

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 реактора полимеризации изопрена на примере  
ООО «Сибур Тольятти»**

Студент

А.С. Совин

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(подпись)

**Допустить к защите**

зав. кафедрой

«Рациональное

природопользование

и ресурсосбережение» к.п.н., М.В.Кравцова

(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(подпись)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_\_ Г.

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)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

**ЗАДАНИЕ**

**на бакалаврскую работу**

Студент: Совин Алексей Сергеевич

Тема: Модернизация реактора полимеризации изопрена на примере  
ООО «Сибур Тольятти»

1. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы 04.06.2017

2. Исходные данные к бакалаврской работе:

Технологический регламент производства изопрена

3. Содержание бакалаврской работы:

3.1 Анализ кинетики и аппаратурного оформления процесса полимеризации  
изопрена

3.2 Расчет материального и теплового баланса, конструктивный и  
прочностной расчет реактора

Руководитель бакалаврской работы

Ю.В. Чариков

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Задание принял к исполнению

А.С. Совин

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

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

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

УТВЕРЖДАЮ

зав. кафедрой «РПиР»

\_\_\_\_\_ М.В. Кравцова  
(подпись) (и.о. фамилия)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН**

**бакалаврской работы**

Студента: Совин Алексей Сергеевич

по теме: Модернизация реактора полимеризации изопрена на примере ООО  
«Сибур Тольятти»

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	15.05.2017	16.05.2017		
Анализ кинетики и аппаратурного оформления процесса полимеризации изопрена	17.05.2017	19.05.2017		
Расчет материального и теплового баланса, конструктивный и прочностной расчет реакторного блока	20.05.2017	24.05.2017		
Заключение	02.06.2017	03.06.2017		

Руководитель бакалаврской работы

Ю.В. Чариков

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

А.С. Совин

(подпись)

(И.О. Фамилия)

## АННОТАЦИЯ

Целью работы является повышение производительности стадии полимеризации производства изопренового и повышение качества полимеризата.

Пояснительная записка бакалаврской работы содержащая 56 листов, описывает кинетику и механизм полимеризации, описание технологического процесса и технологической схемы получения полиизопрена.

Работа состоит из: введения; технологической схемы полимеризации изопрена и её описания; кинетики процесса полимеризации и перспективы его развития; расчёта материального баланса полимеризатора; расчёта теплового баланса полимеризатора; анализа и расчёта блока полимеризации изопрен-изопентановой смеси; обоснования выбора и расчёта вспомогательного оборудования; анализа опасных и вредных факторов в процессе полимеризации изопрена, пути их устранения (экологическая часть проекта);

Поставленная в работе цель достигается путем решения следующих задач:

- выбором более эффективного теплообменного оборудования, с увеличенной поверхностью теплообмена
- установкой более производительного, полимеризатора с эффективным перемешивающим устройством.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ КИНЕТИКИ И АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА .....	7
1.1 Промышленные способы получения изопренового каучука.....	7
1.2 Источники исходного сырья для промышленного синтеза каучука .....	7
1.3 Промышленный способ получения изопрена .....	9
1.3.1 Получение и свойства диметилдиоксана .....	9
1.3.2 Получение изопрена из диметилдиоксана .....	12
1.4 Промышленный способ получения изопренового каучука.....	15
1.5 Влияние различных факторов на процесс полимеризации .....	17
1.6 Основное оборудование стадии получения изопренового каучука.....	21
1.7 Описание технологического процесса.....	28
1.8 Описание существующей технологической схемы.....	33
1.8.1 Отделение полимеризации .....	33
1.8.2 Полимеризация изопрена в изопентане .....	34
1.8.3 Общая характеристика производства.....	35
ГЛАВА 2. РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА, КОНСТРУКТИВНЫЙ И ПРОЧНОСТНОЙ РАСЧЕТ РЕАКТОРНОГО БЛОКА.....	38
2.1 Расчет материального баланса полимеризации .....	38
2.2 Расчет теплового баланса полимеризации .....	41
2.3 Технологический расчет полимеризатора .....	44
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ....	52
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	53

## **ВВЕДЕНИЕ**

Среди материалов, имеющих огромное значение для народного хозяйства страны, важное место занимает каучук. Из него получают резину, которая является единственным в своем роде материалом, обладающим целым комплексом ценных технических свойств. К ним относятся: эластичность в широком диапазоне температур, высокое сопротивление истиранию, малая проницаемость по отношению к газам и воздуху, стойкость к многократным деформациям и др.

Области применения каучука и резины весьма обширны. Ассортимент резиновых технических изделий насчитывает десятки тысяч наименований. Особенно большое значение имеет каучук для современного механизированного транспорта: на производство шин расходуется более половины потребляемого каучука.

Долгое время единственным техническим продуктом, из которого изготавливались материалы и изделия, отличающиеся высокой эластичностью, был натуральный каучук.

# ГЛАВА 1. АНАЛИЗ КИНЕТИКИ И АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

## 1.1 Промышленные способы получения изопренового каучука

Более 100 лет известно, что изопрен является основным звеном для построения макромолекул натурального каучука. Однако лишь в последние 20 лет научились синтезировать из изопрена каучук, по комплексу свойств близкий к натуральному каучуку [41].

До организации производства стереорегулярного изопренового каучука изопрен использовался в промышленности синтетических каучуков в незначительных количествах [25].

В связи с разработкой эффективного способа получения цис-1,4-полиизопрена было освоено в промышленном масштабе шесть методов синтеза изопрена:

- из изобутилена и формальдегида;
- двухстадийное дегидрирование изопентана;
- дегидрирование изоамиленов;
- димеризация пропилена;
- извлечение изопрена из фракции  $C_5$  пиролиза нефтепродуктов;
- из ацетиленов и ацетона.

В этой брошюре описываются только первые два способа, нашедшие применение в отечественной промышленности [27].

## 1.2 Источники исходного сырья для промышленного синтеза каучука

Источниками сырья, необходимого для производства изопрена (пентана, изопентана, изобутана, изобутилена), являются нефтяные газы (газы нефтепереработки, нефтяные попутные газы, газы пиролиза и крекинга нефтепродуктов), содержащие углеводороды  $C_3—C_5$ ; нефть, добываемая, на промыслах; пластовая нефть и выделяемые из нее углеводородные газы [37].

Содержание легкокипящих углеводородов в пластовой нефти зависит от месторождения. В среднем в ней находится (в %): изобутана 0,5—0,7; н-пентана 1,2—2,1, изопентана 0,8—1,5. При стабилизации нефти (удалении легкокипящих примесей) на специальных установках отбирается «нестабильный бензин», или «широкая фракция», содержащая углеводороды  $C_2—C_6$  и выше. Выход «широкой фракции» и ее состав зависят от типа нефти и степени ее стабилизации. «Широкая фракция», получаемая при стабилизации нефти, имеет примерно следующий состав (в %):

**Таблица – 1 Состав широкой фракции**

Этан	2
Изопентан	15
Изобутан	8
н-Бутан	25
Пропан	18
н-Пентан	16
Гексан	16

При отделении бензина из попутных газов получается фракция, содержащая много изобутана и пентана [14].

Нефтяные газы разделяются на фракции (изобутановую, изопентановую, н-пентановую и др.) на центральной газодиффузионной установке (ЦДФУ) нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. Изобутановая, изопентановая и н-пентановая фракции поступают на заводы СК. Содержание изобутана и изопентана в соответствующих фракциях составляет 92—97% [11].

Значительное количество изобутилена (25—30%) содержится в бутилен-бутадиеновой фракции, получающейся при пиролизе жидких нефтепродуктов, и в бутан-бутиленовой фракции, получаемой на ЦДФУ.

До организации производства СКИ-3 высококонцентрированный изобутилен получали каталитической дегидратацией (т.е. отщеплением воды)

изобутилового спирта. Себестоимость такого изобутилена больше себестоимости изобутилена, получаемого из нефтяного сырья. В связи с этим данный способ в производстве СКИ-3 не используется и здесь не описывается [47].

### 1.3 Промышленный способ получения изопрена

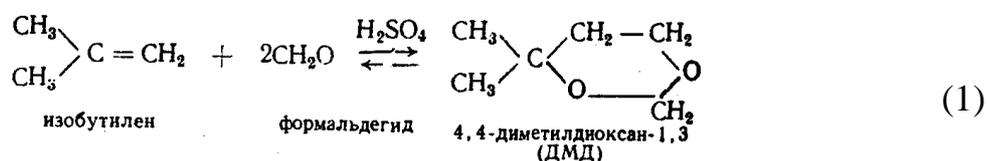
Промышленный процесс получения изопрена состоит из двух стадий:

— конденсация изобутилена с формальдегидом в присутствии разбавленной серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) с образованием 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД);

— каталитическое разложение ДМД с образованием изопрена[2].

#### 1.3.1 Получение и свойства диметилдиоксана

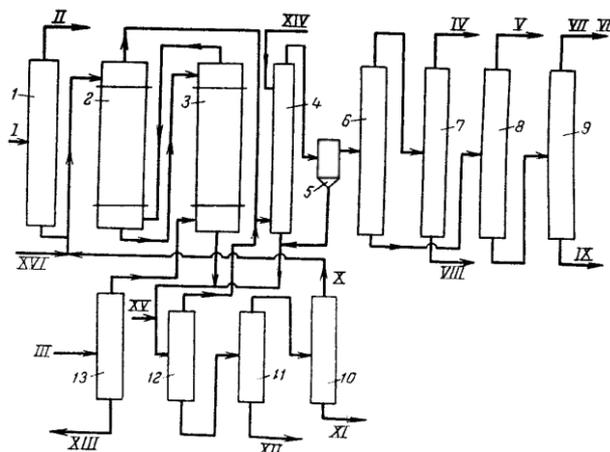
Наиболее сложной стадией всего процесса является получение диметилдиоксана (ДМД) конденсацией изобутилена с формальдегидом:



Эта реакция обратима [22].

Взаимодействие названных соединений, обладающих высокой реакционной способностью, сопровождается образованием многочисленных побочных продуктов (триметилкарбинол, диолы, изопрен, спирты, эфиры, метилаль и др.), выделение и идентификация которых представляет значительные трудности [39].

Принципиальная схема получения ДМД из изобутилена и формальдегида приведена на рис. 3.



**Рисунок - 1 Принципиальная схема получения диметилдиоксана**

На рисунке 3 представлено: 1 — колонна для удаления метанола из формалина; 2, 3 — реакторы для синтеза ДМД; 4 — промывная колонна; 5 — отстойник; 6—14 — ректификационные колонны; 13 — колонна для отгонки тяжелых углеводородов из изобутан-изобутиленовой фракции; I — свежий формалин; II — метанол; III — изобутан-изобутиленовая фракция; IV — изобутан возвратный; V — метилальная фракция; VI — триметилкарбинольная фракция; VII — ДМД-ректификат; VIII — бутилены; IX — высококипящие побочные продукты; X — формалин возвратный; XI — кубовые остатки на регенерацию следов формальдегида; XII — высококипящие углеводороды; XIV — подщелоченный конденсат; XV — щелочь; XVI — серная кислота.

Формалин подается в колонну 1, где из него удаляется метанол; изобутан-изобутиленовая фракция поступает в колонну 13 для отгонки тяжелокипящих углеводородов (фракции  $C^5$  и выше). Реакция конденсации осуществляется в жидкой фазе (принцип противотока) при температуре 80—100 °C и давлении 18—20 кгс/см<sup>2</sup> (1,6—2,0 МПа) в двух последовательно соединенных реакторах трубчатого типа [44].

В верхнюю секцию реактора 2 поступает формальдегидная шихта (смесь свежего и возвратного формалина и 1—2%-ной серной кислоты),

содержащая 35—38% формальдегида.

В нижнюю секцию реактора 3 из колонны 13 подается изобутан-изобутиленовая фракция, которая затем из верхней секции реактора 3 поступает в нижнюю секцию реактора 2 навстречу потоку формальдегида. Формальдегидная шихта из нижней секции реактора 2 направляется в верхнюю секцию реактора 3, в котором завершается реакция конденсации формальдегида с изобутиленом, протекающая с выделением тепла. Реакторы 2 и 3 охлаждаются водой [40].

Выход диметилдиоксана составляет 80—82% на превращенный формальдегид и 66—68% на превращенный изобутилен. С учетом образования побочных продуктов использование формальдегида составляет 92—96%, а изобутилена 88—92%. Побочные продукты реакции, растворимые в воде, переходят в водный слой, нерастворимые — в масляный слой. Масляный слой, содержащий основное количество диметилдиоксана, побочные продукты и непрореагировавшие углеводороды  $C_4$ , выходит из верхней части реактора 2 и поступает в промывную колонну 4. Туда же подается конденсат (слабый раствор щелочи) для отмывки формальдегида и нейтрализации кислот (серной и муравьиной). Вместе с масляным слоем из реактора 2 на отмывку в колонну 4 поступают также органические продукты, отгоняемые из колонны 14 при разгонке водной смеси из реактора 3. Нейтрализованный масляный слой после отстойника 5 передается в колонну 6 для отгонки углеводородов  $C_4$ . Отгон из колонны 6 направляется на ректификацию в колонну 7, из верхней части которой отбирается изобутан, возвращаемый на дегидрирование, а снизу — н-бутилены, которые можно использовать для синтеза бутадиена. Кубовая жидкость из колонны 6 поступает в колонну 8, где отгоняется легкая метилальная фракция, содержащая также метанол, триметилкарбинол, эфиры и другие низкокипящие продукты [19].

Кубовые остатки из колонны 8 поступают на ректификацию в колонну 9, из верхней части которой отбирается ДМД-ректификат с

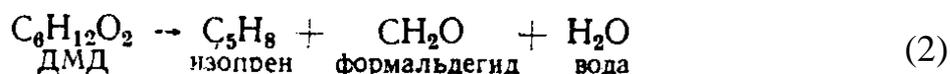
триметилкарбинольной фракцией, используемый дальше для синтеза изопрена.

Кубовая жидкость колонны 9 — высококипящие побочные продукты — используется в качестве флотореагентов для обогащения руд. Водная смесь из реактора 3, отмывной колонны 4 и отстойника 5 нейтрализуется щелочью и передается в колонну 14 для отделения легкокипящих органических продуктов, направляемых вместе с масляным слоем из реактора 2 в отмывную колонну 4. Кубовая жидкость из колонны 14 направляется в колонну 11, в которой под давлением 3 кгс/см<sup>2</sup> (0,3 МПа) из нее отгоняется 8%-ный водный раствор формальдегида, концентрируемый затем в колонне 10. Полученный формалин, содержащий около 35% формальдегида, возвращается на синтез диметилдиоксана в реактор 2. Кубовые остатки колонны 11 — высококипящие побочные продукты — применения не находят [52].

Диметилдиоксан для производства изопрена должен отвечать требованиям соответствующего регламента.

### 1.3.2 Получение изопрена из диметилдиоксана

Вторая стадия процесса — получение изопрена расщеплением ДМД в присутствии катализаторов на основе фосфатов кальция:



Основная реакция расщепления ДМД сопровождается побочными реакциями с образованием изобутилена, формальдегида, метилгидропирана, гексадиена, пиперилена, терпеновых соединений («зеленое масло») и др [33].

Расщепление диметилдиоксана происходит в вертикальных реакторах полочного типа, куда необходимое для реакции тепло подводится с перегретым до 700 °С водяным паром. Применяемый фосфатный катализатор марки КДВ-15 обеспечивает максимальный выход изопрена. Катализатор

непрерывно активируют, путем подпитки небольшими дозами фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в смеси с подаваемым перегретым паром.

Расщепление ДМД проводят при температуре  $325 - 395^\circ\text{C}$ . ДМД разбавляют водяным паром, подаваемым в массовом отношении к ДМД, равном 2:1.

Выход изопрена составляет не менее 75% на пропущенный ДМД и не менее 85% на разложенный ДМД. В процессе контактного расщепления ДМД в течение 3 ч на поверхности катализатора отлагается кокс. Поэтому после контактирования необходимо проводить регенерацию катализатора смесью воздуха и водяного пара при  $400^\circ\text{C}$  также в течение 3 ч [7].

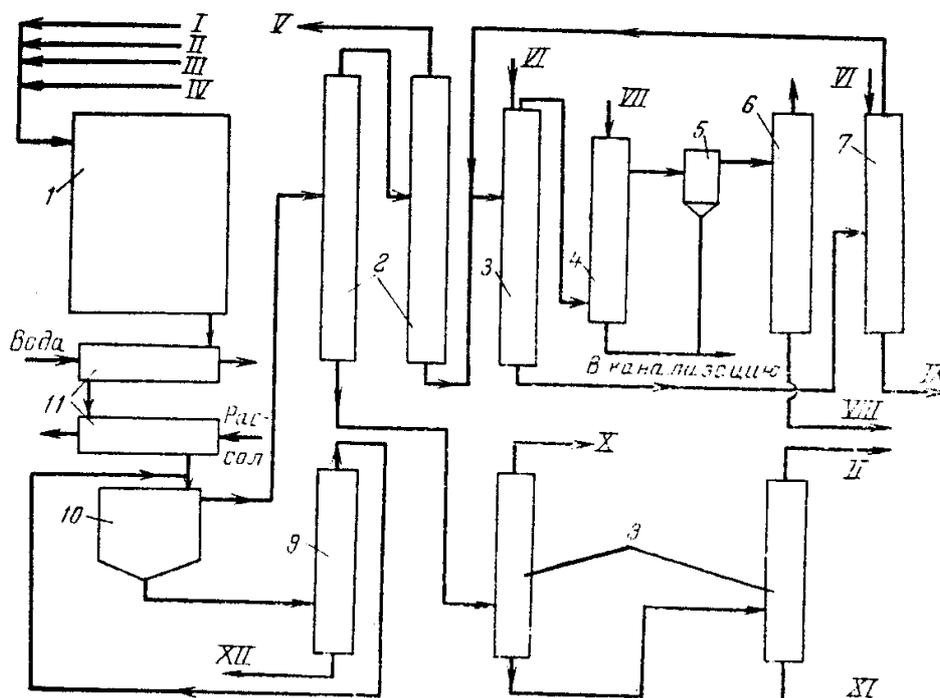
Принципиальная схема получения изопрена контактным расщеплением ДМД показана на рис. 4. Смесью ректификата и возвратного ДМД вместе с перегретым водяным паром и парами фосфорной кислоты поступает сверху в реактор 1. Образующийся контактный газ из нижней части реактора направляется на конденсацию в холодильники 11.

Конденсат отстаивается в емкости 10. Верхний слой конденсата — масляный — содержит изопрен и другие соединения, нижний — водный слой — формальдегидную воду с растворенными в ней органическими продуктами. Масляный слой поступает на последовательную ректификацию в колонны 2.

Из верхней части последней колонны отбирается изобутилен (V), возвращаемый в смеси с исходной изобутан-изобутиленой фракцией на синтез ДМД. Кубовой остаток из последней колонны 2 — изопрен-сырец — подается на ректификацию в колонну 3, из верхней части которой отбирается изопрен-ректификат с примесью карбонильных соединений (альдегидов). Кубовая жидкость колонны 3, содержащая остатки изопрена, поступает в колонну 7, где изопрен отделяется от высококипящих побочных продуктов и направляется на дальнейшую ректификацию в колонну 3 (вместе с кубовой жидкостью из колонны 2). Для предотвращения преждевременной полимеризации в колонны 3 и 7 подается ингибитор — о-нитрофенол или N-

изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамин (продукт 4010NA) [5].

Из колонны 3 изопрен-ректификат поступает в колонну 4 на промывку от карбонильных соединений. Промытый ректификат передается в отстойник 5, откуда направляется в колонну азеотропной осушки 6. Сухой изопрен-ректификат (VIII) транспортируется в цех полимеризации или на склад. Кубовая жидкость колонны 2 — ДМД-сырец — подвергается ректификации в колоннах 8 с выделением метилдигидропирана (X) и «зеленого масла» (XI)



**Рисунок - 2 Принципиальная схема получения изопрена  
расщеплением диметилдиоксана**

Рисунок 4 представляет - 1 — реактор для расщепления ДМД; 2 — колонны для выделения изопрена-сыпца; 3,7— колонны для выделения изопрена-ректификата; 4 — колонна для отмывки изопрена-ректификата от карбонильных соединений; 5, 10 — отстойники; 6 — колонна азеотропной осушки изопрена; 8 — колонны для выделения возвратного ДМД; 9 - колонна для отгонки формальдегидной воды от органических соединений; 11 —холодильники;

I -ДМД ректификат; II - возвратный ДМД; III - фосфорная кислота на

подпитку катализатора; IV - перегретый водяной пар; V - изобутилен возвратный; VI - ингибитор; VII - конденсат водяного пара; VIII –изопрен-ректификат; IX - высококипящие побочные продукты; X - метил-гидропиран и другие углеводороды; XI - «зеленое масло»; XII - формальдегидная вода.

Нижний слой из отстойника 10 поступает в колонну 9 для отгонки органических соединений, которые возвращаются в отстойник 10. Получаемая после отгонки летучих вода (XII.), содержащая около 7—8% формальдегида, смешивается с разбавленным раствором формальдегида. Смесь концентрируется. Полученный 35%-ный раствор формальдегида используется для синтеза ДМД [28].

#### 1.4 Промышленный способ получения изопренового каучука

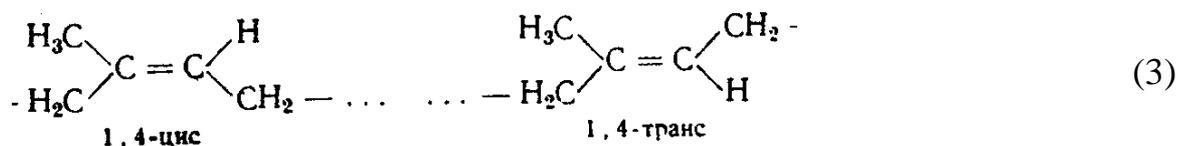
Изопреновый каучук марки СКИ-3 является продуктом стереоспецифической полимеризации изопрена в растворе в присутствии комплексных катализаторов типа Циглера—Натта [1].

Структура и показатели некоторых свойств СКИ-3 приведены в таблице 1.

**Таблица 1- Свойства СКИ-3**

Содержание звеньев, %.	Показатель
цис-1,4	94-97
транс-1,4	2-4
1,2	0-2
ЗД	1-2
молекулярная масса средневязкостная, г/моль	567800—1000000
ненасыщенность, %.	95—97
плотность, г/см <sup>3</sup>	0,91—0,92
температура, °С	
стеклования	70
кристаллизации	25

По строению СКИ-3 аналогичен НК.



СКИ-3 аморфен при температуре выше 10 °С. Он кристаллизуется при растяжении в условиях комнатной температуры и хранения при температурах ниже 10°С. Скорость его кристаллизации при растяжении в 10 раз меньше, чем у НК [4].

СКИ-3 растворим в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде, циклогексане, сероуглероде; нерастворим в спиртах и кетонах; стоек к действию воды; не стоек к действию концентрированных щелочей.

СКИ-3 выпускается двух групп, которые должны соответствовать следующим нормам согласно ГОСТ 15145—73

**Таблица 2 – Характеристики СКИ-3**

Характеристики	Группы	
	I	II
Вязкость по Муни *	72-85	50-60
Пластичность	0,3-0,4	0,42-0,48
Эластическое восстановление после определения пластичности, мм, не более	2,2	1,6
Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/см <sup>2</sup> (МПа), не менее		
при 22 °С	280(28)	280(28)
при 100 °С	180(18)	180(18)
Относительное удлинение, %, не менее	700	700
Содержание золы, %, не более	0,6	0,6
Содержание металлов, %, не более		
Меди	0,0002	0,0002

**Продолжение таблицы - 2**

Характеристики	Группы	
	I	II
Железа	0,006	0,006
Титана	0,08	0,08
Содержание стеариновой кислоты, %	0,5-1,5	0,5-1,5
Содержание антиоксидантов, %		
Неозона Д	0,4-0,8	0,4-0,8
Дифенил-п-фенилендиамина	0,2-0,5	0,2-0,5
Потери массы при 105 °С, %, не более	0,6	0,6

Каучук должен быть однородным по пластичности и не должен содержать механических включений.

СКИ-3 обладает хорошими технологическими свойствами. В отличие от НК, он не требует предварительной пластикации при изготовлении резин, легко смешивается с ингредиентами. Режимы изготовления смесей из СКИ-3 и НК аналогичны [34].

Кроме СКИ-3 производится каучук марки СКИ-3С, заправленный неокрашивающим противостарителем — ионолом.

### **1.5 Влияние различных факторов на процесс полимеризации**

Строение и свойства СКИ-3 зависят от разных факторов: состава и соотношения катализатора, температуры процесса, наличия примесей в мономере, катализаторе и растворителе [31].

Реакция полимеризации изопрена экзотермична. Ее можно представить общим уравнением:



Полимеризацию изопрена проводят в растворе инертного растворителя,

необходимого для поддержания системы в жидком состоянии, облегчения охлаждения системы и выделения полученного полимера. Растворитель должен быть (инертным по отношению к катализатору и не влиять на процесс полимеризации. Растворители, применяемые при получении СКИ-3, имеют следующие температуры кипения:

**Таблица - 3 Температуры кипения растворителей**

Вещество	Температура кипения, °С
Бензол	80
Гептан чистый	99
Толуол технический	110-111
Гексан технический	68—70
Циклогексан технический	78—82
Бензол	80

Имеются также сведения о применении комбинации алифатических и ароматических растворителей. Допустимое количество примесей в растворителе должно быть (в %), не более:

карбонильных соединений .....0,0003  
 ацетиленистых соединений.....0,0002  
 азотистых соединений.....0,0002  
 циклопентадиена .....0,0002

На заводах ведется строгий контроль за содержанием этих примесей.

В процессе полимеризации вязкость реакционной массы постоянно повышается, так как полимер растворяется по мере образования. При 10%-ном содержании полимера вязкость раствора достигает 10000 сП(10 Па • с) и более. Высокая вязкость затрудняет работу мешалки полимеризатора и ухудшает его охлаждение через рубашку.

В качестве катализаторов при получении СКИ-3 используются системы на основе алкилалюминия [триэтилалюминия (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, триизобутилалюминия Al(изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>] и соединений некоторых металлов (TiCl<sub>4</sub> и др.).

Катализатор получают взаимодействием  $TiCl_4$  и  $Al(i-C_4H_9)_3$ , взятых строго в эквимольных соотношениях (1:1) в углеводородном растворителе, при интенсивном перемешивании и охлаждении. При большем соотношении образуются низкомолекулярные продукты (олигомеры), при меньшем — коже- и пластмассоподобные вещества [2].

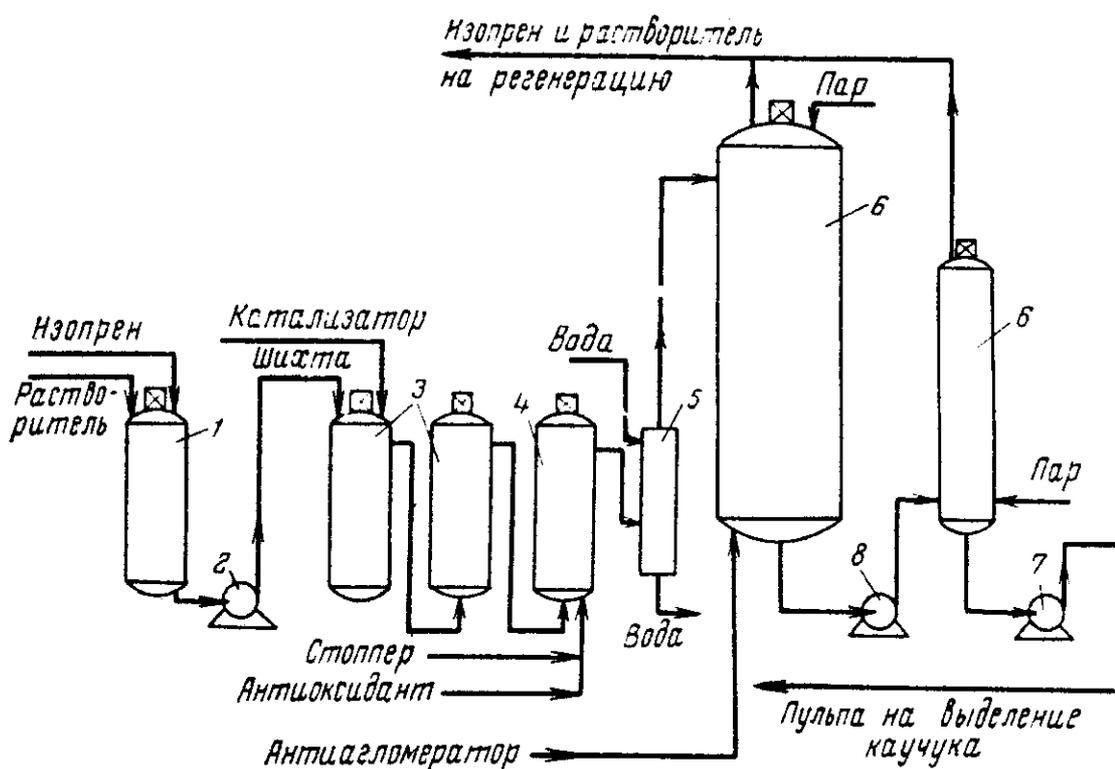
Образование олигомеров является крайне нежелательным, так как эти высококипящие соединения практически невозможно удалить из каучука. Они придают каучуку резкий, неприятный запах и ухудшают физико-механические свойства вулканизатов.

Оптимальная температура полимеризации, при которой образуется минимальное количество олигомеров, соответствует 20 °С. Однако при такой температуре резко снижается скорость реакции. Поэтому практически полимеризацию проводят при более высоких температурах (около 45 °С).

Для своевременного прекращения реакции полимеризации к раствору полимера добавляют стоппер (спирты, вода и другие (кислородсодержащие вещества), а для защиты от окисления вводят антиоксиданты (неозон Д, дифенил-п-фенилендиамин, ионол или их комбинации) [55].

Принципиальная схема получения СКИ-3 до стадии получения пульпы приведена на рисунке 3.

Изопрен и инертный растворитель насосами непрерывно подаются в смеситель 1, где интенсивно перемешиваются около 1 минуты при температуре от —5 до 10°С во избежание образования заметного количества полимера.



**Рисунок - 3 Принципиальная схема получения каучука СКИ-3**

На рисунке 7 изображено: 1— смеситель для приготовления раствора изопрена («шихты»); 2, 7, 8 — насосы; 3 — полимеризаторы; 4 — смеситель; 5 — промывная колонна; 6 — дегазаторы.

Раствор изопрена, называемый «шихтой», центробежным насосом 2, непрерывно под давлением около 5 кгс/см<sup>2</sup> (0,5 МПа) направляется в батарею полимеризаторов 3, состоящую из нескольких (четырёх — шести) последовательно включенных полимеризаторов емкостью 16 м<sup>3</sup> каждый (на схеме показаны только два полимеризатора — первый и последний).

В первый полимеризатор кроме шихты с помощью дозирующего насоса (не показанного на схеме) подается раствор каталитического комплекса [17].

Полимеризационная смесь перетекает, из одного заполненного полимеризатора в другой самотеком за счет перепада давления.

Для поддержания требуемой температуры полимеризаторы охлаждаются рассолом, поступающим в рубашку. В целях улучшения

теплопередачи и поддержания одинаковой температуры полимеризационной массы, а также для очистки стенок от отложений полимера полимеризатор снабжен мешалкой со скребками.

Реакционная масса из последнего в батарее полимеризатора поступает в смеситель 4. Для прекращения процесса полимеризации изопрена туда же подается стоппер и раствор антиоксиданта.

Из смесителя 4 реакционная масса подается в промывную колонну 5, где она промывается водой при энергичном перемешивании, затем в большие емкости (не показанные на схеме) для получения однородного состава, после чего направляется на первую ступень дегазации дегазатора 6, в котором острым паром удаляется часть изопрена и растворителя [35,48].

Окончательная дегазация производится паром во второй ступени дегазатора 6, куда пульпа (взвесь крошки каучука в воде) подается насосом 8. Одновременно туда же подается антиагломератор для получения неслипающейся крошки [30].

При получении СКИ-3 применяется способ водной дегазации. Вследствие этого достигается коагуляция полимера и практически полное удаление растворителей. Остатки изопрена и растворителя из дегазаторов 6 поступают на конденсацию и разделение. «Пульпа» насосом 7 транспортируется на вибросита, промывку водой, обезвоживание и сушку.

## **1.6 Основное оборудование стадии получения изопренового каучука**

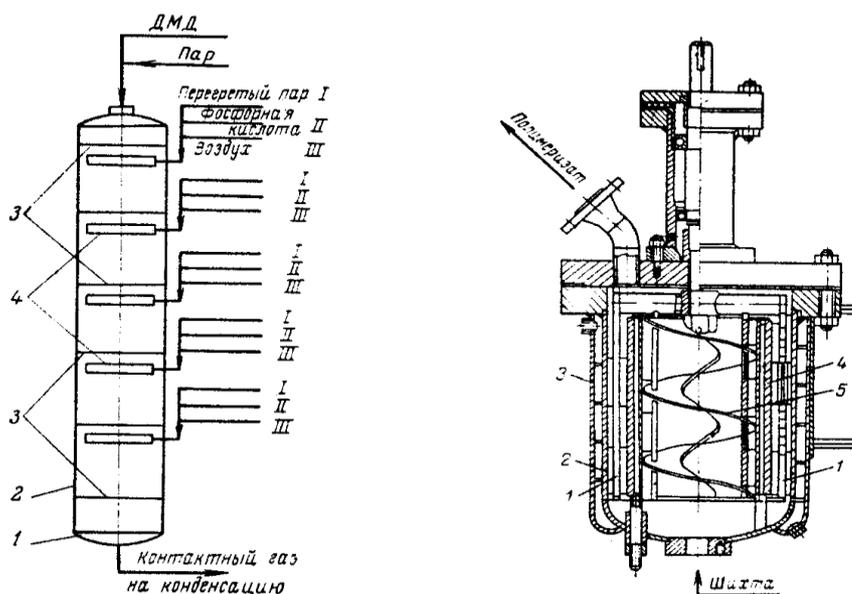
Основным аппаратом в цехе полимеризации изопрена является полимеризатор. Четыре — шесть полимеризаторов, соединенных последовательно, составляют одну батарею. Переток раствора полимера из одного полимеризатора в другой происходит за счет перепада давления в заполненных полимеризаторах [13].

Полимеризаторы рассчитаны на давление до 5 кгс/см<sup>2</sup> (0,5 МПа) и вязкость обрабатываемого материала 100000 сП (10 Па с).

Охлаждение полимеризата производится рассолом через рубашку. В процессе полимеризации на стенках полимеризаторов осажается полимер, затрудняющий теплообмен. Вследствие этого внутреннюю поверхность аппарата необходимо непрерывно очищать.

Для поддержания требуемой температуры полимеризации в этих условиях полимеризатор должен быть снабжен мешалкой.

Применяемый в отечественной промышленности полимеризатор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, внутри которого находится Z-образная мешалка со скребками. Поверхности корпуса крышки и мешалки, соприкасающиеся с полимеризатом, изготовлены из нержавеющей стали, а несоприкасающиеся — из углеродистой [8].



**а – Схема реактора расщепления ДМД:** 1 — днище; 2 — обечайка; 3 — полки для катализатора; 4 — распылители; **б – Полимеризатор для высоковязких растворов:** 1 — кронштейны; 2 — обечайка; 3 - рубашка для охлажд. 4 - всасывающая труба 5 —винт.

#### Рисунок 4 - Реактор и полимеризатор

Диаметр полимеризатора 2,2 м, общая высота 6,0 м, объем 16 м<sup>3</sup>, частота вращения мешалки 30 об/мин.

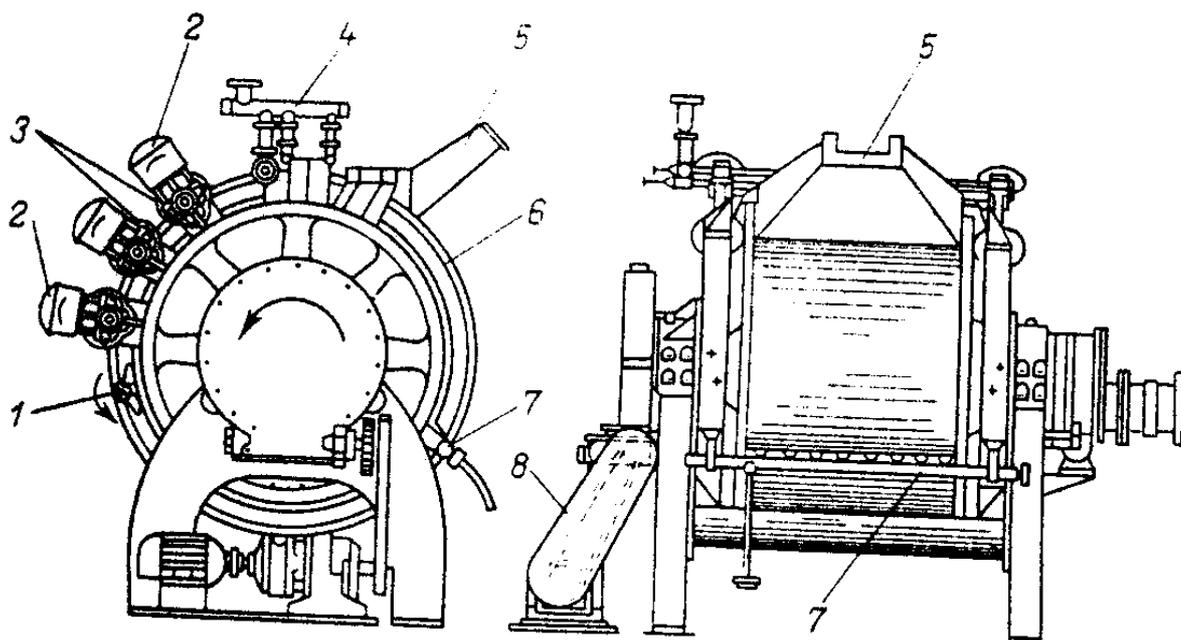
Для полимеризации высоковязких растворов, в частности для получения цис-1,4-полиизопрена, на заводах СК намечается установка

полимеризаторов, аналогичных полимеризатору фирмы «Крауфорд и Рассел» емкостью 22 м<sup>3</sup> (см. рис. 14). Он рассчитан на работу с растворами вязкостью до 500000 сП (50 Па\*с). Применение таких полимеризаторов позволяет повысить содержание полимера с 8—9 до 18—20% [44].

Общий вид этого полимеризатора приведен на рис 4. Реактор снабжен рубашкой 3 для охлаждения полимеризата, в обечайке 2 реактора помещена всасывающая труба 4, также охлаждаемая водой. Внутри трубы 4 имеется открытый ступенчатый винт 5, обеспечивающий перемешивание и вертикальное движение полимеризата. В кольцевом пространстве между всасывающей трубой 4 и обечайкой 2 установлены два вертикальных кронштейна 1. На этих кронштейнах и между ступеньками винта во всасывающей трубе имеются скребковые лопасти для равномерной очистки всей охлаждающей поверхности от вязкого полимеризата. Кронштейны 1 и винт 5 укреплены на верхней перекладине и вращаются вместе с ней от привода. Полимеризат выходит через штуцер в верхнем днище.

Далее полимеризат приобретает характеристики готового продукта, проходя стадии обработки во вспомогательном оборудовании. Первым аппаратом в этой цепочке является барабанный вакуум-фильтр [60].

Влажная крошка каучука подается на лоток 5 из верхней части барабана. В барабане имеются зоны фильтрации, промывки и отжима, в которых поддерживается вакуум. Вода отсасывается через сетку барабана. Промытая и отжатая от влаги крошка каучука снимается с барабана разгрузочным устройством, состоящим из лопаток, укрепленных на валке. Пропарное устройство служит для подачи пара при очистке сетки барабана. Производительность вакуум-фильтра примерно 2,5 т/ч.



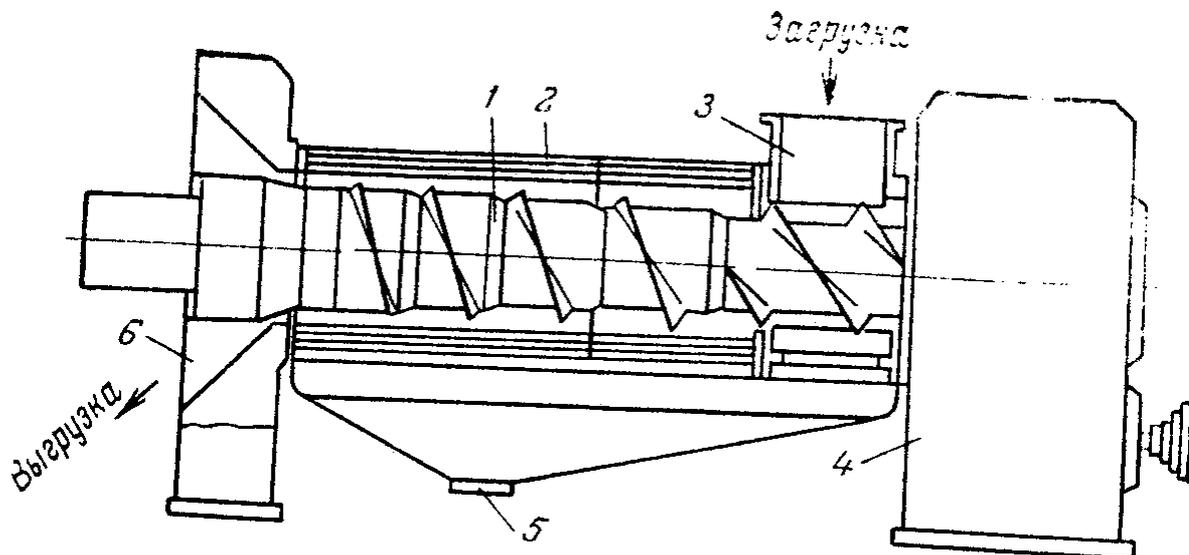
**Рисунок 5 - Вакуум-фильтр**

1 — разгрузочное устройство; 2 — прижимные пневматические клапаны; 3 — прижимные валки; 4 — промывное устройство; 5 — лоток; 6 — барабан; 7 — пропарное устройство; 8 — привод.

Одночервячный шнековый пресс предназначен для предварительного обезвоживания крошки каучука. Общий вид одночервячного шнекового пресса представлен на рис. 16. Основная часть пресса — шнек 1, вращающийся в цилиндрической камере, где и происходит отжим влаги из каучука. Корпус камеры имеет переменный диаметр, шаг шнека также переменный. Между валом шнека и корпусом камеры находится фильтр 2.

Крошка каучука через бункер 3 загружается в пресс. По мере

продвижения вдоль шнека 1 происходит увеличение сжатия каучука. Вода через отверстия фильтра 2 стекает в конус 5 и удаляется. Отжатая крошка каучука выходит через головку 6 и направляется на сушку.



**Рисунок 6 - Схема одночервячного шнекового пресса для предварительного отжима влаги из крошки каучука**

1 — шнек; 2 — фильтр; 3 — бункер для загрузки крошки каучука; 4 — редуктор; 5 — конус для стока фильтрата; 6 — головка для вывода отжатого каучука.

Трехходовая конвейерная сушилка:

Трехходовая конвейерная сушилка для сушки крошки каучука горячим воздухом (100—110 °С) состоит из трех конвейеров, расположенных один над другим; калориферов 3 для нагрева воздуха; приспособлений для отделения крошек каучука от конвейерной ленты и для очистки ленты 6; вентиляторов 5 для подачи воздуха [29].

Крошка каучука, содержащая 10—15% (масс.) влаги, поступает на верхний конвейер, затем попадает на второй конвейер и далее на третий. Сухая крошка, содержащая не более 0,5% (масс.) влаги, выгружается снизу после прохождения третьего конвейера.

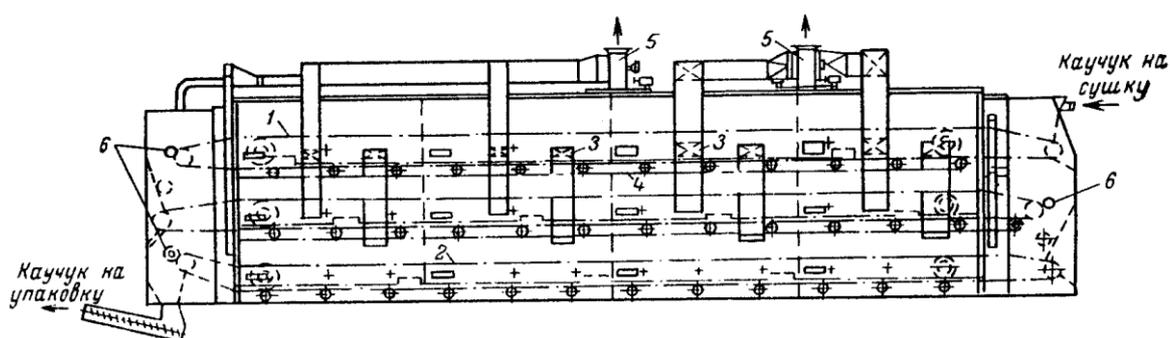
Экспеллерно-экспандерный сушильный агрегат:

экспеллерно-экспандерный сушильный агрегат состоит из двух частей: экспеллера — шнек-пресса для предварительного обезвоживания крошки и

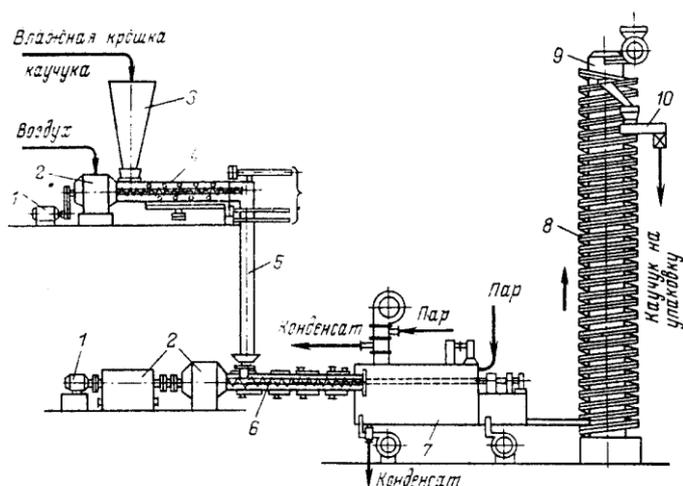
экспандера — шнек-пресса для сушки каучука. Содержание влаги в крошке каучука после эксландера 0,5%.

Высушенная крошка виброконвейером транспортируется в виброэлеватор 8, из которого с помощью питателя 9 и шнека 10 она поступает на брикетирование и упаковку.

**Рисунок 7 - Схема трехходовой конвейерной сушилки для крошки каучука**

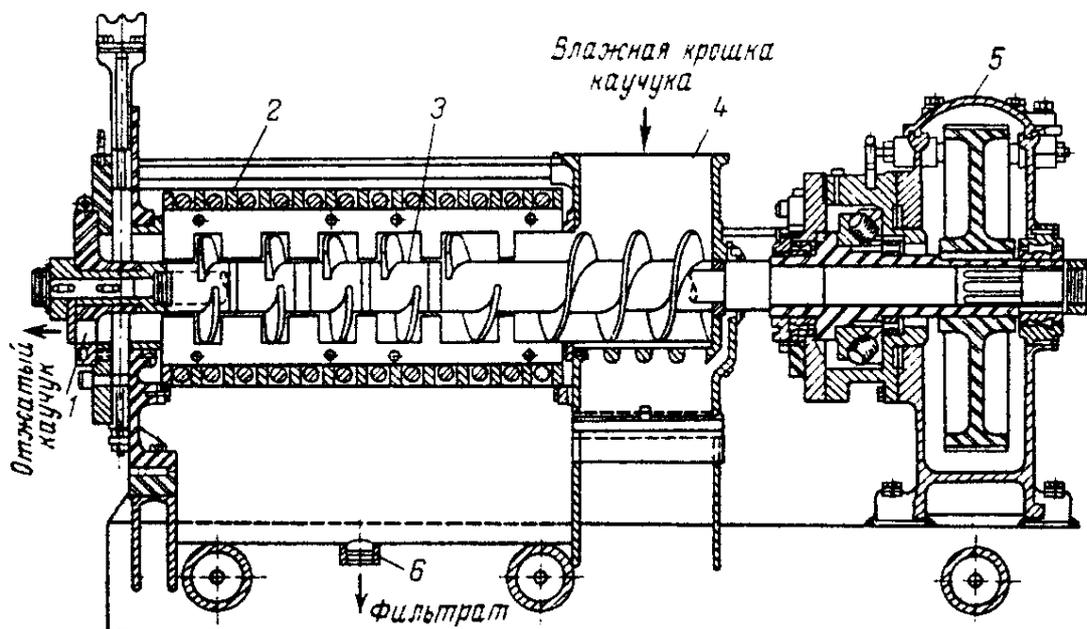


1 — верхний конвейер; 2 — нижний конвейер; 3 — калориферы; 4 — перекрытие; 5 — рециркуляционные вентиляторы; 6 — приспособление для очистки транспортера от крошки каучука.



**Рисунок 8 - Схема экспеллерно-экспандерного сушильного агрегата**

1 — электромотор; 2 — редуктор; 3 — бункер для влажной крошки каучука; 4 — экспеллер; 5 — труба для подачи предварительно обезвоженной крошки каучука в экспандер; 6 — экспандер; 7 — виброконвейер; 8 — виброэлеватор; 9 — питатель; 10 — шнек.



**Рисунок 9 - Экспеллер для предварительного обезвоживания крошки каучука**

1 — выпускное отверстие; 2 — фильтрующий цилиндр; 3 — шнек; 4 — питающий бункер; 5 — коробка передач; 6 — штуцер для стока фильтрата.

Производительность экспеллерно-экспандерных агрегатов 4—8 т/ч.

Экспеллер (рис. 9) предназначен для предварительного обезвоживания крошки каучука. Он снабжен подающим (питающим) и разгрузочным конвейерами. Скорость движения питающего конвейера и вала экспеллера можно регулировать. Удаление обезвоженного каучука и отвод воды (с мелкими крошками каучука) осуществляется в результате нажима шнека 3, вращающегося внутри фильтрующего цилиндра 2 со щелями. При изменении размера выпускного отверстия 1 или изменении скорости подачи каучука изменяется давление шнека на каучук и степень обезвоживания последнего. Фильтрат стекает через штуцер 6. Привод шнека осуществляется от мотора мощностью около 190 кВт через коробку передач 5 [16].

Корпус экспеллера изготавливают из углеродистой стали, шнек и

фильтрующий цилиндр — из нержавеющей стали.

Экспандер предназначен для окончательной сушки каучука за счет эффекта дросселирования.

При выходе из головки экспандера вода из каучука мгновенно испаряется за счет резкого снижения давления до атмосферного. Для дополнительной сушки каучука в камеру, находящуюся в конце шнека экспандера, нагнетается, подогреваемый в калорифере воздух (на схеме показана подача обогревающего пара и выход конденсата из калорифера).

Продолжительность пребывания каучука в экспандере около 2 мин. Поверхности экспандера, соприкасающиеся с каучуком, изготовлены из нержавеющей стали, остальные части — из углеродистой стали. Мощность мотора экспандера около 600 кВт [32,57].

## 1.7 Описание технологического процесса

Получение изопренового каучука являющегося аналогом по свойствам и строению натуральному каучуку имеет большое значение для современной науки и техники. Поэтому теоретические исследования и разработки в последнее время не только не прекращаются но и прогрессируют.

Последние десятилетия характеризуются большими успехами в области синтеза высокоэластичного каучука.

Наиболее распространены в мировом производстве такие марки каучуков как СКИ, СКИ-3 производства России, а также coral, natsin производства США. В этих процессах используются катализаторы на основе лития, хлорида титана, комплексные катализаторы Циглера-Натта [6,49].

Сырьем для процесса полимеризации полиизопренового каучука является изопентан-изопреновая шихта. Узел ее производства является вспомогательным участком производства, имеющим важное значение для качественного состава продукта технологии в целом.

Шихта состоит из смеси изопрена и пентана, с незначительным содержанием нецелевых примесей, таких как вода, углеводороды и примеси металлов. Содержание примесей не превышает 1%, примеси удаляются из смеси так как оказывают сильное влияние на ход технологического процесса, а следовательно и на качество продукта. Соотношение изопрена к изопентану обычно колеблется в пределах от 1:7 до 1:5,5. То есть содержание целевого сырьевого компонента составляет порядка 15% [14].

Натуральный каучук состоит в основном из молекул изопрена, являющихся главным структурным элементом макромолекулы полиизопрена. Изопентан выполняет роль растворителя, инертной фазы в процессе полимеризации. По физическим свойствам это жидкость с температурой кипения 28,5°C и невысокой плотностью порядка 0,6кг/м<sup>3</sup>. Изопрен также представляет из себя бесцветную жидкость. Температурой конденсации около +34 °С; температура кристаллизации - 145 °С. Плотность при 20 °С -

0,67 кг/м<sup>3</sup>. Он взрывоопасен. Пределы взрываемости с воздухом 1,6 - 11,7 % (объемных).

Полиизопрен состоит на 95% из мономерных звеньев цис-1,4-изопрена. Процесс полимеризации проходит в растворе изопентана при помощи комплексной каталитической системы на основе хлорида титана и триизобутилалюминия.

Для реализации процесса полимеризации необходимо образование каталитического комплекса. Взаимодействие компонентов происходит по следующему уравнению [25]:



Непосредственно реакция полимеризации условно разбивается на три стадии:

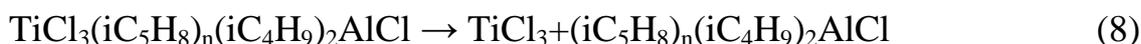
1. Возникновение активных центров при реакции каталитического комплекса с звеном мономера – изопрена. [24, стр. 17]:



2. Наростание цепи полимера за счет присоединения звеньев мономера к активным центрам полимеризации. [24]:



3. Обрыв цепи, прекращение роста полимерной цепочки, восстановление активных центров полимеризации [24, стр. 18]:



Свойства полученного полимера определяются параметрами технологического режима в аппаратах технологической схемы, составом исходной изопрен-изопентановой смеси, условиями приготовления катализатора, его составом количественным и качественным составом.

Состав каталитического комплекса оказывает очень сильное влияние на качество получаемого полиизопрена. Важно соблюдение строгих эквимолекулярных соотношений хлорида титана и триизобутилалюминия.

Избыток хлористого титана приводит к образованию нерастворимых полимеров. Это связано с возрастающим влиянием процессов катионной

полимеризации.

Если соотношение алюминия к титану превышает единицу возрастает влияние реакций олигомеризации. Образуются димеры и тримеры изопрена, имеющие линейное, а также циклическое строение. Выход полиизопрена значительно снижается [56].

Повышенная температура также негативно влияет на процесс полимеризации. Также способствует увеличению выхода нецелевых продуктов – олигомеров высокая температура в реакционном объеме и повышенное время пребывания продуктов в реакторе.

Наличие примесей влечет за собой потери целевых свойств полимеризата таких как прочность, эластичность продуктов переработки, деградации технологических свойств, снижению производительности вспомогательного оборудования [19].

Для повышения качества продукта полимеризации, снижению содержания геля в готовом полимере применяются электронно-донорные аддитивы к каталитической системе, резко увеличивающие ее активность.

Итак, основными контролируемыми параметрами технологического процесса образования полимера являются:

1. Температура в зоне реакции. От нее зависит молекулярная масса получаемого полимера.
2. Время пребывания полимеризатора в реакционном объеме. От него зависит наличие примесей-олигомеров в коечном продукте.
3. Состав и количество катализатора подаваемого в реактор. От него зависят все основные свойства получаемого полимеризата.

Оптимальными условиями обеспечивающими высокое качество конечного продукта реакции являются:

1. Минимально возможное время пребывания полимеризата в реакторе
2. Строгая дозировка каталитической системы.

Определяющим фактором процесса синтеза полиизопрена является температура. С помощью ее изменения можно регулировать вязкость

будущего полимера, его молекулярную массу, эластичность.

При помощи воздействия молекулярного водорода могут быть изменены показатели пластичности при необходимости такого изменения.

Крайне негативное влияние на кинетику реакции, свойства и характеристики структуры оказывает наличие хлорсодержащих примесей в каталитической системе. К ним относится хлорокись титана, хлороводород, хлорокись ванадия, четыреххлористый углерод, гексахлористый бензол, хлорид железа, хлорид алюминия, тионилхлорид. Эти примеси по-разному влияют на технологический процесс и характеристики конечного продукта. Так наличие хлороводорода заметно снижает скорость полимеризации, примеси тионилхлорида критично сказываются на прочности продуктов переработки каучука, хлористый углерод снижает количество 1,4-цис-изопрена в структуре полимера. Самой «вредной» примесью считается хлорокись титана. Ее воздействие сочетает все описанные выше эффекты. Образуется она при взаимодействии четыреххлористого титана с водой [5].

Циклопентадиен разрушает каталитическую систему полимеризации изопрена. Наличие даже незначительных примесей этого вещества приводит к замедлению процесса полимеризации или прекращению реакции в принципе.

Примеси алкинов замедляют стадию инициации процесса, увеличивают время стадии индукции, что в конечном итоге уменьшает молекулярную массу получаемого полиизопрена.

Наличие соединений кислорода также существенно замедляет процесс полимеризации, снижает вязкость по Муни, повышает количество гелевой фазы.

Для того чтобы получить продукт с требуемыми свойствами необходимо контролировать время проведения процесса. Для того чтобы мгновенно остановить полимеризацию производится дезактивация катализатора или его разрушение путем добавки в реакционный объем специальных веществ. Таким действием обладают спирты, карбоновые

кислоты, первичные амины, фенолы, ксиленолы. Все эти вещества имеют в своем составе активные азотсодержащие группы или кислород. Это обстоятельство и способствует дезактивации катализатора. Активная группа вступает в реакцию с каталитическим комплексом, разрушая его.

Продукты разложения катализатора выводятся на стадии промывки полиизопрена водой и нейтрализацией щелочным раствором.

На стадии выделения и переработки полимеризат обрабатывают специальными стабилизаторами-антиоксидантами для предохранения его от разрушения и окисления. К ним относятся Каптакс, ионол, адитол, алкофен, диафон.

Поллизопрен от оставшегося изопентановой фракции отделяется при помощи перегонки с применением в качестве агента водяного пара.

Полимеризат подвергают дегазации, то есть удалению остатков непрореагировавшего изопрена, олигомеров, изопентана. Для этого его помещают в специальные аппараты – дегазаторы и вводят добавку стеарат кальция. Не допускается снижение ниже нормативного количества добавляемого стеарата, так как это может привести к нарушению нормального технологического режима дегазатора, и в конечном итоге он выйдет из строя [33].

После дегазации полиизопрен подвергается сушки. В этом процессе из полиизопрена удаляются остатки воды, изопентана и низкомолекулярных продуктов побочных реакций. Сушка проходит в сушильных агрегатах работающих по червячно-отжимному принципу или при помощи воздуха.

Для придания полученному изопрену специфических технологических и эксплуатационных характеристик его подвергают модификации. Суть процесса состоит в химической реакции полимера с паранитрозодифениламином, который смешивается с полимером в виде натриевой соли.

Полученный по данной технологии каучук не иступает по свойствам натуральному.

## **1.8 Описание существующей технологической схемы**

### **1.8.1 Отделение полимеризации**

На отделение полимеризации поступает изопентан-изопреновая шихта. Осушенная изопентан-изопреновая шихта, прошедшая стадию предварительной сушки. Шихта проходит анализ на содержание изопрена и воды. Изопрен проходит стадию охлаждения в водяных холодильниках. Хладагентом является рассол.

Рассол охлаждается при помощи испарения пропана в холодильниках. Пропан поступает из цеха ИП-3 через сепараторы. Также предусматривается возможность охлаждения изопрен-изопентановой шихты непосредственно испарением пропана в тех же самых аппаратах-холодильниках. Уровень в сепараторах пропана поддерживается автоматически.

Паровая фаза пропана из холодильников проходят через сепараторы обратно в цех ИП-3 для компримирования, конденсации и возврата в холодильный цикл [22].

Температура процесса охлаждения изопрен-изопентановой шихты регулируется при помощи изменения давления пропана и байпасирования рассола мимо холодильников.

Охлажденная шихта поступает в осушитель, если требуется удалить из нее воду. Если следов воды при приеме шихты не выявлено она отправляется по байпасу осушителя, проходя дополнительный холодильник подается в реактор-полимеризатор.

Предусмотрена возможность возврата шихты в отделение ее приготовления при остановке производства. Для это в технологическую схему включены соответствующие насосы.

В емкость хранения изопентан- изопреновой шихты подается азот. Все аппараты отделения снабжены предохранительными клапанами для защиты от превышения давления. Перекачка шихты между аппаратами осуществляется при помощи насосного оборудования и перекачиванием азотом.

### **1.8.2 Полимеризация изопрена в изопентане.**

Реакция полимеризации проходит в группе параллельных реакторов-полимеризаторов. Катализатором процесса является комбинированная каталитическая система на основе хлорида алюминия и ТИБА (триизобутиленалюминия). Блок полимеризации состоит из каскада трех аналогичных по устройству реакторов. Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, снабженный перемешивающим устройством, а также внешней гладкой рубашкой.

Сырьем стадии полимеризации является изопрен-изопентановая шихта от холодильников. Начальная температура шихты составляет  $-40^{\circ}\text{C}$ . Реакция полимеризации имеет значительный тепловой эффект. Для предотвращения перегрева реактор охлаждается через рубашку рассолом, также перемешивающее устройство должно обеспечивать интенсивный теплообмен. Количество шихты подаваемой на полимеризацию контролируется клапанным регулятором [28].

Помимо шихты в реактора подается каталитический комплекс растворенный в толуоле. Точность дозировки катализатора поддерживается соответствующим регулятором. Каталитическая система хранится в сборнике.

Перемещение шихты из одного аппарата в другой происходит по средством напора создаваемого насосами на линии подачи шихты в первый реактор.

Регулирование свойств получаемого полимера осуществляется путем изменения температуры рассола и количества подаваемого каталитического комплекса.

На всех реакторах установлены предохранительные клапан, снабженные защитными мембрана, для исключения возможности выхода из строя седел клапанов. Сами клапана защищают реактора от превышения давления, в случае отклонения процесса от норм технологического режима. С клапанов организован сброс в соответствующую систему сбора.

Полимеризат после достижения определенной степени превращения подвергается дезактивации каталитического комплекса и последующей модификации.

### **1.8.3 Общая характеристика производства**

Производство изопренового каучука из изопрена осуществляется ООО «Сибур Тольятти»

Проект производства выполнен ОАО «Каучукнефтехимпроект» г. Новокуйбышевск в 1963 году. Производство запущено в 1968. Максимальная мощность по продукту составляет 140000т/год

Производство изопренового каучука состоит из следующих стадий:

- приготовление изопентан-изопреновой шихты и азеотропная осушка её;
- полимеризация изопрена в изопентане;
- дезактивация каталитического комплекса и заправка полимеризата антиоксидантами;
- отмывка полимеризата от продуктов разрушения каталитического комплекса умягченной воды;
- водяная дегазация полимеризата;
- выделение, сушка, упаковка каучука.
- Вспомогательные стадии процесса:
  - приём, хранение и подача каталитического комплекса;
  - прием, хранение и подача на дезактивацию метанола;
  - приготовление раствора антиоксидантов;
  - приём умягченной воды и подачу ее на отмывку;
  - конденсация углеводородов, отмывка возвратного растворителя (изопентан-изопреновая фракции);
  - извлечение метанола из промывных вод;
  - регенерация осушителей;

- отпарка органики из отработанной воды;
- азеотропная осушка толуола;
- прием парового конденсата и передача его в заводскую сеть;
- приготовление суспензии антиагломератора (стеарата кальция);
- очистка отработанного воздуха, поступающего из аппаратов А-703 установки ЛК-8 и передача его на сжигание в печах цеха ИП-2 [15].

## ГЛАВА 2. РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА, КОНСТРУКТИВНЫЙ И ПРОЧНОСТНОЙ РАСЧЕТ РЕАКТОРНОГО БЛОКА

### 2.1 Расчет материального баланса полимеризации

Полимеризация протекает на активных центрах нерастворимого каталитического комплекса, образующегося при взаимодействии ТИБА и четыреххлористого титана.

Суммарное уравнение процесса полимеризации изопренизопентановой смеси в полимер [2]:



Данные по молярным массам входящих в реакцию компонентов приведены в таблице 4.

**Таблица 4 - Молярные массы компонентов**

Компонент	Молярная масса (г/моль)
Изопентан-изопентеновая смесь	68
Каталитический комплекс	330
Полимер	3217150
Треххлористый титан	154

Конверсия:  $\eta = 97,0\%$

Степень полимеризации изопрена:  $n = 5000$

Материальный баланс рассчитывается на 483100 тонн/год продукта, что составляет 56780 кг/час.

$$m_{(\text{iC}_5\text{H}_8)_n(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}} = 55\,000 \text{ кг/час}$$

Вход реагентов.

Расход каталитического комплекса с учетом степени полимеризации:

$$m_{\text{TiCl}_3(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}} = 330 * 56780 / 3217150 = 57,15 \text{ кг/час}$$

Молярный расход каталитического комплекса:

$$n_{\text{TiCl}_3(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}} = 330 * 56780 / 3217150 = 57,15$$

Весовой расход изопрен-изопентановой смеси с учетом степени полимеризации:

$$m_1 = 5000 * 68,119 * 56780 / 3217150 = 55170,34 \text{ кг/час}$$

Весовой расход изопрен-изопентановой смеси с учетом степени превращения:

$$m_{(iC_5H_8)} = (m_1 * (1 - \eta)) + m_1 = (55170,34 * (1 - 0,97)) + 55170,34 = 56069,75 \text{ кг/час}$$

Мольный расход изопрен-изопентановой смеси:

$$n_{(iC_5H_8)} = m_{(iC_5H_8)} / n * M_{(iC_5H_8)} = 56069,75 / 5000 * 68,119 = 0,1715 \text{ кмоль/час}$$

Общее количество реагентов:

$$m_{\text{ВХ}} = m_{(TiCl_3)(iC_4H_9)_2AlCl} + m_{(iC_5H_8)} = 57,15 + 56069,75 = 56145,3 \text{ кг/час}$$

$$n_{\text{ВХ}} = n_{(TiCl_3)(iC_4H_9)_2AlCl} + n_{(iC_5H_8)} = 0,168 + 0,1715 = 0,3395 \text{ кмоль/час}$$

Выход реагентов Мольный расход полимера:

$$n_{(iC_5H_8)n(iC_4H_9)_2AlCl} = m_{(iC_5H_8)n(iC_4H_9)_2AlCl} / M_{(iC_5H_8)n(iC_4H_9)_2AlCl} = 56780 / 3217150 = 0,1681 \text{ кмоль/час}$$

Весовой расход, не вступившей в реакцию изопрен-изопентановой смеси:

$$m_2 = m_{(iC_5H_8)} - m_1 = 56069,75 - 55170,34 = 1099,41 \text{ кг/час}$$

Мольный расход, не вступившей в реакцию изопрен-изопентановой смеси:

$$n_2 = m_2 / M_{(iC_5H_8)} = 1099,41 / 68,119 = 16,139 \text{ кмоль/час}$$

Весовой расход треххлористого титана:

$$m_{(TiCl_3)} = m_{(iC_5H_8)n(iC_4H_9)_2AlCl} * M_{(TiCl_3)} / M_{(iC_5H_8)n(iC_4H_9)_2AlCl} = 56780 * 154,259 / 3217150 = 25,934 \text{ кг/час}$$

Мольный расход треххлористого титана:

$$n_{(TiCl_3)} = m_{(TiCl_3)} / M_{(TiCl_3)} = 25,934 / 154,259 = 0,1681 \text{ кмоль/час}$$

Общее количество продуктов:

$$m_{\text{ВЫХ}} = 56780 + 1099,41 + 25,934 = 56145,34 \text{ кг/час}$$

$$n_{\text{ВЫХ}} = 0,1681 + 16,139 + 0,1681 = 16,475 \text{ кмоль/час}$$

Процентное содержание реагентов % (вес.)

Количество каталитического комплекса:

$$X_{(\text{TiCl}_3)(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}} = m_{(\text{TiCl}_3)(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}} * 100 / m_{\text{ВХ}} = 55,59 * 100 / 56145,3 = 0,10$$

%

Количество изопрен-изопентановой смеси:

$$X_{(\text{iC}_5\text{H}_8)} = m_{(\text{iC}_5\text{H}_8)} * 100 / m_{\text{ВХ}} = 56069,75 * 100 / 56145,3 = 99,90 \%$$

Процентное содержание продуктов % (вес.)

Количество треххлористого титана:

$$X_{(\text{TiCl}_3)} = m_{(\text{TiCl}_3)} * 100 / m_{\text{ВЫХ}} = 25,934 * 100 / 56145,34 = 0,046 \%$$

Количество не вступившей в реакцию изопрен-изопентановой смеси:

$$x_2 = m_2 * 100 / m_{\text{ВЫХ}} = 1099,41 * 100 / 56145,34 = 1,959 \%$$

Количество полимера:

$$X_{(\text{iC}_5\text{H}_8)_n(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}} = m_{(\text{iC}_5\text{H}_8)_n(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}} * 100 / m_{\text{ВЫХ}} = 56780 * 100 / 56145,34 = 99,995 \%$$

Сводная таблица полученных в результате расчета данных:

**Таблица 5 - Вход реагентов**

Наименование веществ	Формула вещества	Мольная масса,	Состав, % (вес.)	Поток, кг/ч
Каталитический комплекс	$\text{TiCl}_3(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$	330	0,10	55,59
Изопрен-изопентановая смесь	$\text{iC}_5\text{H}_8$	68,119	99,90	56069,75
Суммарный расход ( $Q_{\text{ВХ}}$ )			100	56145,341

**Таблица 6 - Выход продукта**

Наименование веществ	Формула вещества	Мольная масса, кг/моль	Состав, % (вес.)	Поток, кг/ч
Изопрен-изопентановая	$iC_5H_8$	68,119	1,959	1099,41
Треххлористый титан	$TiCl_3$	154,259	0,046	25,934
Полимер	$(iC_5H_8)_n(iC_4H_9)_2Al$	3217150	97,995	56780
Суммарный расход (Q <sub>вых</sub> )			100	56145,344

Расчет отклонения в материальном балансе полимеризации:

$$\eta = \frac{Q_{вых} - Q_{вх}}{Q_{вых}} * 100\% = \left( \frac{56125,344 - 56125,341}{56125,344} \right) * 100 = 5,34 * 10^{-6}$$

## 2.2 Расчет теплового баланса полимеризации

Количество теплоты рассчитываем по формуле:

$$Q = c * m * T, \text{ где}$$

Q - количество теплоты, кДж/ч; c - удельная теплоемкость вещества, кДж/кг\* К;

T - температура вещества, К;

m - расход вещества, кг/ч

Количество теплоты, поступающее с реагентами.

Температура входа каталитического комплекса:  $T_1 = 258,15 \text{ К}$

Температура входа изопрен-изопентановой смеси:  $T_2 = 233,15 \text{ К}$

Удельная теплоемкость каталитического комплекса [2]:

$$C_{p1} = 2,4816 \text{ кДж/кг} * \text{К}$$

Удельная теплоемкость изопрен-изопентановой смеси [2]:

$$C_{p2} = 2,197 \text{ кДж/кг} * \text{К}$$

Количество теплоты поступающей с каталитическим комплексом:

$$Q_1 = C_{p1} * m_{(iC_5H_8)_n(iC_4H_9)_2AlCl} * T_1 = 2,4816 * 55,59 * 258,15 = 35615,8 \text{ кДж/час}$$

Количество теплоты поступающей с изопрен-изопентановой смесью:

$$Q_2 = C_{p2} * m_{(iC_5H_8)} * T_2 = 2,197 * 56069,75 * 233,15 = 28733911,54 \text{ кДж/час}$$

Реакция - экзотермическая, т.е. протекает с выделением теплоты [2]:

$$\Delta Q_P = 1050 \text{ кДж/кг изопрена}$$

Состав изопрен-изопентановой смеси:

Изопентан  $iC_5H_{14}$  — 86,0 % масс.

Изопрен (2 метил бутадиен 1,3)  $iC_5H_8$  = 14,0 % масс. Количество изопентана в смеси:

$$m_{iC_5H_{14}} = (m_{(iC_5H_8)} - m_2) * 0,14 = (56069,75 - 1099,41) * 0,14 = 7695,847 \text{ кг/час}$$

Количество тепла выделяющегося в процессе реакции:

$$Q_P = \Delta Q_P * m_{iC_5H_{14}} = 1050 * 7695,847 = 8080639,97 \text{ кДж/час}$$

Общее количество тепла поступающего с реагентами:

$$Q_{\text{вх}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 35615,8 + 28733911,54 + 8080639,97 = 36851967,31 \text{ кДж/час}$$

Количество теплоты, уходящее с продуктами реакции Температура входа продуктов реакции :

$$T_3 \text{ — } 318,15 \text{ К}$$

Удельная теплоемкость треххлористого титана [2]:

$$C_{P3} = 0,942 \text{ кДж/кг*К}$$

Удельная теплоемкость полимера [2]:

$$C_{P4} = 2,021 \text{ кДж/кг*к}$$

Удельная теплоемкость изопрен-изопентановой смеси [2]:

$$C_{P5} = 2,3439 \text{ кДж/кг*К}$$

Количество теплоты уходящее с треххлористым титаном:

$$Q_3 = C_{P3} * m_{TiCl_3} * T_3 = 0,942 * 25,934 * 318,15 = 7772,351 \text{ кДж/час}$$

Количество теплоты уходящее с полимером:

$$Q_4 = C_{P3} * m_{(iC_5H_8)_n(iC_4H_9)_2AlCl} * T_3 = 2,021 * 56780 * 318,15 = 35363963,3 \text{ кДж/час}$$

Количество теплоты уходящее с изопрен-изопентановой смесью:

$$Q_5 = C_{P5} * m_2 * T_3 = 2,3439 * 1099,41 * 318,15 = 819742,99 \text{ кДж/час}$$

Потери теплоты в окружающую среду составляют

$$Q_{\text{п}} = Q_{\text{вх}} * 0,05 = 36851967,31 * 0,05 = 1842517,36 \text{ кДж/час}$$

Общее количество теплоты, уходящее с реагентами:

$$Q_{\text{ВЫХ}}=Q_3+Q_4+Q_5+Q_{\text{П}}=7772,351 + 35363963,3 + 819742,99 + 1842517,36=38034076,96 \text{ кДж/час}$$

Сводная таблица полученных в результате расчета данных [46]:

**Таблица 7 - Вход реагентов**

Наименование веществ	Формула вещества	Температура, К	уд. тепл. кДж/кг*	Поток, кг/ч	Количество теплоты, кД
Каталитический комплекс	$\text{TiCl}_3(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$	258,15	2,4816	55,59	35615,8
Изопрен-изопентановая	$\text{iC}_5\text{H}_8$	233,15	2,197	56069,75	28733911,54
Теплота реакции					8080639,97
Сумма					36851967,31

**Таблица – 8 Выход продукта**

Наименование веществ	Формула вещества	Температура, °К	уд.тепл. кДж/кг*°К	Поток, кг/ч	Количество теплоты, кДж
Изопрен-изопентановая смесь	АН*	318,15	2,3439	1099,41	819742,99
Треххлористый титан	$\text{TiCl}_3$	318,15	0,942	25,934	7772,351
Полимер	$(\text{iC}_5\text{H}_8)_n(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$	318,15	2,021	56780	35363963,3
Потери					1842517,36
Сумма					38034076,96

### 2.3 Технологический расчет полимеризатора

В работе рассматривает увеличение объема реактора-полимеризатора с изменением перемешивающего устройства и изменения площади теплообменной рубашки, с целью увеличения производительности процесса и расширения возможности регулирования температурного режима процесса полимеризации. Для обоснования возможности изменения этих параметров произведем соответствующие расчеты. Предлагается заменить тип мешалки на шнековый.

Для осуществления цели работы необходимо рассчитать технологические параметры и геометрические размеры реактора идеального смешения для экзотермической реакции.

Данные для расчёта

$$q_v = 1,35 \text{ м}^3 / \text{час}$$

$$t_p = 82^\circ\text{C}$$

$$C_{aO} = 11700 \text{ мол/м}^3$$

$$K_O = 3,13 \cdot 10^9$$

$$E = 60146 \text{ Дж/мол}$$

$$\mu_0 = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$$

$$\beta = 4 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$$

$$q_t = 3,25 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/мол}$$

$$\rho = 1575 \text{ кг/м}^3$$

$$C_p = 875 \text{ Дж/кг} \cdot \text{м}$$

$$\lambda = 0,68 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$$

$$t_H = 20^\circ\text{C}$$

$$t_{wh} = 10^\circ\text{C}$$

$$t_{wk} = 15^\circ\text{C}$$

$$\beta_w = 0,0057 \text{ К}^{-1}$$

$$C_w = 4190 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$$

$$\delta_C = 0,012 \text{ м}$$

$$r_C = 0,0046 \text{ м}^2 \text{ К/Вт}$$

$$\delta_p = 0,038 \text{ м}$$

$$\lambda_c = 46,2 \text{ Вт/м К}$$

$$a_2 = 0,36$$

$$b_2 = 0,67$$

Найдем конечную концентрацию реагирующего компонента

$$C_{ak} = c_{a0} (1 - X_A) \quad (9)$$

где  $c_a$  - начальная концентрация основного реагирующего компонента, мол/м<sup>3</sup>;  $X_A$  - степень превращения в реакторе;

$$c_{ak} = 11700(1 - 0,98) = 231,37 \text{ мол/м}^3$$

Определим константу скорости реакции:

$$k_p = k_o \exp\{-E/[R*(273 + t_p)]\} \quad (10)$$

где  $k_o$  - предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для константы скорости реакции;  $E$  - энергия активации в уравнении Аррениуса, Дж/мол;  $R$  - универсальная газовая постоянная, Дж/мол\*К;  $t_p$  - средняя температура реакционной массы в реакторе, С;

$$k_p = 3,13 \cdot \exp\{-60146/[8,314 \cdot (273 + 82)]\} = 0,212$$

Определим время пребывания в промышленном реакторе:

$$\tau = \frac{c_{a_0} - c_{a_k}}{k_p * c_{a_k}} \quad (11)$$

$$\tau = \frac{11700 - 231,37}{0,212 * 231,37} = 240 \text{ мин}$$

Найдем объем реактора:

$$V = q_v * \tau$$

где  $q_v$  - расход реакционной массы, м<sup>3</sup>/час;

$$V = 1,35 * 4 = 5,4 \text{ м}^3$$

Определим тепловую химической реакции:

$$q = q_t * q_v * (c_{a_0} - c_{a_c}) \quad (12)$$

где  $q_t$  - тепловой эффект реакции, Дж/мол;  $C_{ac}$  - конечная концентрация реагирующего компонента в реактор, мол/м<sup>3</sup>

$$q = 3,25 * 10^4 * 1,35 * (11700 - 231,37) = 5 * 10^8 \text{ Дж/час}$$

6. Расход хладагента воды определяется из теплового баланса:

$$G_w = \frac{1,03 \left[ + q_v * \rho * c_p * (t_H - t_P) \right]}{\left[ c_w * (t_{wk} - t_{wh}) \right]} \quad (13)$$

где 1,03 - коэффициент, учитывающий потери тепла через теплоизоляцию;  $\rho$  - плотность реакционной массы при рабочей температуре, кг/м<sup>3</sup>;  $C_p$  - теплоемкость реакционной массы, Дж/кг·К;  $t_H$  - начальная температура реакционной массы, °С;  $C_w$  - теплоемкость хладагента (воды), Дж/кг·К;  $t_{wk}$  - конечная температура хладагента (воды) на входе, °С;  $t_{wh}$  - начальная температура хладагента (воды) на входе, °С;

$$G_w = \frac{1,03 * \left[ 10^8 + 1,35 * 1575 * 875 * (20 - 82) \right]}{\left[ 190 * (15 - 10) \right]} = 0,18 * 10^5 \text{ кг/час}$$

Диаметр корпуса реактора вытеснения:

$$D_a = \sqrt[3]{\frac{4 * V}{\pi}} \quad (14)$$

где V - объём реактора вытеснения;

$$D_a = \sqrt[3]{\frac{4 * 5,4}{3,14}} = 1,6 \text{ м}$$

Вязкость реакционной массы при рабочей температуре:

$$\mu = 0,6 \mu_0 * \exp(-\beta * t_p) \quad (15)$$

где  $\mu_0$  - вязкость реакционной массы при 0°С, Па·с;  $\beta$  - температурный коэффициент вязкости реакционной массы, К<sup>-1</sup>

$$\mu = 0,6 * 10^{-3} \exp(-4 * 10^{-4} * 82) = 5,8 * 10^{-4} \text{ Па * с}$$

Безразмерные критерии для реакционной массы:

Рейнольдс:

$$Re = \rho * n_m * D_\delta^2 / \mu \quad (16)$$

где  $D_\delta$  - диаметр установки барботёров, м;

$$Re = 1575 * 4 * 0,271^2 / (5,8 * 10^{-4}) = 2,6 * 10^6$$

Прандтль:

$$Pr = c_p * \mu / \lambda \quad (17)$$

где  $\lambda$  - теплопроводность реакционной массы, Вт/м·К;

$$Pr = 875 * 5,8 * 10^{-4} / 0,68 = 0,75$$

10. Объемный расход хладагента:

$$q_w = G_w / (3600 * \rho_w) \quad (18)$$

где  $G_w$  - расход хладагента воды, кг/час;  $\rho_w$  - плотность хладагента (воды) при его средней температуре, кг/м<sup>3</sup>;

$$q_w = 0,18 * 10^5 / (3600 * 990) = 5 * 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{с}$$

Площадь сечения рубашки реактора для хладагента:

$$S_p = \left(\frac{\pi}{4}\right) * \left[ (D_a + \delta_c + \delta_p)^2 - (D_a + \delta_c)^2 \right] \quad (19)$$

где  $D_a$  - диаметр корпуса реактора вытеснения, м;  $\delta_c$  - толщина стальной стенки реактора вытеснения, м;  $\delta_p$  - ширина потока хладагента в рубашке, м;

$$S_p = \left(\frac{3,14}{4}\right) * \left[ (1,6 + 0,012 + 0,038)^2 - (1,6 + 0,012)^2 \right] = 9,7 * 10^{-2} \text{ м}^2$$

11. Скорость хладагента в рубашке:

$$V_x = q_w / S_p \quad (20)$$

где  $q_w$  - объемный расход хладагента, м<sup>3</sup>/с;  $S_p$  - площадь сечения рубашки реактора для хладагента, м<sup>2</sup>;

$$V_x = 5 * 10^{-3} / 9,7 * 10^{-2} = 5,2 * 10^{-2} \text{ м/с}$$

Безразмерные критерии для хладагента:

Рейнольдс:

$$Re = V_x * d_p * \rho_w / \mu_w \quad (21)$$

где  $V_x$  - скорость хладагента в рубашке, м/с;  $\rho_w$  - плотность хладагента (воды) при его средней температуре, кг/м<sup>3</sup>;  $\mu_w$  - вязкость хладагента (воды) при 0° С, Па\*с;

$$Re_x = 5,2 * 10^{-2} * 0,05 * 990 / 0,001 = 2593$$

Прандтль:

$$Pr_x = c_w * \mu_w / \lambda_w \quad (22)$$

где  $\lambda_w$  - теплопроводность хладагента (воды), Вт/м\*К;

$$Pr_x = 4190 * 0,001 / 0,68 = 4,63$$

Средняя движущая сила процесса теплопередачи от реакционной массы к хладагенту:

$$\Delta t_{cp} = (t_{wk} - t_{wh}) / \ln [(t_p - t_{wh}) / (t_p - t_{wk})] \quad (22)$$

где  $t_{wk}$  - конечная температура хладагента (воды) на входе, °C;  $t_{wh}$  - начальная температура хладагента (воды) на входе, °C;  $t_p$  - температура реакционной массы в реакторе, °C;

$$\Delta t_{cp} = (15 - 10) / \ln [(82 - 10) / (82 - 15)] = 69,5^\circ C$$

Средняя температура хладагента:

$$t_{wc} = t_p - \Delta t_{cp} = 82 - 69,5 = 12,5^\circ C$$

Критерий Нуссельта для реакционной массы в реакторе:

$$Nu = a_2 * Re^{b_2} * Pr^{0,33} * (Pr/Pr_{cm})^{0,14} * (D_6/D_a)$$

где отношение  $(Pr/Pr_{cm})$  заменяется выражением  $\exp[\beta (x-t_p)]$ , представляющим отношение вязкостей реакционной массы при температуре средней температуре в реакторе.

$$Nu = a_2 * Re^{b_2} * Pr^{0,33} * \exp[\beta * (\chi - t_p)] * (D_6/D_a)$$

где  $a_2$  - коэффициент критериального уравнения теплоотдачи для реактора с рубашкой;  $Re$  - критерий Рейнольдса для реакционной массы;  $b_2$  - коэффициент критериального уравнения теплоотдачи для реактора с рубашкой;  $Pr$  - критерий Прандтля для реакционной массы;  $\beta$  - температурный коэффициент вязкости реакционной массы,  $K^{-1}$ ;  $\chi$  - температура стенки со стороны реакционной массы, °C;  $D_6$  - диаметр установки барботеров, м;  $D_a$  - диаметр реактора вытеснения, м;

$$Nu = 0,36 * (2,6 * 10^6)^{0,67} * (7,5 * 10^{-1})^{0,33} * (\exp[6,4 * 10^{-4} * (43,72 - 82)])^{0,14} * (0,271/1,6) = 1625$$

Коэффициент теплопередачи от реакционной массы к стенке

$$\alpha = Nu * \lambda / D_6 \quad (23)$$

где  $\lambda$  - теплопроводность реакционной массы, Вт/м\*K;

$$\alpha = 1625 * 0,68 / 0,271 = 2762,4 \text{ Вт/м}^2 * K$$

18. Удельная тепловая мощность от реакционной массы к стенке реактора:

$$q_p = \alpha(t_p - x) \quad (24)$$

где  $x$  - температура стенки со стороны реакционной массы, С;

$$q_p = 2762,4 * (82 - 77,7) = 11900,5 \text{ Вт} / \text{м}^2$$

Температура стенки со стороны хладагента:

$$t_x = t_p - q_p * (r_c + \delta_c / \lambda_c) \quad (25)$$

где  $\delta_c$  - толщина стальной стенки реактора вытеснения, м;  $\lambda_c$  - теплопроводность стальной стенки реактора, Вт/м К;  $r_c$  - термическое сопротивление стенки (ржавчина, накипь, солевой камень);

Критерий Нуссельта для хладагента в рубашке рассчитывается в зависимости от величины Рейнольдса:

если  $Re_x < 5 * 10^5$ ,

$$Nu_x = 0,66 * Re_x^{0,5} * Pr_x^{0,33} * \left( \frac{Pr_x}{Pr_{cmx}} \right)^{0,25}$$

если  $Re_x > 5 * 10^5$ ,

$$Nu_x = 0,037 * Re_x^{0,8} * Pr_x^{0,43} * \left( \frac{Pr_x}{Pr_{cmx}} \right)^{0,25}$$

где отношение  $(Pr_x / Pr_{cmx})$  заменяется выражением  $\exp[p_w - (t_x - t_{wc})]$ , представляющем собой отношение вязкостей хладагента при его средней температуре и средней температуре стенки со стороны хладагента:

если  $Re_x < 5 * 10^5$ ,

$$Nu_x = 0,66 * Re_x^{0,5} * Pr_x^{0,33} * \left( \exp \left[ \beta_w * (t_x - t_{wc}) \right] \right)^{0,25}$$

если  $Re_x > 5 * 10^5$ ,

$$Nu_x = 0,037 * Re_x^{0,8} * Pr_x^{0,43} * \left( \exp \left[ \beta_w * (t_x - t_{wc}) \right] \right)^{0,25}$$

где  $Re_x$  - критерий Рейнольдса для хладагента;  $Pr_x$  - критерий Прандтля для хладагента;  $\beta_w$  - температурный коэффициент вязкости хладагента (воды),  $K^{-1}$ ;  $t_{wc}$  - средняя температура хладагента, °С;

$$Nu_x = 0,66 * 2593^{0,5} * 4,63^{0,33} * (\exp[0,0057 * (24,2 - 15,53)])^{0,25} = 56,67$$

Коэффициент теплоотдачи от стенки к хладагенту:

$$\alpha = \frac{Nu_x \lambda_w}{\delta_p} \quad (26)$$

где  $\lambda$ - теплопроводность хладагента, Вт/м\*К;  $\delta_p$  ширина потока хладагента, м;

$$\alpha_x = \frac{56,67 * 0,68}{0,038} = 1014 \text{ Вт/м}^2 * \text{К} \quad (27)$$

Удельная тепловая мощность от стенки к хладагенту:

$$q_x = \alpha_x * (t_x - t_{wc})$$

где  $t_x$  - температура стенки со стороны хладагента, °С;

$$q_x = 1014 * (24,2 - 12,53) = 11800 \text{ Вт/м}^2$$

Из уравнения теплового баланса определяется полная тепловая мощность реактора

$$q_{tp} = \frac{G_w * c_w * (t_{wk} - t_{wh})}{3600} \quad (28)$$

где  $G_w$  - расход хладагента воды, кг/час;  $c_w$  - теплоемкость хладагента (воды), Дж/кгК;  $t_{wk}$  - конечная температура хладагента (воды) на входе, °С;  $t_{wh}$  - начальная температура хладагента (воды) на входе, °С;

$$q_{tp} = \frac{0,18 * 10^5 * 4190 * (15 - 10)}{3600} = 105600 \text{ Вт}$$

и находится необходимая поверхность рубашки:

$$f_p = \frac{q_{tp}}{q_c} \quad (29)$$

где  $q_c$  - среднее арифметическое удельных тепловых мощностей от реакционной массы к стенке от стенки к хладагенту, Вт/м<sup>2</sup> ;

$$f_p = 105600 / 12000 = 8,8 \text{ м}^2$$

Помимо поверхности теплообмена основным конструкционным параметром реакторов с перемешивающим устройством является мощность необходимая для перемешивания

Критерий Эйлера (критерий мощности) находим

$$Eu = \frac{N}{\rho_p * \mu_p * d^2} = \frac{3000}{9,8 * 0,00024 * 2,85^2} = 157034,19$$

Мощность, расходуемая на перемешивание:

$$N_{II} = Eu * \rho_p * n^3 * d^5 = 157034,19 * 850 * 0,5^3 * 2,85^5 = 3,139 * 10^4 \text{ Вт}$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках работы был проанализирован процесс полимеризации изопрена в реакторах идеального смешения с каталитическим комплексом на основе системы хлорида титана с триизобутилалюминием. Выявлены параметры процесса, влияющие на производительность и качество продукта.

Предложена замена перемешивающего устройства на более эффективное. Произведен расчет теплообмена в новых условиях. Рассчитана требуемая поверхность рубашки и мощность привода.

Цель работы достигнута. Расчеты показали увеличение производительности и возможность осуществления процесса с точки зрения гидро- и термодинамики.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Chang C.C., Halasa A.F., Miller J.W. The reaction engineering of the anionic polymerization of isoprene//J. Appl. Polym. Sci.-1993.-V. 47, N. 9.-pp. 1589-1599.
2. Biesenberger J.A., ebastianD.H. S. Principles of polymerization engineering. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1983. 745 p.
3. Finlayson B.A.. Introduction to chemical engineering computing. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 505 p.
4. Jakes J., Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 58, 10, 2349-2361 (1993).
5. Khalaf A. I. High Performance Oil Resistant Rubber/A. I. Khalaf, Abbas Yehia, M. N. Ismail, S. H. El-Sabbagh//KGK rubberpoint. -2012. -№ 66 (9). -P. 28-32.
6. Lewis H. L., Brown T. L. Association of Alkylolithium Compounds in Hydrocarbon Media. Alkylolithium-Base Interactions//J. Am. Chem. Soc.-1970.-V. 92.-P. 4564-4670.
7. Lynn S., Huff E.H., AIChE Journal, 17, 2, 476-481 (1971).
8. Miller F.P., A.F. Vandome, McBrewster J. Bernoulli's Principle. Alphascript Publishing, 2010. 64 p.;
9. Mingaleev V.Z., Zakharov V.P., Ionova I.A., Zakharova A.V., Monakov Yu.B., Polym. Sci.,53 (B), 7, 375-384 (2011).
10. Mingaleev V.Z., Zakharov V.P., Monakov Yu.B., Rus. J. App. Chem., 80, 7, 1130-1134 (2007).
11. Mingaleev V.Z., Zakharov V.P., Ionova I.A., Musin A.A., Urmancheev S.F., Berlin A.A., Monakov Yu.B., Polym. Sci., 50 (B), 11, 351-355 (2008).
12. Mittal V., Miniemulsion Polymerization Technology. Salem, Massachusetts, US: Scrivener Publishing LLC., 2010. 311c.
13. Monakov Yu.B., Sigaeva N.N., Urazbaev V.N., Active site or polymerization: multiplicity: stereospecific and kinetic heterogeneity. Ed. by

Zaikov G.E. Leiden. The Netherlands: Koninklijke Brill NV, 2005. 399 p.

14. Pletcher R.H., Tannehill J.C., D. Anderson. Computational fluid mechanics and heat transfer. CRC Press, 2013. 741 p.

15. Roovers J. E. L., Bywater S. The reaction of tert-butyllithium with styrene and isoprene. A comparison of chain initiation with the isomers of butyllithium//Macromolecules.-1975.-V. 8, N.3.-P.252-254.

16. Steinborn D. Fundamentals of organometallic catalysis. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012. 359 p.

17. Tu J., Yeoh G.H., Liu C.. Computational Fluid Dynamics: A Practical Approach. Butterworth-Heinemann, 2007. 393 p.

18. Worsfold D.J., Bywater S. Anionic polymerization of isoprene//Canadian Journal of Chemistry.-1964.-V.42.-pp. 2884-2892.

19. Yanborisov E.V., Spivak S.I., Yanborisov V.M., Monakov Yu. B., Dokl. Chem., 432, 1, 148-150 (2010).

20. Андреева, А. А. Особенности старения и защита резин, эксплуатирующихся в физических агрессивных жидких средах и в вакууме Обзорная информация/А. И. Андреева, Л. И. Сергунова, А. А. Донцов. -М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. -№ 6. -80 с.

21. Бартнев ,Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров/Г. М. Бартнев. -М.: Химия, 1984. -280 с.

22. Большой справочник резинщика. Часть 1. Каучуки и ингредиенты/. -М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2011. -744 с.

23. Будтов, В.П. Зотиков Э.Г., Пономарева Е.Л., Гандельсман М.И.//Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 27. № 5. С. 1092.

24. Гармонова, И. В. Синтетический каучук/ -Л.: Химия, 1976. -751 с.

25. Гречановский, В. А. Андрианов Л. Г., Агибалова Л. Н., Эстрин А. С., Поддубный И. Я. Молекулярный состав «живых систем», образующихся при полимеризации изопрена под влиянием коллоидно-дисперсного катализатора//Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 22. С. 2114-2115.

26. ГОСТ 9.029-74 Единая система защиты от коррозии и старения.

Резины. Методы испытаний на стойкость к старению под действием статической деформации сжатия -введ. 01.02.76. -М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1981. -7 с.

27. ГОСТ 9.030-74 Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред -введ. 30.06.75. -М.: Стандартиформ, 2008. -11 с.

28. ГОСТ 270-84 Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. -введ. 01.01.78. -М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. -11с.

29. Гринберг А. А., Замедлители вулканизации/А. А. Гринберг, Л. К. Золотаревская. -М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1970. -47 с.

30. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров/Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнеv. -М.: Химия, 1981. -376 с.

31. Долгопоск, Б.А. Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1975.

32. Елфимов, В.В. Борейко Н.П. Базовые принципы промышленного производства цис-1,4-полиизопрена высокой степени однородности с применением низкотемпературной каталитической системы  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  электронодонор-толуол//Каучук и резина. 2013. № 4. С. 14.

33. Елфимов, В.В. Елфимов П.В., Марков А.В. Критические размеры реакторов для проведения экзотермических химических процессов//Изв. Санкт-Петербургского гос. технол. ин-та (техн. ун-та). 2014. № 27. С. 58.

34. Елфимов, В.В. Юленец Ю.П., Марков А.В., Аветисян А.Р., Елфимов П.В. Математическая модель процесса полимеризации изопрена в массе//Каучук и Резина. 2015. № 4. С. 38-41.

35. Елфимов, В.В. Оптимальные режимы полимеризации изопрена в массе//Каучук и Резина. 2016. № 2. С. 54-57.

36. Ермаков, Ю.И. Определение числа активных центров и константы скорости роста при каталитической полимеризации -олефинов/Ю.И. Ермаков, В.А. Захаров//Успехи химии. -1972 -Т. 41 -№3. -С.378-409.

37. Захаров, В.П. Минскер К.С., Садыков И.В., Берлин Ал.Ал., Монаков Ю.Б. Нетрадиционный способ получения однородных высокодисперсных суспензий//Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. № 8. С. 1302-1305.
38. Захаров, В.П. Берлин А.А., Монаков Ю.Б., Дебердеев Р.Я. Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука, 2008.
39. Каучук и резина. Наука и технология. Монография. Пер. с англ.: Научное издание/. -Долгопрудный: Интеллект: 2011. -768 с.
40. Кафаров, В.В. Ветохин, В.Н. Тихомиров, С.Г. Моделирование кинетики процесса полимеризации полиизопренового каучука//Доклады АН. 1979. Т.305. № 6. С.1425-1429.
41. Квантово-химические исследования//Панорама современной химии России: сборник. М.: Химия, 2003. С. 302-327.
42. Кошелев, Ф. Ф. Общая технология резины/Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, А. М. Буканов. -4-е изд., пер. и доп. -М.: Химия, 1978. -527 с.
43. Кузьминский, А. С. Окисление каучуков и резин/А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев. -М.: Госхимиздат. -1957. -280 с.
44. Курлянд, С. К. Морозостойкость эластомеров/С. К. Курлянд, М. Ф. Бухина -М.: Химия, 1989. -176 с.
45. Минскер, К.С. Захаров В.П., Берлин Ал.Ал.//Теоретические основы химической технологии. 2001. Т. 35. № 2. С. 173-177.
46. Мирошников, Ю. П. Закономерности смещения и формирования фазовой структуры в гетерогенных полимерных смесях: автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М., 1996. -46 с.
47. Моисеев, В. В. Синтетические каучуки и материалы для их производства. Каталог-справочник/В. В. Моисеев, Ю. В. Перина. -М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. -36 с
48. Монаков, Ю.Б. Толстикова, А.Г. Каталитическая полимеризация 1,3 диенов. М.: Наука, 1991.

49. Петрова, Н. Н. Исследование влияния низких температур и углеводородных сред на свойства резин на основе пропиленоксидного и бутадиеннитрильного каучуков/Н. Н. Петрова, А. Ф. Попова, Е. С. Федотова//Каучук и резина. -2002. -№ 3. -С. 6-10.

50. Набиев, Р.Р. Терещенко, К.А. Улитин, Н.В.. Вестник Казанского технол. ун-та. 16, 22, 143-147 (2013);

51. Пиотровский, К. Б. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов/К. Б. Пиотровский, З. Н. Тарасова. -М.: Химия, 1972. -54 с.

52. Соколова, М. Д. Поверхностная модификация резин уплотнительного назначения/М. Д. Соколова, С. Н. Попов, М. Л. Давыдова, А. А. Дьяконов, Н. В. Шадрин//Наука и образование. -2015. -№ 4. -С. 73-77.

53. Уплотнения и уплотнительная техника. Справочник/. -М.: Машиностроение: 1986. -463 с.

54. Уразбаев, В. Н. Собиров, З. М. Монаков, Ю. Б. Активные центры при ионно-координационной полимеризации диенов: какие и сколько их.

55. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1977. 502 с.

56. Чайкун, А. М. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков/А. М. Чайкун, О. А. Елисеев, И. С. Наумов, М. А. Венедиктова//Труды ВИАМ. -2013. -№ 12.

57. Чирков, Н.М. Матковский, П.Е. Дьячковский, Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1977.

58. Чирков, Л.М. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах/Л.М. Чирков, П.Е. Матковский, Ф.С. Дьячковский. -М.: Химия, 1976. -С. 152.

59. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров/Ю. Ф. Шутилин. -Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. - 871 с.

60. Шутилин, Ю. Ф. Барабин, С. С. Корнеева, О. С. Карманова, О. В.

Привольнев, С.А. Шестопалв ,А. В. Особенности кинетики окисления пленок карбоцепных каучуков//Каучук и резина. -2007. -№ 4. -С. 42-43.

61. Янборисов, В.М., Янборисов ,Э.В. Спивак, С.Н. Зиганшина, А.С., Улитин,Н.В.. Вестник Казанского технол. ун-та. 17, 4, 156-158 (2014).