелку ректификационной колонны КТ-140 для отгонки возвратной углеводородной фракции от тяжелых углеводородов.

Расход осушенной возвратной углеводородной фракции, поступающей в колонну КТ-140 с коррекцией по уровню в кубе колонны КТ-127, регулирующий клапан установлен на линии питания в колонну КТ-140.

Колонна КТ-140 обогревается паром через выносной кипятильник Т-144 в межтрубное пространство, которого подается водяной пар.

Расход пара в кипятильник Т-144 выдерживается с коррекцией по уровню в кубе колонны КТ-140, регулирующий клапан установлен на линии подачи пара в кипятильник Т-144.

Давление пара, поступающего в кипятильник Т-144, выдерживается 0,15-0,35 МПа (1,5-3,5 кгс/см²), регулирующий клапан установлен на линии подачи пара в кипятильник Т-144.

Для повышения эффективности работы кипятильника Т-144 и увеличения времени его работы между чистками предусмотрено увлажнение пара, подаваемого в кипятильник. Увлажнение пара приводит к снижению его температуры, но повышает коэффициент теплопередачи, что способствует более эффективному испарению углеводородов.

Для охлаждения пара до заданной температуры предусмотрена охладительная установка $OY16000 \frac{0,5 - 250}{0,5 - 170}$.

Снижение температуры пара производится впрыском конденсата от насоса Н-198 в поток пара через 2 сопла в ОУ.

Температура пара после увлажнения выдерживается регулирующим клапаном, установленным на линии конденсата от насоса Н-198, в зависимости от давления пара в кипятильнике Т-144.

Паровой конденсат из кипятильника Т-144 поступает в сборник конденсата Е-144а.

Давление верха в колонне Кт-140 выдерживается 0,2-0,4 МПа (2,0-4,0 кгс/см²), регулирующий клапан установлен на линии отработанной оборотной воды из трубного пространства конденсатора Т-141.

Пары углеводородов с верха колонны Кт-140 поступают на конденсацию в межтрубное пространство конденсатора Т-141, в трубное пространство которого подается оборотная вода. Сконденсированные углеводороды самотеком поступают в емкость Е-142, откуда часть углеводородов подается в виде флегмы в колонну Кт-140, а другая – в трубное пространство рекуператора Т-131а, где охлаждается, и далее в емкость Е-17 на приготовление шихты.

Расход флегмы в колонну Кт-140 выдерживается регулирующим клапаном, установленным на линии подачи флегмы от насоса Н-143.

Кубовый продукт колонны Кт-140 насосом Н-137 подается на питание в колонну Кт -145 на 17-ю или 25-ю тарелку, где происходит ректификация возвратного изопентана от тяжелых углеводородов.

В случае забивки термополимером линии питания колонны Кт-145 схемой предусмотрена подача питания по резервной линии.

Обогрев колонны Кт-145 осуществляется через выносной кипятильник Т-149, в межтрубное пространство которого подается водяной пар. Паровой конденсат из кипятильника Т-149 через конденсатоотводчик поступает в емкость Е-196.

Расход пара в кипятильник Т-149 с коррекцией по уровню в кубе колонны Кт-145 выдерживается регулирующим клапаном, установленным на линии подачи пара в кипятильник Т-149.

Пары углеводородов с верха колонны Кт-145 поступают на конденсацию в межтрубное пространство конденсатора Т-146, в трубное пространство которого подается обратная вода.

Сконденсированные углеводороды из конденсатора Т-146 самотеком поступают в емкость Е-147, откуда часть углеводородов насосом Н-148/1,2 подается в виде флегмы в колонну Кт-145, а другая – в емкость Е-115 узла сбора углеводородных и водных стоков, очистки возвратной углеводородной фракции от метанола-яда, в емкость Е-71 узла абсорбции-десорбции углеводородов из отдувок и приготовления раствора стоппера, в качестве абсорбента в колонну Кт-200 или в отделение Д-1а.

Кубовый продукт из колонны Кт-145 насосом Н-150 откачивается в отделение И-15 установки Д-3.

В процессе работы происходит забивка трубных пространств теплообменников Т-128, Т-141/1,2,3 грязью и биологическими отложениями. Для очистки трубных пространств теплообменников Т-128, Т-141/1,2,3 предусмотрена промывка по системе ВОДГЕО (подача воды обратным ходом).

В процессе работы колонны КТ-140 в её кубовой части и в кипятильнике Т-144 происходит интенсивное образование термополимера, что приводит к забивке трубок и снижению эффективности и времени работы (пробега) кипятильника. Для предотвращения возможности самопроизвольной полимеризации схемой предусматривается ингибирование куба колонны КТ-140 ингибитором Dusantox ИППД растворенным в дистилляте колонны КТ-145, препятствующим (замедляющим) процесс полимеризации [13].

ГЛАВА 3. РАСЧЕТЫ АППАРАТОВ И ИХ ПАРАМЕТРОВ

3.1 Материальный баланс колонны ректификации

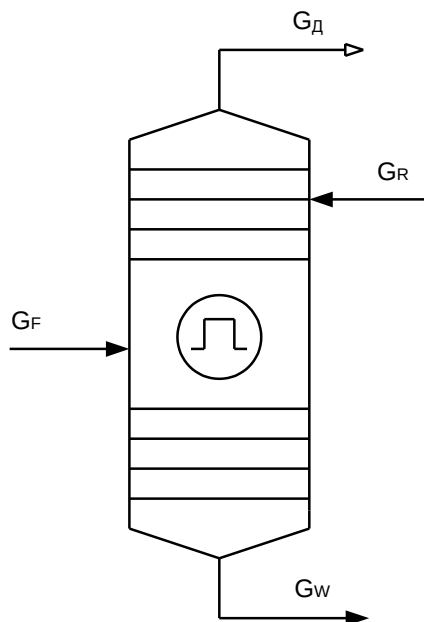


Рисунок 6 - Колонна ректификации

G_F – исходная фракция на ректификацию;

G_R – фракция на орошение колонны (флегма);

G_D – пара фракции на конденсацию;

G_W – кубовый продукт фракции.

Уравнение материального баланса

$$G_F + G_R = G_D + G_W \quad [22] \quad (1)$$

Установленные значения состава смеси.

Таблица 3.1 - Компоненты сырья на ректификацию, в %масс

Изобутан	2,02
Нормальный бутан	0,12
Изобутилен	43,53
Изопрен	1,25
Этилацетилен	0,02
Изопентан	28,32
Хлорэтил	24,74
Итого	100,0

Таблица 3.2 - Компоненты дистиллята, в % масс

Изобутан	0,52
Нормальный бутан	0,02
Изобутилен	61,86
Изопрен	0,58
Этилацетилен	0,02
Изопентан	16,35
Хлорэтил	20,65
Итого	100,0

Таблица 3.3 - Компоненты кубового продукта, в % масс

Изопентан	14,52
Изопрен	85,16
Пентан	0,2
γ - Изоамилен	0,03
β - Изоамилен	0,09
Итого	100,0

Расчет производительности в час.

Рабочие дни - 365 дней.

Капитальный ремонт - 14 дней.

Количество рабочих часов: $(365 - 14) * 24 = 8424$ час.

Производительность ректификационной установки составляет:

$$630000 * 1000/8424 = 74786 \text{ кг/ч}$$

Таблица 3.4 - Компоненты и количество сырья

Компоненты	%	кг/ч	кг/с	кмоль\ч	мольна я масса	% мольн.
Изобутан (iC ₄ H ₁₀)	2,02	1510,6	0,419	26,04	58	2,16
Нормальный бутан (nC ₄ H ₁₀)	0,12	89,7	0,025	1,546	58	0,128
Изобутилен (iC ₄ H ₈)	43,53	32554,3	9,04	581,32	56	48,28
Изопрен (iC ₅ H ₈)	1,25	934,8	0,259	13,74	68	1,14
Этилацетилен (C ₄ H ₆)	0,02	14,9	0,0041	0,275	54	0,022
Изопентан (iC ₅ H ₁₂)	28,32	21179,4	5,88	294,15	72	24,42
Хлорэтил (C ₂ H ₅ Cl)	24,74	18502	5,139	287,07	64,45	23,84
Итого	100,0	74786	20,77	1204,14	62	100,0

Примечание: пример расчета по изобутилену

$$1 \quad \frac{74786}{x} = \frac{100}{43,53}; x = \frac{74786 \cdot 43,53}{100} = 32554,34 \text{ кг/ч}$$

$$2 \quad \frac{32554,34}{3600} = 9,04 \text{ кг/с}$$

$$3 \quad \frac{32554,34}{56} = 581,32 \text{ кмоль/ч}$$

$$4 \quad \frac{581,32}{1204,14} = 48,28 \% \text{ мольн.}$$

$$5 \quad \frac{2,16 \cdot 58}{100} + \frac{0,128 \cdot 58}{100} + \frac{48,28 \cdot 56}{100} + \frac{1,14 \cdot 68}{100} + \frac{0,022 \cdot 54}{100} + \frac{24,42 \cdot 72}{100} + \frac{23,84 \cdot 64,45}{100} = 62,0 \text{ кг/кмоль}$$

Расчет по оставшимся компонентам проводится аналогично.

Составляем уравнение материального баланса, используя формулу (1)

$$\begin{cases} G_F = G_P + G_W \\ G_F \cdot X_F = G_P \cdot X_P + G_W \cdot X_W \end{cases}$$

где,

G_F – количество сырья, кг/ч;

G_P – количество дистиллята, кг/ч;

G_W – количество кубового продукта, кг/ч;

X_F , X_P , X_W – массовые доли изопентана в сырье, дистилляте, кубовом продукте соответственно.

$$74786 = G_P + G_W; \rightarrow G_P = 74786 - G_W$$

$$74786 * 0,2832 = (74786 - G_W) * 0,1635 + G_W * 0,8516$$

$$G_W = \frac{74786(0,1635 - 0,2832)}{0,1635 - 0,8516} = 13009,57 \text{ кг/ч} \quad [23,24].$$

$$G_P = 74786 - 13009,57 = 61676,43 \text{ кг/ч}$$

Таблица 3.5 - Компоненты и количество кубового продукта

Компоненты	% масс.	кг/ч	кг/с	кмоль/ч	мольная масса	% мольн.
Изопентан (iC_5H_{12})	85,16	11078,94	3,077	153,87	72	84,44
Пентан (C_5H_{12})	0,2	26,01	0,007	0,361	72	0,197
γ - Изоамилены (γiC_5H_{10})	0,03	3,90	0,0010	0,055	70	0,03
β - Изоамилен (βiC_5H_{10})	0,09	11,70	0,003	0,167	70	0,091
Изопрен (C_5H_8)	14,52	1888,9	0,524	27,77	68	15,24
Итого	100,0	13009,57	3,612	182,22	72	100,0

Примечание: Расчеты ведутся аналогично таблицы 3.4

Таблица 3.6 - Состав и количество дистиллята

Компоненты	% масс.	кг/ч	кг/с	кмоль/ч	мольная масса	% мольн.
Изобутан (iC_4H_{10})	0,52	320,7	0,089	5,52	58	0,536
Нормальный бутан (nC_4H_{10})	0,02	12,33	0,003	0,21	58	0,021
Изобутилен	61,86	38153	10,59	681,3	56	66,13

Компоненты	% масс.	кг/ч	кг/с	кмоль/ч	мольная масса	% мольн.
(iC ₄ H ₈)						
Изопрен (C ₅ H ₈)	0,58	357,72	0,1	5,26	68	0,51
Этилацетилен (C ₄ H ₆)	0,02	12,33	0,003	0,23	54	0,022
Изопентан (iC ₅ H ₁₂)	16,35	10084,09	2,80	140,05	72	13,59
Хлорэтил (C ₂ H ₅ Cl)	20,65	12736,18	3,53	197,61	64,45	19,18
Итого	100,0	61676,43	17,13	1030,18	60	100,0

Примечание: Расчеты ведутся аналогично таблицы 3.4

Находим необходимое количество флегмы для орошения колонны. Из практических данных известно, что флегмовое число составляет $R = 0,4$.

$$G_R = G_P * R = 61676.43 * 0.4 = 24670,57 \text{ кг/ч} [25,26]. \quad (2)$$

Находим величину выходящего из колонны пара:

$$G_D = G_R + G_P; \quad (3)$$

$$G_D = 24670.57 + 61676.43 = 86347 \text{ кг/ч}$$

Таблица 3.7 - Итоговая сводка материального баланса [27,28,29,30].

Приход		Расход	
Компоненты	кг/ч	Компоненты	кг/ч
Сырье	74786	Смесь с верха колонны	86347
Флегма	24670,57	Кубовый продукт	13009,57
Итого	99456,57	Итого	99456,57

Уравнение теплового баланса

$$Q_1 + Q_4 + Q_5 = Q_2 + Q_3 + Q_6; \quad (4)$$

Исходные данные

Температура поступающего сырья	$t_F = 56 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Температура поступающей флегмы	$t_R = 42 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Температура кубового продукта	$t_W = 74 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Температура уходящего пара сверху колонны	$t_D = 46 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Рабочее давление в колонне	$P_P = 0,24 \text{ МПа}$

Температура водяного пара в кипятильнике

$$T_K = 136 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Таблица 3.8 - Термодинамические свойства

Компоненты	A_0	A_1	A_2
Изобутилен (iC_4H_8)	- 8,2	376,8	-235,2
Изопентан (iC_5H_{12})	- 49,7	651,2	- 455,1
Изопрен (C_5H_8)	11,7	420,1	- 300,1
Хлорэтил (C_2H_5Cl)	- 9,0	283,1	- 203,2

Приход тепла с фракцией (сырье) при $t_F = 56 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Тепловой поток определяется по формуле

$$Q = m_1 \cdot C_F \cdot t_F, \text{ Вт} \quad (5)$$

где, Q – тепловой поток, Вт;

m_1 – массовый расход поступающей фракции, кг/с;

$m_1 = 20,77 \text{ кг/с}$ (табл. 3.4 материальный. баланс)

C_F – удельная теплоемкость поступающей фракции, Дж/(кг · К);

$$C_F = C_{iC_4H_8} \cdot X_{iC_4H_8} + C_{iC_5H_{12}} \cdot X_{iC_5H_{12}} + C_{C_2H_5Cl} \cdot X_{C_2H_5Cl},$$

где X_i – концентрация компонентов, доли массовые (табл. 3,4 матер. баланс);

C_i – удельные теплоемкости компонентов, Дж/(кг*К), определяемые по

формуле:

$$C_i = \frac{C_p^{\circ} \cdot 1000}{M_i}, \text{ Вт} \quad (6)$$

где, C_p° – молярная теплоемкость компонента при постоянном давлении, Дж/(К*моль);

M_i – молярная масса компонента, кг/ кмоль;

$$C_{p,iC_4H_8}^{\circ} = A_0 + A_1 \cdot \left(\frac{T}{1000} \right) + A_2 \cdot \left(\frac{T}{1000} \right)^2, \quad (7)$$

где, T – температура компонента, °К;

$$T = 273 + t_F = 273 + 56 = 329 \text{ }^{\circ}\text{K};$$

$$C^{\circ}_{P\ iC_4H_8} = -8,2 + 376,8 \cdot \left(\frac{329}{1000}\right) - 235,2 \cdot \left(\frac{329}{1000}\right)^2 = 91,91 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

$$C_{iC_4H_8} = \frac{91,91 \cdot 1000}{56} = 1641,29 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)};$$

$$C^{\circ}_{P\ iC_5H_{12}} = -49,7 + 651,5 \cdot \left(\frac{329}{1000}\right) - 455,1 \cdot \left(\frac{329}{1000}\right)^2 = 115,38 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

$$C_{iC_5H_{12}} = \frac{115,38 \cdot 1000}{72} = 1602,5 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)};$$

$$C^{\circ}_{P\ C_2H_5Cl} = -9,0 + 283,1 \cdot \left(\frac{329}{1000}\right) - 203,2 \cdot \left(\frac{329}{1000}\right)^2 = 62,15 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)};$$

$$C_{C_2H_5Cl} = \frac{62,15 \cdot 1000}{64,45} = 964,3 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)};$$

$$C_F = 1641,29 \cdot 0,4353 + 1602,5 \cdot 0,2832 + 964,3 \cdot 0,2474 = 1435,76 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)};$$

Количество тепла приходящее в колонну:

$$Q = 20,77 \cdot 1435,76 \cdot 56 = 1690897 \text{ Вт.}$$

Приход тепла с флегмой при $t_R = 42 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$$Q_4 = m_4 \cdot C_R \cdot t_R, \text{ где} \quad (8)$$

m_4 – массовый расход поступающей на орошение колонны, кг/с;

$$m_4 = \frac{24670,57}{3600} = 6,85 \text{ кг/с} \quad (9)$$

$C_R = C_{iC_4H_8} \cdot X_{iC_4H_8} + C_{iC_5H_{12}} \cdot X_{iC_5H_{12}} + C_{C_2H_5Cl} \cdot X_{C_2H_5Cl}$, Дж/(кг · К) – удельная теплоемкость флегмы;

$$C_{iC_4H_8} = \frac{C^{\circ}_{P\ iC_4H_8} \cdot 1000}{M_{iC_4H_8}}, \text{ где} \quad (10)$$

$$C^{\circ}_{P\ iC_4H_8} = A_0 + A_1 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right) + A_2 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^2, \quad (11)$$

$$T = 273 + t_R = 273 + 42 = 315 \text{ К};$$

$$C_{P\ iC_4H_8} = -8,2 + 376,8 \cdot \left(\frac{315}{1000}\right) - 235,2 \cdot \left(\frac{315}{1000}\right)^2 = 87,35 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)};$$

$$C_{iC_4H_8} = \frac{87,35 \cdot 1000}{56} = 1559,8 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{K)};$$

$$C_{PiC_5H_{12}} = -49,7 + 651,5 \cdot \left(\frac{315}{1000} \right) - 455,1 \cdot \left(\frac{315}{1000} \right)^2 = 110,35 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{K)};$$

$$C_{iC_5H_{12}} = \frac{110,35 \cdot 1000}{72} = 1532,6 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{K)};$$

$$C_{P C_2H_5Cl} = -9,0 + 283,1 \cdot \left(\frac{315}{1000} \right) - 203,2 \cdot \left(\frac{315}{1000} \right)^2 = 60,017 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{K)};$$

$$C_{C_2H_5Cl} = \frac{60,017 \cdot 1000}{64,45} = 931,2 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{K)};$$

$$C_R = 1559,8 \cdot 0,4365 + 1532,6 \cdot 0,2776 + 931,2 \cdot 0,2534 = 1369,27 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{K)};$$

$$Q_4 = 6,85 \cdot 1369,2 \cdot 42 = 393939 \text{ Вт}$$

Общий приход тепла

$$Q_{\text{общ}} = Q_1 + Q_4 + Q_5 \quad (12)$$

$$Q_{\text{общ}} = 1690897 + 393939 + Q_5;$$

Расход тепла с кубовым продуктом при $t_w = 74^\circ \text{C}$

$$Q_3 = m_3 \cdot C_w \cdot t_w, \text{ Вт, где}$$

$$m_3 = G_w = 3,612 \text{ кг/с (табл. 3.4 матер. баланс).}$$

$$T = 273 + t_w = 273 + 74 = 347 \text{ K};$$

$$C_w = C_{iC_5H_{12}} \cdot X_{iC_5H_{12}} + C_{C_5H_8} \cdot X_{C_5H_8};$$

$$C_{iC_5H_{12}} = \frac{C_{PiC_5H_{12}}^\circ \cdot 1000}{M_{iC_5H_{12}}}; \quad (13)$$

$$C_{PiC_5H_{12}} = -49,7 + 651,5 \cdot \left(\frac{347}{1000} \right) - 455,1 \cdot \left(\frac{347}{1000} \right)^2 = 121,5 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{K)};$$

$$C_{iC_5H_{12}} = \frac{121,5 \cdot 1000}{72} = 1687,5 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{K)};$$

$$C_{P C_5H_8} = 11,7 + 420,1 \cdot \left(\frac{347}{1000} \right) - 300,1 \cdot \left(\frac{347}{1000} \right)^2 = 121,34 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{K)};$$

$$C_{C_5H_8} = \frac{121,34 \cdot 1000}{68} = 1784,4 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{K)};$$

$$C_W = 1687,5 \cdot 0,8516 + 1784,4 \cdot 0,1452 = 1696,165 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K});$$

$$Q_3 = 3,612 \cdot 1696,165 \cdot 74 = 453364,5 \text{ Вт}$$

Расход тепла с парами на конденсацию при $t_D = 46^\circ \text{C}$

$$Q_2 = Q'_2 + Q''_2, \text{ где} \quad (14)$$

$Q'_2 = G_P \cdot C_P \cdot t_P$, Вт – тепло с дистиллятом;

$G_P = 17,13 \text{ кг/с}$ – (табл. 3.4 матер. баланс).

$$Q'_2 = 17,13 \cdot 1355,88 \cdot 46 = 1068406,3 \text{ Вт};$$

$$t_P = t_D = 46^\circ \text{C};$$

$$T = 273 + 46 = 319 \text{ K};$$

$$C_{P \text{ iC}_4\text{H}_8} = -8,2 + 376,8 \cdot \left(\frac{319}{1000}\right) - 235,2 \cdot \left(\frac{319}{1000}\right)^2 = 88,07 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{K});$$

$$C_{\text{iC}_4\text{H}_8} = \frac{88,07 \cdot 1000}{56} = 1572,68 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K});$$

$$C_{P \text{ iC}_5\text{H}_{12}} = -49,7 + 651,5 \cdot \left(\frac{319}{1000}\right) - 455,1 \cdot \left(\frac{319}{1000}\right)^2 = 111,8 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{K});$$

$$C_{\text{iC}_5\text{H}_{12}} = \frac{111,8 \cdot 1000}{72} = 1552,7 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K});$$

$$C_{P \text{ C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = -9,0 + 283,1 \cdot \left(\frac{319}{1000}\right) - 203,2 \cdot \left(\frac{319}{1000}\right)^2 = 60,63 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{K});$$

$$C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = \frac{60,63 \cdot 1000}{64,45} = 940,73 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K});$$

$$C_P = 1572,68 \cdot 0,4365 + 1552,7 \cdot 0,2776 + 940,73 \cdot 0,2859 = 1355,88 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K});$$

$Q''_2 = G_R \cdot r_R$ – тепло на испарение флегмы

$$G_R = \frac{24475,48}{3600} = 6,80 \text{ кг/с}$$

$r_R = r_{\text{iC}_4\text{H}_8} \cdot X_{\text{iC}_4\text{H}_8} + r_{\text{iC}_5\text{H}_{12}} \cdot X_{\text{iC}_5\text{H}_{12}} + r_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} \cdot X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}$, Дж/кг – теплота фазового перехода (испарение)

$$r_{\text{iC}_4\text{H}_8} = 340811,6 \text{ Дж/кг};$$

$$r_{\text{iC}_5\text{H}_{12}} = 247326,4 \text{ Дж/кг};$$

$$r_{C_2H_5Cl} = 19,2 \cdot 10^3 \frac{T_K}{M_{C_2H_5Cl}} (1,91 + \lg), \text{ где}$$

$$T_K = 273 + t_{K C_2H_5Cl} = 273 + 12,3 = 285,3 \text{ К} - \text{температура кипения}$$

$$r_{C_2H_5Cl} = 19,2 \cdot 10^3 \cdot \frac{285,3}{64,45} \cdot (1,91 + \lg 285,3) = 371017 \text{ Дж/кг};$$

$$r_R = 340811,6 \cdot 0,4365 + 247326,4 \cdot 0,2776 + 371017 \cdot 0,2534 = 311437,5 \text{ Дж/кг};$$

$$Q''_2 = 6,85 \cdot 311437,5 = 2133346,9 \text{ Вт}$$

$$Q_2 = Q'_2 + Q''_2 = 1068406,3 + 2133346,9 = 3201753,2 \text{ Вт};$$

Теплота с кубовым продуктом из испарителя (кипятильника)

$$Q_5 = (Q_2 + Q_3 + Q_6) - (Q_1 + Q_4), \text{ Вт}$$

Потери теплоты в окружающую среду принимаем 2%, тогда

$$Q_5 = 1,02 \cdot (Q_2 + Q_3 - Q_1 + Q_4), \text{ Вт} \quad (15)$$

$$Q_5 = 1,02 \cdot (3201753,2 + 4533645 - 690897 + 393939) = 1681687,3 \text{ Вт};$$

Расход греющего водяного пара на испарение кубового продукта в испарителе (кипятильнике)

$$G_{г.п.} = \frac{Q_5}{r_{г.п.} \cdot x}, \text{ кг/с, где} \quad (16)$$

$r_{г.п.}$ – теплота конденсации греющего водяного пара, Дж/кг; при давлении греющего пара: $P = 0,32 \text{ Мпа}$;

$$r_{г.п.} = 2162000 \text{ Дж/кг};$$

x – влагосодержание греющего водяного пара: 95%,

$$G_{г.п.} = \frac{1681687,3}{2162000 \cdot 0,95} = 0,81 \text{ кг/с} = 2916 \text{ кг/ч};$$

3.2 Тепловой баланс теплообменника кубового остатка

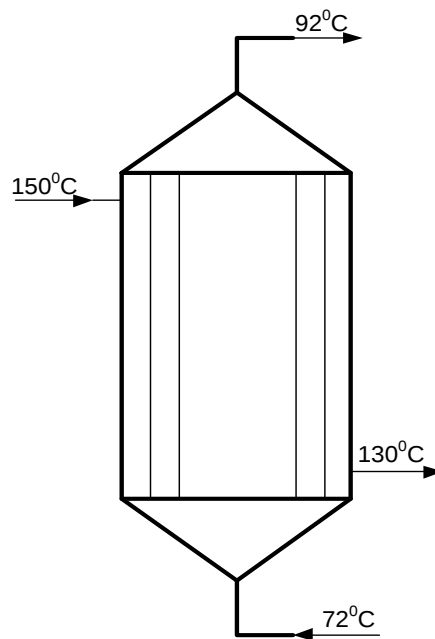


Рисунок 7 - Кипятильник кубового остатка

Температура поступающего сырья	$t_1 = 72\text{ }^{\circ}\text{C}$
Температура после кипятильника	$t_2 = 92\text{ }^{\circ}\text{C}$
Температура поступающего пара	$t_3 = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$
Температура выходящего пара	$t_4 = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$
Рабочее давление водяного пара	$P_p = 0,32\text{ МПа}$

Действующий аппарат: $S = 480\text{ м}^2$

Предлагаемый аппарат: $S = 800\text{ м}^2$

Коэффициент теплопередачи (от пара к органике) : $6 \div 20$, принимаем $6\text{ [Вт/м}^2\cdot\text{K]}$ (справочные данные) [31,32].

$$\Delta t_1 = 150 - 92 = 58\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_2 = 130 - 72 = 58\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_1 = \Delta t_2, \text{ следовательно } \Delta t_{cp} = 58\text{ }^{\circ}\text{C}$$

1) Рассчитаем тепловую нагрузку, [Вт] [33].

$$Q = K \cdot F \cdot \Delta t_{cp} \quad (17)$$

где, Q – теплота нагрузка, (расход передаваемой теплоты), [Вт]

K – коэффициент теплопередачи, $[\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{K})]$;

F – площадь поверхности теплопередачи, $[\text{м}^2]$;

Δt_{cp} – средняя разность температур, °C

а) Действующий кипятильник: $Q = 6 \cdot 466 \cdot 58 = 162168 \text{ Вт}$

б) Проектный кипятильник: $Q = 6 \cdot 800 \cdot 58 = 278400 \text{ Вт}$

2) $G_w = 13009,57 \text{ кг/ч} = 3,61 \text{ кг/с}$

$$Q = C_{\text{смеси}} \cdot G_w \cdot \Delta t \quad (18)$$

где, Q –теплота нагрузки, (расход передаваемой теплоты), Вт

$C_{\text{смеси}}$ – теплоемкость смеси, Дж/кг * К

G_w –расход кубового остатка, кг/с

Разница температуры на входе и выходе теплообменника:

$$\Delta t = t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}}$$

$$\Delta t = 92^\circ - 72^\circ = 20^\circ, \text{ } ^\circ\text{C}$$

Таблица 3.8 - Коэффициенты теплоёмкости [34,35,36].

компоненты	A_0	A_1	A_2	M
Изопрен iC_5H_8	11,7	420,1	-300,1	68
Изопентан iC_5H_{12}	-49,7	651,2	-455,1	72
Пентан C_5H_{12}	-45,2	631,6	-433,3	72
Изоамилены iC_5H_{10}	25,3	391,2	-213,8	70

$$C_p^0 = A_0 + A_1 \cdot \left(\frac{T}{1000} \right) + A_2 \cdot \left(\frac{T}{1000} \right)^2 \quad (19)$$

Посчитаем теплоёмкость компонентов смеси кубового остатка при заданной температуре:

$$C_{iC_5H_8}^0 = 11,7 + 420,1 \cdot \left(\frac{273+82}{1000} \right) + (-300,1) \cdot \left(\frac{273+82}{1000} \right)^2 = 123,015 \text{ Дж / моль} \cdot \text{K}$$

$$C_{iC_5H_{12}}^0 = -49,7 + 651,2 \cdot \left(\frac{273+82}{1000} \right) + (-455,1) \cdot \left(\frac{273+82}{1000} \right)^2 = 223,522 \text{ Дж / моль} \cdot \text{K}$$

$$C^0_{C5H12} = 45,2 + 631,6 \cdot \left(\frac{273+82}{1000} \right) + (-433,3) \cdot \left(\frac{273+82}{1000} \right)^2 = 233,625 \text{ Дж / моль} \cdot K$$

$$C^0_{iC5H10} = 25,3 + 391,2 \cdot \left(\frac{273+82}{1000} \right) + (-213,8) \cdot \left(\frac{273+82}{1000} \right)^2 = 137,232 \text{ Дж / моль} \cdot K$$

Находим удельную теплоёмкость компонентов смеси, Дж/кг·К

$$C_p = \frac{C^0_p \cdot 1000}{M}, \text{ Дж / кг} \cdot K \quad (20)$$

C^0_p – теплоёмкость, Дж/моль * К

M – молярная масса

$$C_p^{iC5H8} = \frac{123,015 \cdot 1000}{68} = 1809,044 \text{ Дж / кг} \cdot K$$

$$C_p^{iC5H12} = \frac{223,522 \cdot 1000}{72} = 3104,472 \text{ Дж / кг} \cdot K$$

$$C_p^{C5H12} = \frac{233,625 \cdot 1000}{72} = 3244,792 \text{ Дж / кг} \cdot K$$

$$C_p^{iC5H10} = \frac{137,232 \cdot 1000}{70} = 1960,457 \text{ Дж / кг} \cdot K$$

Посчитаем удельную теплоемкость смеси кубового остатка, Дж/кг*К

$$C_{\text{смеси}} = C_p^{iC5H8} \cdot \omega_{\%}^{iC5H8} + C_p^{iC5H12} \cdot \omega_{\%}^{iC5H12} + C_p^{C5H12} \cdot \omega_{\%}^{C5H12} + C_p^{iC5H10} \cdot \omega_{\%}^{iC5H10}$$

$$C_{\text{смеси}} = 1809,044 \cdot 0,1452 + 3104,472 \cdot 0,8516 + 3244,792 \cdot 0,002 + 1960,457 \cdot 0,0012 = 2915,39 \text{ Дж/кг} \cdot K \text{ [37].}$$

Считаем количество передаваемой теплоты пара кубовому остатку, Вт

$$Q = C_{\text{смеси}} \cdot G_w \cdot \Delta t \quad (21)$$

$$Q = 2915,39 (\text{Дж/кг} \cdot K) \cdot 3,61 (\text{кг/с}) \cdot 20^\circ C = 210491,16 \text{ Вт}$$

Параметры установленного кипятильника Т-144.

Диаметр аппарата	1600 мм
Поверхность теплообмена	480 м ²
Количество трубок	986 шт
Размер трубок	30*2*4000 мм
Расчетное давление в трубном и межтрубном пространстве, соответственно	9 и 14 кгс/см ²
Расчетная температура в трубном и межтрубном пространстве	150°C
Материал аппарата	12X18H10T
Рассчитаем площадь поверхности теплопередачи, м ²	

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{cp}} = \frac{21049116}{6 \cdot 58} = 604,85 \text{ м}^2 \quad (22)$$

Исходя из полученных данных мы видим, что работающий в данный момент кипятильник работает с большой перегрузкой, в то время как проектный кипятильник имеет достаточный запас для дальнейшего увеличения нагрузки.

3.3 Проверочный расчёт кипятильника

Посчитаем плотность смеси, кг/м²

$$\rho_{\text{смеси}} = \rho^{C5H8} \cdot \omega_{\%}^{C5H8} + \rho^{C5H12} \cdot \omega_{\%}^{C5H12} + \rho^{C5H12} \cdot \omega_{\%}^{C5H12} + \rho^{C5H10} \cdot \omega_{\%}^{C5H10}$$

$$\rho_{\text{смеси}} = 0,6125 \cdot 0,1452 + 0,554 \cdot 0,8516 + 0,5628 \cdot 0,002 = 562,239 \text{ кг} / \text{м}^3$$

Рассчитаем вязкость смеси, Па·с

$$\mu_{\text{смеси}} = \mu^{C5H8} \cdot \omega_{\%}^{C5H8} + \mu^{C5H12} \cdot \omega_{\%}^{C5H12} + \mu^{C5H12} \cdot \omega_{\%}^{C5H12} + \mu^{C5H10} \cdot \omega_{\%}^{C5H10}$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{смеси}} &= 0,127 \cdot 0,1452 + 0,119 \cdot 0,8516 + 0,125 \cdot 0,002 = \\ &= 0,1200308 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с} \end{aligned}$$

Рассчитаем скорость передвижения смеси по трубам, м/с

$$W = \frac{\text{Re} \cdot \mu}{d_{\text{внут}} \cdot \rho} \quad (23)$$

$$W = \frac{2000 \cdot 0,1200308 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}}{0,034 \cdot 562,239 \text{ кг} / \text{м}^3} = 0,0126 \text{ м} / \text{с}$$

Re - критерий Рейнольдса;

μ – коэффициент вязкости фракции при 82 °С (справочные данные)

d – внутренний диаметр трубы

ρ – плотность фракции при 82 °С

Рассчитаем объемный расход смеси, м³/с

$$V = \frac{G_p}{\rho} = \frac{3,61 \text{ кг} / \text{с}}{562,239 \text{ кг} / \text{м}^3} = 64,20 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 / \text{с} \quad (24)$$

G_p - расход кубового остатка, кг/с

Посчитаем кол-во труб в теплообменнике, шт.

(25)

$$n = \frac{V}{0,785 \times d^2 \times W} = \frac{64,20 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 / \text{с}}{0,785 \times (0,034 \text{ м})^2 \times 0,0126 \text{ м} / \text{с}} = 561,67 \text{ труб} \approx 562 \text{ трубы}$$

Рассчитаем длину теплообменника, м

(26)

$$\ell = \frac{F}{n \cdot \pi \cdot d_{cp}} = \frac{800 \text{ м}^2}{562 \cdot 3,14 \cdot 0,036 \text{ м}} = 12,6 \text{ м}$$

L - длина кипятильника, м

F - площадь теплообмена, м²

n - величина труб в кипятильнике, шт.

π – 3,14

d_{cp} - средний диаметр трубки, м [38,39].

Поскольку полученная длина кипятильника является слишком большой для монтажа на установке, то необходимо подобрать кипятильник, уменьшая его длину, при этом кратно увеличивая количество внутренних труб. При установке кипятильника длиной, схожей с установленным в данный момент, получаем сокращение длины до 4,2 метра (установленный 4 м) и увеличение количества внутренних трубок большего диаметра до 1686 штук (в установленном 986штуки).

ГЛАВА 4. НЕДОСТАТКИ ТЕХНОЛОГИИ И ИХ РЕШЕНИЕ.

Несмотря на долгое использование данного технологического метода, в нем присутствуют и недостатки, актуализировавшиеся в нынешнее время в условиях увеличения производственной нагрузки и выпуска продукции.

Изучение технологических инструкций, постоянного регламента, а также непосредственное ведение технологического процесса осушки и ректификации изобутан-изобутиленовой фракции в разное время и с разной нагрузкой позволили выявить следующие слабые стороны данного технологического процесса - это снижение ректификационных способностей колонны Кт-140, при повышении нагрузки на нее свыше 65 тонн/час, а именно вылет за технологические нормы по чистоте выходного сырья, а также увеличенное число тяжелых углеводородов, снижающих полимеризационную чистоту процесса, вследствие недостаточного теплообмена в кипятильнике Т-144. Нехватка теплообмена вызвана недостаточным количеством и размером трубок данного кипятильника, а также по причине того, что в период работы кипятильника воздействие повышенных температур на проходящую фракцию дает эффект спекания углеводородной шихты и со временем образуется слой термополимера, который забивает трубки кипятильника кратно снижая теплообмен в аппарате. В это время, чтобы избежать вылета за нормы технологического режима приходится увеличивать подачу пара в теплообменник, что только ускоряет нарастание термополимера в трубках и увеличивает расход пара. Получается, что для работы на данной нагрузке, необходимо добавление более активного ингибитора, который бы противодействовал спеканию углеводородной шихты. Да, возможность перейти на резервный кипятильник есть, но это однозначно влечет за собой снижение качества полимера, получению брака и как следствие недовыпуск продукции и общие финансовые потери.

Используемый ингибитор Dusantox IPPD хоть и повышает сопротивляемость быстрому образованию термополимера на трубках кипятильника, но для необходимых повышенных нагрузок его действия не хватает.

Dusantox IPPD - коричнево-серый кристаллический порошок; выпускается также в виде чешуек, хлопьев, гранул. Очень легко растворяется в бензоле, четыреххлористом углероде, этилацетате и растворах кислот; растворим в этиловом спирте; нерастворим в воде. Стабилен при хранении. На свету окрашивает резины и контактирующие с ними материалы. Не выцветает при введении до 2,0—2,5 вес. ч. Несколько повышает жесткость смесей. Увеличивает склонность к подвулканизации и скорость вулканизации смесей на основе НК, СКИ-3 и полихлоропрена. Снижает прочность крепления резин из НК к металлу при использовании клея лейконат. Рекомендуемая дозировка 0,5—2,5 вес. ч.

Служит стабилизатором СКИ-3 и высокомаслонаполненного бутадиен-стирольного каучука. Используется в темных резинах из НК и основных типов СК и в резинах, содержащих значительное количество регенерата. В производстве каучуков как эффективный стабилизатор синтетических каучуков общего назначения, важнейший стабилизатор резин (особенно шинных); защищает их от термоокислительного и светоозонного старения, от разрушения при многократных деформациях. В производстве пластмасс как эффективный термостабилизатор полиэтилена, полистирола и полиамидов. В качестве ингибитора смолообразования в моторных и ракетных топливах, стабилизатора этилированных бензинов.

Таблица 4.1 - Основные физические свойства

Параметр	Характеристика
Внешний вид	пастилки, хлопья
Цвет	темно-красный, черный
Запах	характерный (едкий)

Параметр	Характеристика
Содержание основного вещества	98.0 %
Температура начала плавления	73.0 °С
Точка кипения	Интервал 166 °С (0,13 кПа)
Точка плавления	Интервал 75 °С
Объемная плотность	560-590 кг/м.куб (20 °С)
Растворимость в воде	0.015 кг/м.куб(25 °С)
Растворимость в других растворителях	Этилацетат, ацетон, метиленхлорид
Значение рН	9,3 (10 г/л, водная дисперсия)
Коэффициент разделения н-октанол/вода	3.88
Стабильность	Стабильно при рекомендуемых условиях хранения и обращения. Недопустимые условия
Стоимость	5000 руб/25 кг

Вредно при проглатывании. Может вызвать сенсibilизацию при попадании на кожу. Очень токсично для водных организмов, может оказывать долговременное негативное воздействие в водной среде.

Соответственно, необходимо провести поиск нового компонента, с большей ингибиторной способностью, сопротивлению образования налипания термополимера. Исследовав данный вопрос и проанализировав различные виды ингибиторов, их направленность, срок работы и, что немаловажно, стоимость, есть предложение, заменить Дусанток ИППД на Irganox 1010.

Irganox 1010 - пространственно затрудненный фенольный антиоксидант - является весьма эффективным, не обесцвечивающий стабилизатор для органических субстратов, таких как пластмассы, синтетические волокна, эластомеры, клеи, воски, масла и жиры. Он защищает эти субстраты от термоокислительной деструкции.

Он может применяться в полиолефинах, таких как полиэтилен, полипропилен, полибутен и сополимеров олефинов. Рекомендован при производстве полиамиды и полиуретаны, сложные полиэфиры, ПВХ, стирол гомо-и сополимеры, ABS, эластомеры, такие как бутилкаучук (БК), другие синтетические каучуки, клеи, природные и синтетические повышающего клейкость смол и других органических субстратов.

Преимущества. Ирганокс 1010 имеет хорошую совместимость, высокую избирательность и низкую летучесть. Он не имеет запаха и вкуса. Продукт может быть использован в сочетании с другими добавками, такими как стабилизаторы (например, тиоэфиры, фосфиты, фосфониты), светостабилизаторы и другие функциональные стабилизаторы.

Виды продукции: Ирганокс 1010 - белый, сыпучий порошок; Ирганокс 1010 FF - белый, сыпучие гранулы; Ирганокс 1010 - DD от белых до слегка зеленых частиц.

Уже 0,05% - 0,1% Ирганокса 1010 обеспечит долгосрочную термостабильность полимера. Концентрации до нескольких процентов могут быть использованы в зависимости от субстрата и требований конечного применения. У полиолефинов пределы концентрации для Irganox 1010 диапазоне от 0,05% до 0,4% в зависимости от субстрата, условий обработки и долгосрочного температурных требований стабильности. Оптимальный уровень должен определяться конкретным применением. Предел концентрации Irganox 1010 в термоплавких клеях находится в диапазоне от 0,2% до 1%, в синтетических повышающие клейкость смолах, Irganox 1010 диапазонах концентраций от 0,1% до 0,5%. Обширные данные о производительности Ирганокса 1010 в различных органических полимерах и при различном применении доступны в зависимости от вида использования.

Главное преимущество данного стабилизатора перед используемым в условиях крупнотоннажного промышленного производства это незначительная разница в цене, 200 рублей за 1 килограмм Dusantox против 250 рублей за 1 килограмм Irganox/ Разница в 1250 рублей за 25

килограммовый мешок несущественна, поскольку время работы кипятильника без чистки увеличивается кратно. Сюда же нельзя не прибавить экономию денежных средств от отсутствия чисток оборудования.

Еще одним негативным последствием образования термополимера является необходимость полной чистки данного кипятильника. Учитывая, что аппарат большой, для его ремонта необходимо использование специальной техники и дорогостоящего оборудования. Также задействуется большое количество рабочих подрядной организации выполняющей ремонт оборудования. Все это делает стоимость такого ремонта очень высокой, в не одну сотню тысяч рублей. Сроки же данного ремонта нельзя назвать маленькими, так как он занимает не одну неделю. В этот период времени приходится работать без резервного оборудования, и в случае нештатной ситуации это может привести к полной остановке всего производства, влекущей уже колоссальные убытки из-за невыпуска продукции [40].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогу работы можно сделать следующие заключения.

Были определены возможности для повышения общей производительности установки очистки и ректификации изобутилена, а также модернизации ее вспомогательных единиц

В процессе написания данной работы были предложены улучшения производственной технологии, а именно замена кипятильника кубового остатка колонны ректификации на модернизированный, с увеличенной площадью теплообмена, что прямым образом приводит к увеличению производственной нагрузки по выпуску сырья.

Также предложена замена используемого ингибитора Dusantox IPPD на ингибитор Irganox 1010, который обладает большей способностью предотвращать образование нарастающего слоя термополимера, снижающего теплосъем и нарушающего ведение технологического режима. Этим же самым способом увеличивается время между проведением дорогостоящей чистки данных кипятильников, а это несомненная экономия рабочего времени и финансов.

Выполнен тепловой расчет теплообменника, а также материальный расчет колонны ректификации на увеличенную нагрузку производства.

Выполнен материальный расчет ректификационной колонны Кт - 140 с учетом повышения производственной нагрузки.

Произведены расчеты нужной рабочей поверхности теплообмена кипятильника.

Выполнена проверка пригодности и соответствия необходимой предлагаемого к установке кипятильника к данной производственной технологии.

В итоге данной работы предложена замена кипятильника кубового остатка колонны ректификации с целью увеличения общей производственной нагрузки по выпуску бутылкаучука.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. «ФГБУ Федеральный институт промышленной собственности»
http://www1.fips.ru/wps/wcm/connect/content_ru/ru/inform_resources/inform_retrieval_system.
2. Айнштейн, В.Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Т-1. - М.: Химия, 1999. - 657 с.
3. Альперт Л. З. Основы проектирования химических установок. Изд. 4-е перераб и доп. - М.: высшая школа, 1989. -304 с.
4. Андреас, Ф, Греббе К. Химия и технология бутылкачуков.- Ленинград: Химия , 1973г.,- 368 с.
5. Ахметов, Н. С., Азизова, М. К., Бадыгина, Л. И. Лабораторные и семинарские занятия по органической химии. 2-е издание, испр. и доп. – М: высшая школа, 1999.-254 с.
6. Байрамов, Н. С. Биологическая химия./Под ред. Ю. Б. Филипповича, Н. И. Ковалевская, Г. А. Севастьяновой . - М., 2005.-543 с.
7. Балаев, Г. А. Полимерные материалы: Справочник. – Л, Химия, 1982.-245 с.
8. Бурмистров, Е.Ф. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов. С : Сибирь: 1970. – 324с.
9. Бушмелев В.А., Вольман Н.С. Процессы и аппараты промышленного производства бутылкачуков. - М.: Химическа промышленность, 1974. - 352 с.
10. Влинников В. И., Горячева Р. В., Ерофеева С. В.. Сборник задач по общей химии..– Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2009. – 211 с.
11. Вольхин В.В. Общая химия. Основной курс. - СПб, М, Краснодар, 2003.- 345с.

12. Вольхин, В.В. Общая химия. Избранные главы: учебное пособие для вузов по спец. в области техники и технологии / В.В. Вольхин. – СПб.: Лань, 2008. – 378 с.
13. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс: учебное пособие для вузов по спец. в области техники и технологии / В.В. Вольхин. – СПб.: Лань, 2008. – 464 с.
14. Гельфман, М.И. Химия : учебник для вузов по технич. спец. / М.И. Гельфман, В. П. Юстратов. – СПб: Лань, 2008. – 480 с.
15. Гельфман, М.И. Химия: учебник для вузов по техническим специальностям / М.И. Гельфман, В. П. Юстратов. – СПб: Лань, 2008. – 480 с.
16. Генкин, А. Э. «Оборудование химических заводов». - М.: Энергоатомиздат, 1994. Т.1. -617 с. Т.2. -423 с.
17. Герасимов, Ю. Н «Оборудование химических предприятий» - М.: Высшая школа, 1994. -423 с.
18. ГОСТ 14249-89. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность, 1989-51с.
19. И. С. Усова. Справочник студента по органической химии. – С.: Сибирский политехнический колледж, 2003. – 156 с.
20. Кипер Р. А. – Свойства веществ: Справочник, методики — Хабаровск, 2009. — 387 с.
21. Краснов К. С., Филиппенко Н. В. Постоянные органических веществ и соединений: Справочник. – Л.: Химия, 1979. – 448 с.
22. Лабораторная техника в органической химии. Под. ред. Б. Кейл. М.: Мир, 1966. – 751 с.
23. Макаров, Ю.И. «Технологическое оборудование химических и нефтегазоперерабатывающих заводов» Л: ЛЕНИНГРАД, 1998. – 480 с.
24. Николаев А. Б, Северененко П. С, Лабораторные и практические занятия по неорганической и органической химии Пособие для студ. вузов. – 1-изд., М.: Дрофа, 2002. – 364 с.: ил.

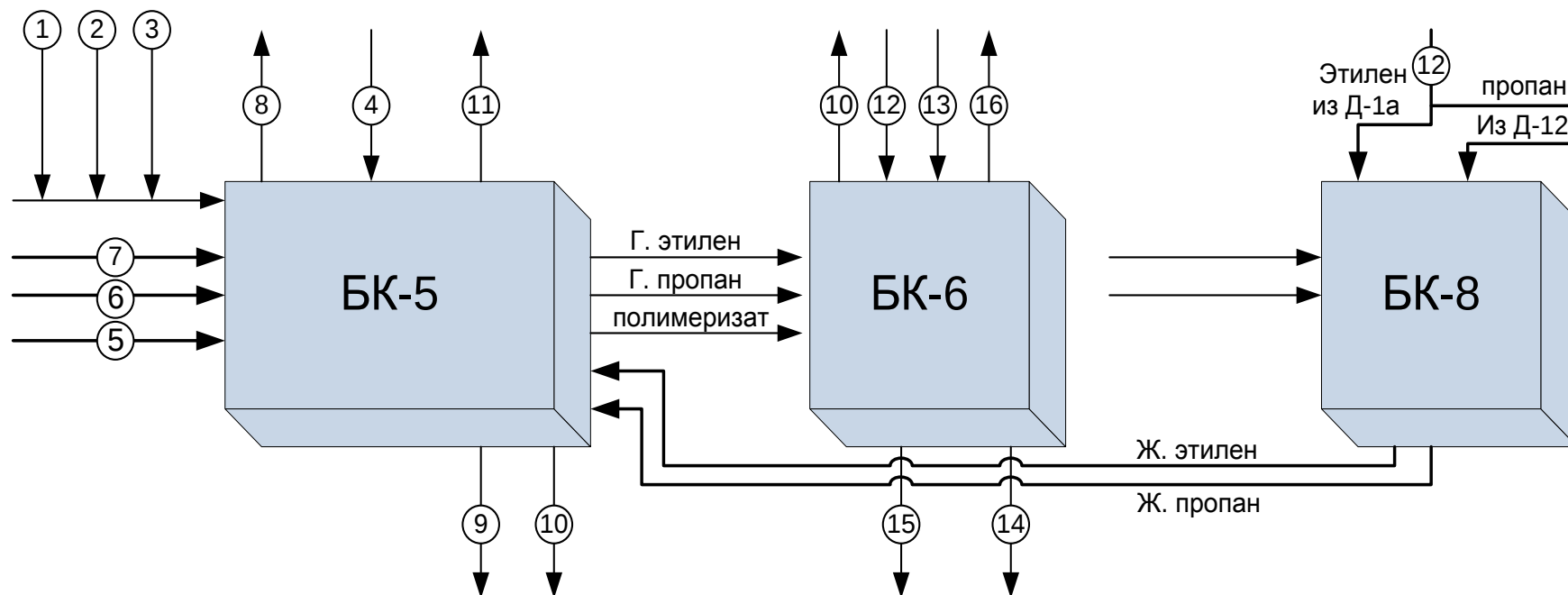
25. Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия, справочные данные органических веществ. - СПб., 2005
26. Новый справочник химика технолога. Теплообменное оборудование. -СПБ.: Мир и семья, 2002. -1103 с.
27. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учеб. для студ. вузов, обуч. по хим.-технол. спец. / ред. В. И. Ксензенко. – 2-е изд., стер. – Москва: Колосс, 2003. – 328 с.
28. Основной справочник химика-технолога. Сырье и продукты. Часть 1. – СПб: мир и семья. 2002. – 1142с.
29. Отчет по преддипломной практике. - Т.: Сибур Тольятти, 2015. – 57с.
30. П.А. Кирпичников, В.В. Берестнев, Л.М. Попова, Сборник технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. - Л.: Химия, 1986, с. 145-151.
31. Постоянный технологический регламент «ООО Сибур Тольятти» для производства бутилкаучука. / Под ред. И. Л. Жданова – Т.: Сибур Тольятти, 2015. – 315с.
32. Производственная инструкция БК-5-27-15. - Т.: Сибур Тольятти, 2015. - 145с.
33. Пузыренко П. М. Практические работы по органической химии: Пособие для студ. вузов. – 1-изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2001. – 352 с.: ил.
34. Рейхсфельд В. О., Шеин В. С., Ермаков В. И. «Реакционная аппаратура и машины заводов органического синтеза и синтетического каучука» М.: Дрофа, 2000. – 401с.
35. Романов П.Г., Курочкина М.И., Мозжерин Ю.А., Смирнов Н.Н. Процессы и аппараты химической промышленности. - Ленинград: Химия, 1989 г.

36. Сергиенко А. Г. Общие понятия о химии: учебное пособие для вузов по спец. в области техники и технологии / В.В. Вольхин. – Спб.: Лань, 2008. – 440 с.

37. Справочник неорганических соединений: метод. указания к лабораторной работе / сост. Т.М. Южакова, О.А. Зубкова; Том. гос. архит.-строит. ун-т. – Томск, 2009 г. – 65 с.

38. Тимофеев, А. Н. Справочник химика: Т.1-6. - Л.: Химия, 1966.- 321 с.

Схема материальных потоков получения бутылкаучука



- 1 Фракция изобутилена с установки БК-4
- 2 Растворитель изопентан с цеха ИП-3
- 3 Изопрен с цеха И - 8
- 4 Хлористый этил с установки Д – 12 ТСЦ
- 5 Катализатор из цеха ТИБА
- 6 Метанол из цеха Д – 1, И – 1, Д -1а
- 7 Нефрас
- 8 Отдувки из колонн

- 9 Клей в И -1 5
- 10 Механические потери
- 11 Потери хладагентов
- 12 Ирганокс
- 13 Наполнители
- 14 Каучук
- 15 Отходы каучука
- 16 Выбросы в атмосферу