

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

На тему: «Модернизация установки полимеризации изопрена на ООО
«Тольяттикаучук»

Студент

Д.П. Кубряков

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, Ю.Н. Орлов

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

Консультант

И.Ю. Усатова

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

Тольятти 2020

Аннотация

Выпускная квалификационная работа 62 с., 5 рисунков, 13 таблиц, использовано 26 источников.

Изопреновый каучук, полимеризация, реактор-полимеризатор.

Объектом исследования является производство изопрена и изопренового каучука на ООО «Гольяттикаучук».

Цель бакалаврской работы - повышение производительности стадии полимеризации производства изопренового каучука и повышение качества полимеризата.

В литературном обзоре рассмотрены теоретические основы получения изопрена и его полимеризации.

Описаны различные способы получения изопренового каучука, дана сравнительная характеристика.

Проведен поиск технических решений и предложен вариант модернизации процессов, протекающих в ходе получения изопрена и полимеризата.

Описаны стадии получения и полимеризации изопрена, приведены технологические схемы.

Проведены расчеты материального и теплового баланса полимеризации изопрена, технологический расчет реактора-полимеризатора на повышенной производительности.

Abstract

This graduation work is devoted to optimization of the technological process for the synthesis of isoprene rubber.

The object of the bachelor's thesis is the polymerization of isoprene rubber.

The work consists of an explanatory note on 58 pages, including 4 figures, 13 tables, the list of 26 references, including 5 foreign sources.

The graduation work may be divided into several logically connected parts which are theoretical, technological and calculation parts.

We first describe methods of synthesis of isoprene rubber, then physical-chemical properties, the mechanism, catalysts and consider the patent search.

The technological part deals with the characteristics of raw materials and products. The description of the technological scheme, presented material balance and energetic balance are given.

In the calculation part, the results of the calculation of the polymerization reactor are presented. Numerical results show the required reactor volume, the area of the cooling element, as well as the drive power of the mixer.

We can conclude that this optimization will increase the quality of products.

Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть.....	7
1.1 Синтетический изопреновый каучук и его свойства	7
1.2 Физико-химические основы получения СКИ.....	8
1.2.1 Полимеризация изопрена.....	8
1.2.2 Дезактивация каталитического комплекса	10
1.2.3 Стабилизация полимера	11
1.2.4 Водная отмывка полимеризата.....	13
1.2.5 Дегазация полимеризата, выделение и сушка каучука.....	14
1.3 Описание устройства и принцип действия полимеризатора.....	16
1.4 Факторы, влияющие на процесс полимеризации изопрена.....	18
2 Технологическая часть	22
2.1 Характеристика сырья и готовой продукции.....	22
2.2 Технологическая схема полимеризации изопрена	23
2.3 Выбор направления модернизации процессов получения и полимеризации изопрена.....	26
3 Расчетная часть.....	28
3.1 Расчет материального баланса полимеризации	28
3.2 Расчет теплового баланса полимеризации	32
3.3 Технологический расчет полимеризатора.....	36
4. Аналитический контроль производства	46
5. Безопасность и экологичность производства.....	49
5.1. Основные опасные факторы производства	49
5.2. Выбросы в атмосферу и сточные воды.....	50
Заключение	53
Список используемой литературы	54
Приложение А Патентный поиск	57

Введение

«Изопреновый каучук - синтетический каучук, получаемый применением новых комплексных катализаторов стереоспецифической полимеризации в растворителях. Химический состав изопрена приблизительно идентичен натуральному каучуку. Поэтому, свойства этих двух эластомеров похожи» [1].

«Каучук был синтезирован во второй половине XIX века. Но технологию производства и необходимое оборудование разработали только в XX веке. Все необходимое для производства синтетического каучука было представлено» [1] российским ученым С.В. Лебедевым.

Производство изопренового каучука на предприятии Тольятти каучук осуществляется с 1963 года. В течение всего этого продолжительного периода времени с целью получения высококачественного продукта процесс совершенствовался и оптимизировался.

Изопрен является мономером натурального каучука, а также исходным строительным материалом широкого ряда других природных соединений – изопреноидов и терпеноидов. Способность при определенных условиях образовывать полимер, очень близкий по своим свойствам к натуральному каучуку явилась причиной высокого интереса к этому мономеру крупнотоннажной химической промышленности.

На производстве выпускаются две марки изопренового каучука СКИ-3 и СКИ-3С. Отличие этих марок заключается в типе используемого стабилизатора – окрашивающего (для СКИ-3) и не окрашивающего (для СКИ-3С).

Россия является крупнейшим производителем изопренового каучука, с долей в мировых мощностях более 50%. Основными производителями марки СКИ в России являются «Нижекамскнефтехим» - 280 тыс. тонн/год, Стерлитамакский нефтехимический завод – 144 тыс. тонн/год и «Тольятти каучук» с производительностью – 82 тыс. тонн/год.

Проводимые на предприятии модернизации производств изопрена и полимеров на его основе, направлены на снижение расхода сырья и энергозатрат, повышение эффективности процессов и конкурентоспособности продукции.

Целью выпускной квалификационной работы является повышение производительности стадии полимеризации производства изопренового каучука и повышение качества полимеризата. В соответствии с указанной целью задачами данной работы являются:

- изучение физико-химических основ и способов получения полимеров на основе изопрена;
- поиск путей снижения энергетических затрат в процессах, протекающих при полимеризации изопрена;
- повышение производительности стадии полимеризации производства изопренового каучука.

1 Теоретическая часть

1.1 Синтетический изопреновый каучук и его свойства

Получение высокомолекулярного полиизопрена осуществляется в растворе изопентана в присутствии модифицированной каталитической системы на основе триизобутилалюминия и четыреххлористого титана [1].

Полимеризат, получаемый на «установке полимеризации изопрена, является промежуточным продуктом получения каучука СКИ-3 и СКИ-3С.

Основными показателями режима процесса полимеризации являются: температура, дозировка катализатора, время пребывания реакционной массы в системе.

Синтетические изопреновые каучуки хорошо совмещаются со всеми диеновыми каучуками. Важнейшее свойство диенов — их способность к полимеризации, которая используется для получения синтетических каучуков.

Изопреновый синтетический каучук является в основном транс-1,4-полиизопреном. Полимеризация изопрена под действием таких инициаторов, как натрий или калий в малополярных растворителях, приводит к образованию 1,2-, 3,4- и транс-1,4-полиизопрена. Иницирование полимеризации литием в неполярном растворителе ведёт к получению каучука, содержащего 94% цис-звеньев. Использование катализаторов Циглера-Натта позволяет получить каучук, практически идентичный натуральному. При полимеризации изопрена в отсутствие стереохимического контроля в принципе возможно образование различных полимерных продуктов» [1].

«Изопреновые каучуки являются каучуками общего назначения. Их применяют вместо натурального как самостоятельно, так и в сочетании с другими эластомерами при изготовлении практически всех резиновых изделий: в шинной промышленности -56%, разнообразных

резинотехнических изделий, таких как, транспортерные ленты, рукава, формовые и неформовые детали -19%, резиновой обуви -2%, в медицинской промышленности и прочее -4%. Изопреновые каучуки, содержащие неокрашивающие и нетоксичные стабилизаторы, применяют для изготовления медицинских изделий, резин, контактирующих с пищевыми продуктами, и изделий широкого потребления (игрушки, мячи и т. д.). Специальные типы СКИ-3 используют для производства вакуумных резин и в кабельной промышленности для изготовления электроизоляции. На основе СКИ-3 получают латекс изопренового каучука, используемый для изготовления губчатых резин и различных пленочных изделий» [1]. На основе этого каучука получают эбониты.

1.2 Физико-химические основы получения СКИ

1.2.1 Полимеризация изопрена

Процесс полимеризации изопрена происходит по координационно-ионному механизму.

«Координационно-ионной полимеризацией называется каталитический процесс образования макромолекул, в котором стадии разрыва связи в мономере предшествует возникновение координационного комплекса между ним и активным центром. Комплексообразование мономер-катализатор обуславливает возможность синтеза стереорегулярных полимеров» [2].

Реакция полимеризации изопрена под действием катализатора $Al(изо-C_4H_9)_3$ и $TiCl_4$ характеризуется первым порядком по катализатору и мономеру (при конверсии мономера выше 30-40 %). Кажущаяся мольная энергия активации в начальный период реакции равна 59 кДж/моль, а при конверсии изопрена 60 % - 38 кДж/моль [3].

«Процессу полимеризации предшествует координация молекулы мономера у атома титана и внедрение его в состав комплекса за счет разрыва связи $Ti-Cl$. При этом мономер выступает с роли донора р-электронов, а

переходный металл благодаря наличию вакантных d-орбиталей является акцептором. За счет координации с донором образуется р-комплекс, возникновение которого приводит к ослаблению связи Ti–Cl в комплексе, и облегчается внедрение мономера с образованием нового шестичленного комплекса с последующей его перестройкой в четырехчленный комплекс» [2]. При этом полимеризация может быть представлена как на рис. 1.

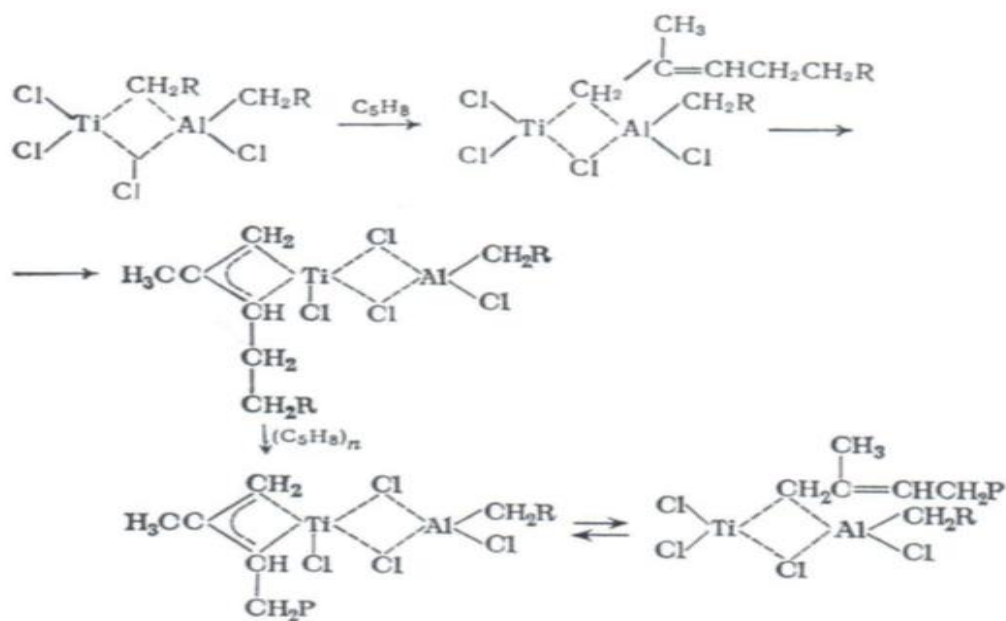


Рисунок 1 – Процесс полимеризации изопрена

«После разделения зарядов одна из связей в комплексе разрушается и в структуру каталитического комплекса входит молекула мономера с образованием нового, шестичленного, цикла в комплексе катализатора с последующей его перестройкой снова в четырехчленный цикл.

В регенерированном четырехчленном цикле содержится один из атомов углерода молекулы мономера, соединенный с атомами титана и алюминия, а исходная изобутильная группа удаляется из цикла вместе с другим атомом углерода диенового мономера» [3].

«Следующая молекула мономера вступает в реакцию аналогичным образом, и происходит постепенное вытеснение образующейся полимерной

молекулы из структуры комплексного катализатора. При этом заместитель при атоме углерода в молекуле мономера сохраняет строго определенное пространственное расположение относительно плоскости цепи, т.е. «стереорегулярность» [3].

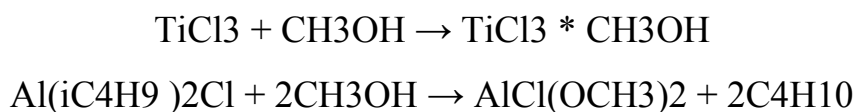
1.2.2 Дезактивация каталитического комплекса

После проведения процесса полимеризации до заданной конверсии изопрена осуществляется дезактивация каталитического комплекса. «Назначение этой технологической стадии заключается в обрыве реакции полимеризации и превращении компонентов катализатора в соединения, которые не вызывают при дальнейшей обработке полимеризата вторичных процессов (деструкции и структурирования), приводящих к снижению качества изопренового каучука.

Процесс дезактивации катализатора проводят введением специальных реагентов, имеющих в своем составе реакционноспособные кислород- или азотсодержащие группы (метанол, органические кислоты, фенолы, амины) в основном двумя способами:

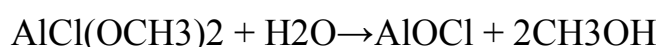
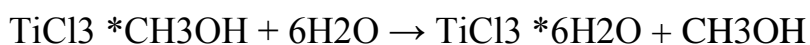
1. Разрушение каталитического комплекса, не переводя переходной металл (Ti3) в неактивную форму с последующей отмывкой полимеризата.
2. Дезактивация катализатора за счет его перевода в неактивную форму.

Первый способ основан на химическом взаимодействии метанола (метилового спирта) с компонентами каталитического комплекса. Химическая реакция в этом случае проходит в соответствии с уравнением реакции» [3]:



«При отмывке полимера водой от продуктов разрушения

каталитического комплекса полученные алкоголяты гидролизуются» [3]:



«При втором способе происходит комплексообразование соединений Ti^{3+} с антиоксидантами аминного типа, применяемыми в производстве каучука СКИ-3, с дальнейшим восстановлением титана до TiCl в присутствии HCl . При последующей отмывке полимеризата соединения Cl вымываются водой» [3].

«Смешение полимеризата с дезактиватором (стоппером) осуществляется при интенсивном смешении. Для обеспечения полной конверсии активных компонентов катализатора стоппер подается в значительном избытке по сравнению со стехиометрическим количеством» [3].

1.2.3 Стабилизация полимера

Синтетические «каучуки под влиянием различных факторов подвергаются старению – необратимым изменениям, сопровождающимся полной или частичной потерей ими основных свойств. Старение полимеров может быть вызвано различными причинами и сопровождается изменениями как микро-, так и макроструктуры полимера» [3]. Поэтому одной из основных технологических стадий получения полимеров является их стабилизация путем введения специальных добавок. «Стабилизация каучуков должна обеспечить сохранение их свойств на стадии получения, при длительном складском хранении и транспортировке» [3]. Сложность этого процесса заключается в том, что синтетические каучуки имеют низкую температуру стеклования, что обуславливает более высокую скорость диффузии кислорода и процессов окисления.

Процесс окисления протекает по цепному механизму, инициируется кислородом и перекисными радикалами. Этот процесс сопровождается не

только появлением в полимерной цепи кислородсодержащих заместителей, но и разрывом цепи, что обуславливает уменьшение молекулярной массы исходного полимера. Последнее обстоятельство является основным фактором, вызывающим изменение свойств полимера в процессе старения [3].

«Применяют два типа ингибиторов цепных радикальных процессов окисления, которые могут осуществлять свои функции по двум различным механизмам:

- подавляющие окисление или тормозящие его, в результате взаимодействия со свободными радикалами ответственными за развитие кинетической цепи процесса (линейный обрыв);
- реагирующие с гидроперекисями без образования свободных радикалов, ответственных за развитие цепного разветвленного процесса (разрушитель гидроперекисей)» [3].

«Наиболее распространенными ингибиторами первого типа являются вторичные амины, производные *n*-фенилендиамина, гидроксиамины, пространственно затрудненные моно-, бис-, трис-, тетракисфенолы. Ко второму типу ингибиторов относятся эфиры фосфористой кислоты, производные тиодипропионовой кислоты, некоторые тиопроизводные, производные дитиокарбаматов» [3].

«В настоящее время в производстве светлого каучука марки СКИ-3С используется нетемнеющий антиоксидант фенольного типа – Агидол-1 (4-метил-2,6-дитретичный бутилфенол)» [3].

Одним из перспективных направлений устранения указанных недостатков является «применение смесей стабилизаторов, способных проявлять эффект синергизма.

Наиболее эффективные синергические эффекты в процессе стабилизации светлых марок полиизопрена достигаются при использовании смесей пространственно затрудненных фенолов и фосфорорганических соединений. При этом фенолы выступают в роли акцептора пероксидных

радикалов, а фосфорорганическое соединение как разрушитель гидропероксидов» [3]. Действие фосфита заключается во взаимодействии с гидроперекисями, образующимися в процессе аутоокисления полимера. Фосфит реагирует с гидроперекисями, образуя нерадикальные продукты, в результате чего подавляется деструкция.

Рабочие растворы антиоксидантов в производственных условиях готовят с учётом растворимости продуктов в растворителях и их смесях при пониженных температурах окружающей среды.

С учётом того, что ряд стабилизаторов аминного типа могут применяться как в качестве стабилизаторов полиизопрена, так и в качестве дезактиватора каталитического комплекса, их ввод осуществляют в «живой» полимеризат после стадии полимеризации, что позволяет совместить операции дезактивации каталитического комплекса и введения стабилизатора в каучук.

При выпуске каучука светлых марок антиоксидант вводят в полимеризат в виде спирто-толуольного раствора.

1.2.4 Водная отмывка полимеризата

«Отмывка полимеризата проводится с целью удаления продуктов дезактивации каталитического комплекса, наличие которых в каучуке оказывает большое влияние на процессы старения каучука. При некачественной отмывке понижается термостойкость каучука, что приводит к неустойчивой работе сушильных машин и повышенному образованию пластиката» [3].

На стадии водной отмывки из полимеризата удаляются водорастворимые продукты разрушения катализатора.

Основным признаком, указывающим на плохую отмывку полимеризата является повышенная (более 3 ед.) разница в значениях рН циркуляционной воды в отделении дегазации и воды с отжимных машин установок выделения.

1.2.5 Дегазация полимеризата, выделение и сушка каучука

«Выделение полимера из дезактивированного и стабилизированного полимеризата осуществляется отгонкой растворителя и не прореагировавшего мономера острым водяным паром. Для освобождения полимера от растворителей (толуола и изопентана) и незаполимеризовавшегося изопрена полимеризат после усреднения направляют на водную дегазацию. Вначале полимеризат подают в эжекторный смеситель, где происходит его смешение с циркуляционной водой и образование эмульсии. Эмульсия полимеризата далее поступает в крошкообразователь, куда подают острый пар с давлением 1,0 МПа.

С целью регулирования образования крошки каучука на стадии дегазации в циркуляционную воду, подаваемую в дегазатор вводится антиагломератор – стеарат кальция. Недостаточная дозировка стеарата кальция может привести к забивке дегазаторов вследствие слипания крошки полимера» [3].

Необходимое количество антиагломератора рассчитывают так, чтобы содержание стеариновой кислоты в каучуке составляло 0,6–1,4 % масс [3].

Время пребывания и температура в дегазаторе должны быть минимальными и достаточными для удаления остатков изопрена, изопентана и олигомеров.

Оптимальный размер крошки каучука – 10÷15 мм [3]. Чем мельче крошка, тем эффективнее процесс дегазации, т.е. происходит более полное удаление углеводов из полимера в систему конденсации. На стадии сушки мелкая крошка плохо забирается из концентратора скребковым механизмом, мелкой крошкой забиваются щели загрузочной воронки отжимной машины, ухудшается слив воды и наблюдается забивка течи отжимной машины.

Крупная крошка плохо дегазируется, транспортируется, забивая насосы и трубопроводы, может иметь внутри гранул кислую среду. Это может негативно отразиться на процессе сушки ввиду склонности такой

крошки к слипанию.

На размер крошки влияют:

- количество пара, подаваемого в крошкообразователь дегазатора;
- сухой остаток полимеризата;
- рН циркуляционной воды.

Для обеспечения стабильности режима сушки каучука на линиях выделения необходимо обеспечить равномерность подачи крошки из систем дегазации. При этом обеспечивается устойчивый температурный режим сушильных машин и уменьшается количество пластика [3].

Сушка каучука проводится на многоходовых сушилках после дегазации и отделения крошки от воды.

Процесс сушки на многоходовых конвейерных сушилках осуществляется при температуре около 100 °С [3]. Основная часть воды из крошки удаляется на отжимном прессе, после чего каучук пропускают через червячный пресс при повышенных давлениях и температурах. Время прохождения каучука в зоне высоких температур при этом способе сушки минимально. После сушки крошка каучука поступает на брикетирующие прессы и линию автоматической упаковки.

Основными параметрами технологического режима на стадиях сушки каучука являются:

- температура в головке сушильной машины.

Для каждого вида каучука характерны свои когезионные силы, поэтому для каждого полимера требуется различная внутренняя энергия, разная температура разогрева, чтобы вызвать эффективное испарение влаги, содержащейся в каучуке. Для сушки полиизопрена рекомендуется выдерживать температуру перед фильерой плитой сушильной машины на уровне 208÷215 °С. При низкой температуре возможен проскок «сырого» каучука и его комкование, при более высокой температуре может образовываться пластикат повысится температура крошки на стадии её формовки. Важно отметить, что повышенная дозировка антиагломератора

увеличивает температуру на головке сушильной машины, что может привести к образованию пластиката.

1.3 Описание устройства и принцип действия полимеризатора

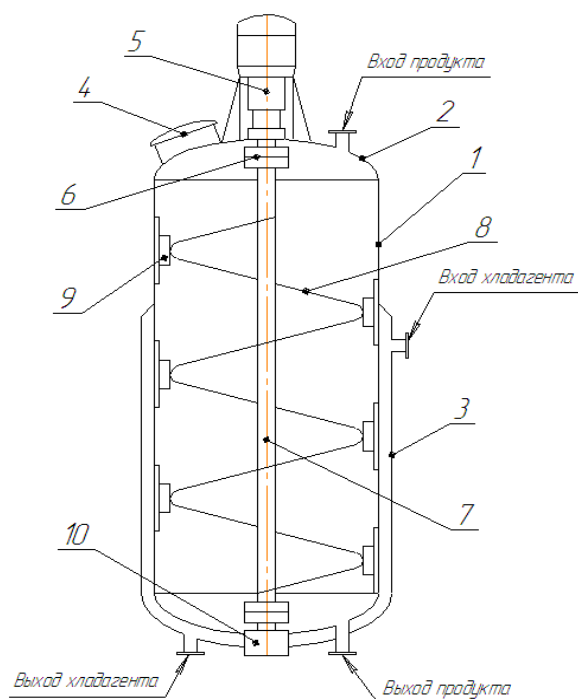
«Полимеризацию изопрена в изопентане осуществляют непрерывным методом в параллельно работающих батареях, состоящих из 3–4 последовательно соединенных полимеризаторов» [3].

«Аппаратурное оформление полимеризации в растворе более сложно и дорого по сравнению с эмульсионными полимеризаторами» [3].

«Отличительной особенностью процессов получения стереорегулярных каучуков (СКД, СКИ) полимеризацией в растворе является высокая вязкость реакционной среды, особенно к концу процесса, что вызывает большие затруднения при перемешивании рабочей массы и отводе от нее тепла.

Как показала практика и специальные исследования, мешалки обычного типа (рамные, пропеллерные, турбинные, лопастные) оказываются неэффективными, так как в этом случае на стенке аппарата остается достаточно большой слой жидкости (раствора каучука), не перемешиваемый мешалкой, который создает основное сопротивление теплоотдаче.

В настоящее время применяются полимеризаторы со скребковыми мешалками, объемом 16 и 20 м³. Полимеризатор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с охлаждающей рубашкой. Внутри аппарата на вертикальном валу закреплена мешалка, снабженная 6 скребками» [3].



1- корпус; 2 - крышка; 3 - рубашка охлаждения; 4 - люк; 5 - редуктор с электродвигателем; 6 - муфта; 7- вал; 8 – мешалка; 9 - скребок; 10 - опора вала

Рисунок 2 – Устройство полимеризатора

На производстве СКИ «полимеризация изопрена в изопентане производится в последовательно соединенных полимеризаторах (батареях) в присутствии каталитического комплекса. Полимеризационная батарея состоит из 5-ти полимеризаторов. Одновременно в работе может находиться от 2-х до 4-х аппаратов» [3].

«Полимеризат из одного аппарата в другой перетекает за счёт давления, создаваемого насосами, подающими шихту и каталитический комплекс» [3].

«Основными показателями технологического режима процесса полимеризации являются температура, дозировка катализатора, время пребывания реакционной массы в полимеризаторах» [3].

«Процесс полимеризации осуществляется при температуре в первом полимеризаторе до 60 °С и интенсивном перемешивании, для чего каждый полимеризатор снабжен мешалкой» [3].

«Повышение температуры, увеличение дозировки катализатора и времени пребывания вызывает снижение молекулярной массы полиизопрена. Предпочтительным является такой режим полимеризации, когда реакционная масса находится в системе минимальное время при дозировке катализатора, обеспечивающей заданную степень конверсии изопрена, оптимальную молекулярную массу» [3].

Температура в зоне реакции в начальный период полимеризации изопрена «является основным фактором, с помощью которого регулируется средняя молекулярная масса полимера, пластичность и вязкость по Муни.

Процесс полимеризации протекает с выделением тепла (около 250 ккал на кг вступившего в реакцию изопрена). Температура полимеризации поддерживается предварительным охлаждением шихты и дозировкой каталитического комплекса.

Часть тепла отводится циркулирующим через рубашки полимеризаторов рассолом (раствор хлористого кальция в воде)» [3].

«Регулирование пластозластичных свойств полимера в заданных пределах производится изменением подачи каталитического комплекса, что отражается изменением температурного режима в первом полимеризаторе.

Степень превращения изопрена в полимер увеличивается по мере продвижения полимеризата по батарее, что видно по увеличению токовой нагрузки на электродвигатели мешалок в полимеризаторах» [3].

1.4 Факторы, влияющие на процесс полимеризации изопрена

Синтетический «изопреновый каучук марки СКИ-3 является продуктом стереоспецифической полимеризации изопрена в растворе в присутствии комплексных катализаторов типа Циглера – Натта» [13].

По строению СКИ-3 аналогичен натуральному каучуку (НК).

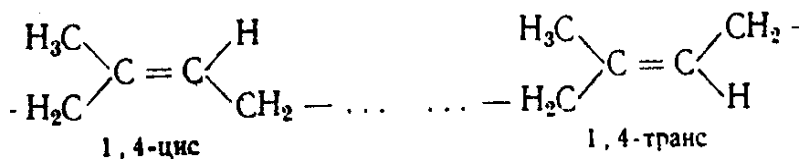


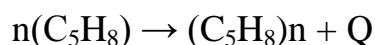
Рисунок3- Строение изопренового каучука

«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» [7], [21]. 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.

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» [14].

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

Реакция полимеризации изопрена экзотермична. Ее можно представить общим уравнением» [14]:



«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» [14]. Температуры кипения растворителей, применяемых при получении СКИ-3 приведены в таблице 4.

Таблица 1 – 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 соединений0,0003;
- ацетиленистых соединений.....0,0002;
- азотистых соединений.....0,0002;
- циклопентадиена0,0002;

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 $Al(C_2H_5)_3$, триизобутилалюминия $Al(изо-C_4H_9)_3$] и соединений некоторых металлов ($TiCl_4$ и др.).

Катализатор получают взаимодействием $TiCl_4$ и $Al(и-C_4H_9)_3$, 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.

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)» [4] – [7].

Выводы к разделу 1

Высокомолекулярный полиизопрен получают в растворе изопентана в присутствии модифицированной каталитической системы на основе триизобутилалюминия и четыреххлористого титана, поэтому в разделе 1 рассмотрены физико-химические основы получения СКИ; описан полимеризатор и принцип его действия. Представлены факторы, которые непосредственно влияют на процесс полимеризации изопрена.

2 Технологическая часть

2.1 Характеристика сырья и готовой продукции

Изопрен «должен соответствовать нормам и требованиям ТУ 2411-005-48158319-2010, указанным в таблице 2» [15].

Таблица 2 – Характеристика изопрена по маркам в соответствии с техническими условиями

Наименование показателя	Норма	
	Высший сорт	Первый сорт
Внешний вид	Прозрачная жидкость	
Содержание нерастворимой влаги	Отс.	Отс.
Массовая доля изопрена, %, не менее	99,0	99,0
Массовая доля суммы бутенов и пентенов, %, не более	1,0	1,0
Массовая доля метилаля, %, не более	0,0008	0,001
Массовая доля метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), %, не более	0,0001	-
Массовая доля циклопентадиена (ЦПД), %, не более	0,0001	0,0001
Массовая доля α -ацетиленовых углеводородов, %, не более	0,0002	0,0003
Массовая доля карбонильных соединений, %, не более	0,0003	0,002
Массовая доля сернистых соединений, %, не более	0,0002	0,0003
Массовая доля ингибитора пара-трет-бутилпирокатехина, %, не менее:	0,005	0,005
Массовая доля перекисных соединений (на активный кислород), %, не более	0,0005	0,0005

«СКИ-3 выпускается двух групп, которые должны соответствовать следующим нормам согласно ГОСТ 15145 – 73» [16] (таблица 3).

Таблица 3 – 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

Продолжение таблицы 3

Характеристики	Группы	
	I	II
Содержание антиоксидантов, %		
Неозона Д	0,4-0,8	0,4-0,8
Дифенил-п-фенилендиамин	0,2-0,5	0,2-0,5
Потери массы при 105 °С, %, не более	0,6	0,6
Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/см ² (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
Железа	0,006	0,006
Титана	0,08	0,08
Содержание стеариновой кислоты, %	0,5-1,5	0,5-1,5

Показатели некоторых свойств СКИ-3 приведены в таблице 4.

Таблица 4 – 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 ³	0,91 – 0,92
температура, °С	
стеклования	70
кристаллизации	25

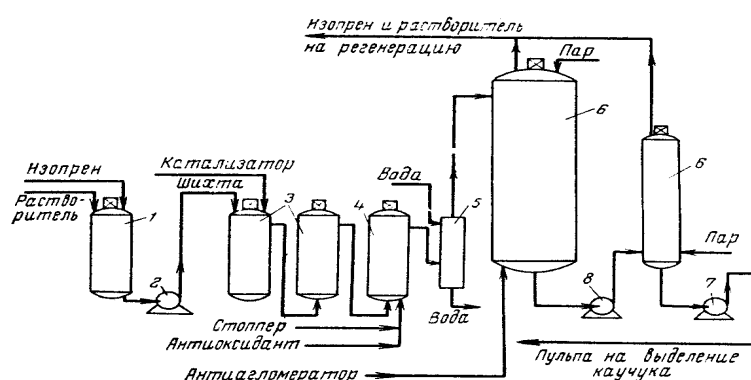
2.2 Технологическая схема полимеризации изопрена

«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» [19].

Принципиальная схема полимеризации изопрена при получении СКИ-3 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°C во избежание образования заметного количества полимера.



1 – смеситель для приготовления раствора изопрена («шихты»); 2, 7, 8 – насосы; 3 – полимеризаторы; 4 – смеситель; 5 – промывная колонна; 6 – дегазаторы

Рисунок 4 – Принципиальная схема полимеризации изопрена

«Раствор изопрена, называемый «шихтой», центробежным насосом 2, непрерывно под давлением около 5 кгс/см^2 ($0,5 \text{ МПа}$) направляется в батарею полимеризаторов 3, состоящую из нескольких (четырёх – шести) последовательно включенных полимеризаторов емкостью 16 м^3 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» [19].

«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» [20], [21].

«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.

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.

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» [22].

Полимеризаторы рассчитаны на давление до 5 кгс/см^2 ($0,5 \text{ МПа}$) и вязкость обрабатываемого материала 100000 сП ($10 \text{ Па}\cdot\text{с}$)» [19].

«Охлаждение полимеризата производится рассолом через рубашку. В процессе полимеризации на стенках полимеризаторов осаждается 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 не соприкасающиеся – из углеродистой» [8].

«Диаметр полимеризатора $2,2 \text{ м}$, общая высота $6,0 \text{ м}$, объем 16 м^3 , частота вращения мешалки 30 об/мин. » [8].

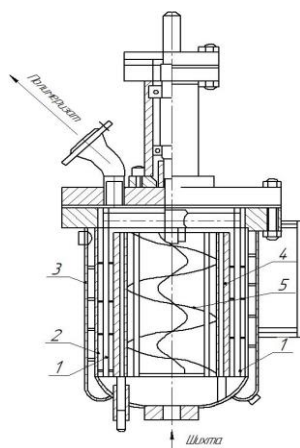
2.3 Выбор направления модернизации процессов получения и полимеризации изопрена

На стадии полимеризации изопрена предлагается заменить реактор-полимеризатор на более совершенную конструкцию.

«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^3 . Он рассчитан на работу с растворами вязкостью до 500000 сП ($50 \text{ Па}\cdot\text{с}$). Применение таких полимеризаторов позволяет повысить содержание полимера с $8 - 9$ до $18 - 20\%$ ».

Общий вид этого полимеризатора приведен [24], [25] на рисунке 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 перекладке и вращаются вместе с ней от привода. Полимеризат выходит через штуцер в верхнем днище» [24].



1 – кронштейны; 2 – обечайка, 3 - рубашка для охлаждения, 4 - всасывающая труба
5 – винт

Рисунок 5 – Реактор - полимеризатор

Применение такого реактора позволит улучшить как массо- и теплообмен, что позволит увеличить производительность установки и сократить энергозатраты.

Выводы к разделу 2

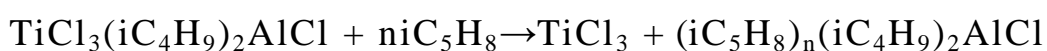
В технологической части представленной работы описываются характеристики сырья и готовой продукции, нормы и требования, которым должен отвечать требованиям ТУ. Описана принципиальная схема полимеризации изопрена исходя из основных характеристик сырья.

3 Расчетная часть

3.1 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» [5]:



Данные по молярным массам входящих в реакцию компонентов приведены в таблице 5.

Таблица 5 - 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:

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

Мольный расход каталитического комплекса:

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

Массовый расход изопрен-изопентановой смеси с учетом степени

полимеризации:

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

Массовый расход изопрен-изопентановой смеси с учетом степени превращения:

$$m_{(iC_5H_8)} = (m_1 \cdot (1 - \eta)) + m_1 \quad (1)$$

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

Мольный расход изопрен-изопентановой смеси:

$$n_{(iC_5H_8)} = m_{(iC_5H_8)} / n \cdot M_{(iC_5H_8)} \quad (2)$$

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

Общее количество реагентов:

$$m_{\text{ВХ}} = m_{(TiCl_3)(iC_4H_9)_2AlCl} + m_{(iC_5H_8)} \quad (3)$$

$$m_{\text{ВХ}} = 57,15 + 56069,75 = 56145,3 \text{ кг/час}$$

$$n_{\text{ВХ}} = n_{(TiCl_3)(iC_4H_9)_2AlCl} + n_{(iC_5H_8)} \quad (4)$$

$$n_{\text{ВХ}} = 0,168 + 0,1715 = 0,3395 \text{ кмоль/час}$$

Выход реагентов

Мольный расход полимера:

$$n_{(iC_5H_8)n(iC_4H_9)_2AlCl} = m_{(iC_5H_8)n(iC_4H_9)_2AlCl} / M_{(iC_5H_8)n(iC_4H_9)_2AlCl} \quad (5)$$

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

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

$$m_2 = m_{(iC_5H_8)} - m_1 \quad (6)$$

$$m_2 = 56069,75 - 55170,34 = 1099,41 \text{ кг/час}$$

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

$$n_2 = m_2 / M_{(iC_5H_8)} \quad (7)$$

$$n_2 = 1099,41 / 68,119 = 16,139 \text{ кмоль/час}$$

Массовый расход треххлористого титана:

$$m_{(TiCl_3)} = m_{(iC_5H_8)n(iC_4H_9)_2AlCl} + M_{(TiCl_3)} / M_{(iC_5H_8)n(iC_4H_9)_2AlCl} \quad (8)$$

$$m_{(TiCl_3)} = 56780 \cdot 154,259 / 3217150 = 25,934 \text{ кг/час}$$

Мольный расход треххлористого титана:

$$n_{(TiCl_3)} = m_{(TiCl_3)} / M_{(TiCl_3)} \quad (9)$$

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

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:

$$X_{(TiCl_3)(iC_4H_9)_2AlCl} = m_{(TiCl_3)(iC_4H_9)_2AlCl} \cdot 100 / m_{\text{ВХ}} \quad (10)$$

$$X_{(TiCl_3)(iC_4H_9)_2AlCl} = 55,59 \cdot 100 / 56145,3 = 0,10 \%$$

Количество изопрен-изопентановой смеси:

$$X_{(iC_5H_8)} = m_{(iC_5H_8)} \cdot 100 / m_{BX} \quad (11)$$

$$X_{(iC_5H_8)} = 56069,75 \cdot 100 / 56145,3 = 99,90 \%$$

Процентное содержание продуктов % (вес.)

Количество треххлористого титана:

$$X_{(TiCl_3)} = m_{(TiCl_3)} \cdot 100 / m_{ВЫХ} \quad (12)$$

$$X_{(TiCl_3)} = 25,934 \cdot 100 / 56145,34 = 0,046 \%$$

Количество не вступившей в реакцию изопрен-изопентановой смеси:

$$x_2 = m_2 \cdot 100 / m_{ВЫХ} \quad (13)$$

$$x_2 = 1099,41 \cdot 100 / 56145,34 = 1,959 \%$$

Количество полимера:

$$X_{(iC_5H_8)_n(iC_4H_9)_2AlCl} = m_{(iC_5H_8)_n(iC_4H_9)_2AlCl} \cdot 100 / m_{ВЫХ} \quad (14)$$

$$X_{(iC_5H_8)_n(iC_4H_9)_2AlCl} = 56780 \cdot 100 / 56145,34 = 97,995 \%$$

Сводные данные сведены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6 - Приход реагентов

Наименование веществ	Формула вещества	Мольная масса, г/моль	Состав, % (вес.)	Поток, кг/ч
Каталитический комплекс	$TiCl_3(iC_4H_9)_2AlCl$	330	0,10	55,59
Изопрен-изопентановая смесь	iC_5H_8	68,119	99,90	56069,75
Суммарный расход ($Q_{ВХ}$)			100	56145,341

Таблица 7 - Расход продуктов

Наименование веществ	Формула вещества	Мольная масса, г/моль	Состав, % (вес.)	Поток, кг/ч
Изопрен-изопентановая смесь	iC_5H_8	68,119	1,959	1099,41
Треххлористый титан	$TiCl_3$	154,259	0,046	25,934
Полимер	$(iC_5H_8)_n(iC_4H_9)_2AlCl$	3217150	97,995	56780
Суммарный расход ($Q_{вых}$)			100	56145,344

Расчет отклонения в материальном балансе полимеризации:

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

3.2 Расчет теплового баланса полимеризации

«Количество теплоты рассчитываем по формуле:

$$Q = c \cdot m \cdot T, \quad (15)$$

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: $T_1 = 258,15$ К

Температура входа изопрен-изопентановой смеси: $T_2 = 233,15$ К

Удельная теплоемкость каталитического комплекса» [5]:

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

«Удельная теплоемкость изопрен-изопентановой смеси» [5]:

$$C_{p2} = 2,197 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К} \quad (16)$$

Количество теплоты поступающей с каталитическим комплексом:

$$Q_1 = C_{p1} \cdot m_{(iC_5H_8)_n(iC_4H_9)_2AlCl} \cdot T_1 \quad (17)$$

$$Q_1 = 2,4816 \cdot 55,59 \cdot 258,15 = 35615,8 \text{ кДж/час}$$

Количество теплоты поступающей с изопрен-изопентановой смесью:

$$Q_2 = C_{p2} \cdot m_{(iC_5H_8)} \cdot T_2 \quad (18)$$

$$Q_2 = 2,197 \cdot 56069,75 \cdot 233,15 = 28733911,54 \text{ кДж/час}$$

«Реакция - экзотермическая, т.е. протекает с выделением теплоты» [5]:

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

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:

$$m_{iC_5H_{14}} = (m_{(iC_5H_8)} - m_2) \cdot 0,14 \quad (19)$$

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

Количество тепла выделяющегося в процессе реакции:

$$Q_P = \Delta Q_P \cdot m_{iC_5H_{14}} \quad (20)$$

$$Q_P = 1050 \cdot 7695,847 = 8080639,97 \text{ кДж/час}$$

Общее количество тепла, поступающего с реагентами:

$$Q_{вх} = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

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

«Количество теплоты, уходящее с продуктами реакции

Температура входа продуктов реакции:

$$T_3 = 318,15 \text{ К}$$

Удельная теплоемкость треххлористого титана» [5]:

$$C_{P3} = 0,942 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К} \quad (21)$$

Удельная теплоемкость полимера [2]:

$$C_{P4} = 2,021 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$$

«Удельная теплоемкость изопрен-изопентановой смеси» [5]:

$$C_{P5} = 2,3439 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К} \quad (22)$$

Количество теплоты, уходящее с треххлористым титаном:

$$Q_3 = C_{P3} \cdot m_{\text{TiCl}_3} \cdot T_3 \quad (23)$$

$$Q_3 = 0,942 \cdot 25,934 \cdot 318,15 = 7772,351 \text{ кДж/час}$$

Количество теплоты, уходящее с полимером:

$$Q_4 = C_{P3} \cdot m_{(\text{iC}_5\text{H}_8)_n(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}} \cdot T_3 \quad (24)$$

$$Q_4 = 2,021 \cdot 56780 \cdot 318,15 = 35363963,3 \text{ кДж/час}$$

«Количество теплоты, уходящее с изопрен-изопентановой смесью» [5]:

$$Q_5 = C_{P5} \cdot m_2 \cdot T_3 \quad (25)$$

$$Q_5 = 2,3439 \cdot 1099,41 \cdot 318,15 = 819742,99 \text{ кДж/час}$$

Общее количество теплоты, уходящее с реагентами:

$$Q_{\text{ВЫХ}} = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_{\text{П}} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{ВЫХ}} &= 7772,351 + 35363963,3 + 819742,99 = \\ &= 361911478,641 \text{ кДж/час} \end{aligned}$$

Потери теплоты в окружающую среду составляют

$$Q_{\text{П}} = Q_{\text{ВХ}} - Q_{\text{ВЫХ}} \quad (27)$$

$$Q_{\Pi} = 36851967,31 - 36191559,641 = 660407,696 \text{ кДж/час}$$

Ниже даны сводные таблицы 8 и 9 полученных в результате расчета данных [23].

Таблица 8 - Приход тепла с реагентами и в результате реакции

Наименование веществ	Формула вещества	Температура, К	уд. тепл. кДж/кг·К	Поток, кг/ч	Количество теплоты, кДж
Каталитический комплекс	$\text{TiCl}_3(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$	258,15	2,4816	55,59	35615,8
Изопрен-изопентановая смесь	iC_5H_8	233,15	2,197	56069,75	28733911,54
Теплота реакции					8080639,97
Сумма					36851967,31

Таблица 9 – Расход тепла с продуктами

Наименование веществ	Формула вещества	Температура, К	уд. тепл. кДж/кг·К	Поток, кг/ч	Количество теплоты, кДж
Изопренизопентановая смесь	АН·	318,15	2,3439	1099,41	819742,99
Треххлористый титан	TiCl_3	318,15	0,942	25,934	7772,351

Продолжение таблицы 9

Наименование веществ	Формула вещества	Температура, К	уд. тепл. кДж/кг·К	Поток, кг/ч	Количество теплоты, кДж
Полимер	$(iC_5H_8)_n(iC_4H_9)_2$ AlCl	318,15	2,021	56780	35363963,3
Потери					660407,696
Сумма					36851967,31

3.3 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 приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Данные для проведения расчета

Параметр	Значение
q_v	1,35 м ³ /час
t_p	82°C
C_{a0}	11700 мол/м ³
K_0	$3,13 \cdot 10^9$
E	60146 Дж/мол
μ_0	$0,6 \cdot 10^{-3}$ Па·с

Продолжение таблицы 10

Параметр	Значение
β	$4 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$
q_t	$3,25 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/мол}$
ρ	1575 кг/м^3
C_p	$875 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$
λ	$0,68 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$
t_n	20°C
t_{wh}	10°C
t_{wk}	15°C
β_w	$0,0057 \text{ К}^{-1}$
C_w	$4190 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$
δC	$0,012 \text{ м}$
r_C	$0,0046 \text{ м}^2 \text{ К/Вт}$
δp	$0,038 \text{ м}$
λ_c	$46,2 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$
a_2	$0,36$
b_2	$0,67$

Найдем конечную концентрацию реагирующего компонента

$$C_{ak} = c_{a0} (1 - X_A) \quad (28)$$

где c_a - начальная концентрация основного реагирующего компонента, мол/м^3 ; X_A - степень превращения в реакторе;

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

Определим константу скорости реакции:

$$k_p = k_o \exp\{-E/[R \cdot (273 + t_p)]\} \quad (29)$$

где

k_o - предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для константы скорости реакции;

E - энергия активации в уравнении Аррениуса, Дж/мол ;

R - универсальная газовая постоянная, $\text{Дж/мол} \cdot \text{К}$;

t_p - средняя температура реакционной массы в реакторе, C ;

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

Определим время пребывания в промышленном реакторе:

$$\tau = \frac{c_{a_0} - c_{a_k}}{k_p \cdot c_{a_k}} \quad (30)$$

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

Найдем объем реактора:

$$V = q_v \cdot \tau \quad (31)$$

где q_v - расход реакционной массы, $\text{м}^3/\text{час}$;

$$V = 1,35 \cdot 4 = 5,4 \text{ м}^3$$

Определим тепловую химической реакции:

$$q = q_t \cdot q_v \cdot (c_{a_0} - c_{a_c}) \quad (32)$$

где q_t - тепловой эффект реакции, Дж/мол ;

c_{a_c} - конечная концентрация реагирующего компонента в реактор, мол/м^3

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

6. Расход хладагента воды определяется из теплового баланса:

$$G_w = \frac{1,03[q + q_v \cdot \rho \cdot c_p \cdot (t_H - t_P)]}{[c_w \cdot (t_{wk} - t_{wh})]} \quad (33)$$

где 1,03 - коэффициент, учитывающий потери тепла через теплоизоляцию;

ρ - плотность реакционной массы при рабочей температуре, кг/м^3 ;

c_p - теплоемкость реакционной массы, $\text{Дж/кг} \cdot \text{К}$;

t_n - 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;

$$G_w = \frac{1,03 * [5 * 10^8 + 1,35 * 1575 * 875 * (20 - 82)]}{[4190 * (15 - 10)]} = 0,18 * 10^5 \text{ кг/час}$$

Диаметр корпуса реактора вытеснения:

$$D_a = \sqrt[3]{\frac{4 * V}{\pi}} \quad (34)$$

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:

$$\mu = 0,6 \mu_0 * \exp(-\beta * t_p) \quad (35)$$

где μ_0 - вязкость реакционной массы при 0°С, Па·с;

β – температурный коэффициент вязкости реакционной массы, К⁻¹

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

Безразмерные критерии для реакционной массы:

Рейнольдс:

$$\text{Re} = \rho * n_m * D_{\delta}^2 / \mu \quad (36)$$

где D_{δ} - диаметр установки барботёров, м;

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

Прантдль:

$$Pr = c_p * \mu / \lambda \quad (37)$$

где λ - теплопроводность реакционной массы, Вт/м·К;

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

10. Объемный расход хладагента:

$$q_w = G_w / (3600 * \rho_w) \quad (38)$$

где G_w - расход хладагента воды, кг/час; ρ_w - плотность хладагента (воды) при его средней температуре, кг/м³;

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

Площадь сечения рубашки реактора для хладагента:

$$S_p = \left(\frac{\pi}{4}\right) * [(D_a + \delta_c + \delta_p)^2 - (D_a + \delta_c)^2] \quad (39)$$

где D_a - диаметр корпуса реактора вытеснения, м;

δ_c - толщина стальной стенки реактора вытеснения, м;

δ_p - ширина потока хладагента в рубашке, м;

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

11. Скорость хладагента в рубашке:

12.

$$V_x = q_w / S_p \quad (40)$$

где q_w - объемный расход хладагента, м³/с;

S_p - площадь сечения рубашки реактора для хладагента, м²;

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

Безразмерные критерии для хладагента:

Рейнольдс:

$$Re = V_x \cdot d_p \cdot \rho_w / \mu_w \quad (41)$$

где V_x - скорость хладагента в рубашке, м/с;

ρ_w - плотность хладагента (воды) при его средней температуре, кг/м³;

μ_w - вязкость хладагента (воды) при 0° С, Па·с;

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

Прандтль:

$$Pr_x = c_w \cdot \mu_w / \lambda_w \quad (42)$$

где λ_w - теплопроводность хладагента (воды), Вт/м·К;

$$Pr_x = 4190 \cdot 0,001 / 0,68 = 4,63$$

«Средняя движущая сила процесса теплопередачи от реакционной массы к хладагенту» [5]:

$$\Delta t_{cp} = (t_{wk} - t_{wh}) / \ln[(t_p - t_{wh}) / (t_p - t_{wk})] \quad (43)$$

где t_{wk} - конечная температура хладагента (воды) на входе, °С;

t_{wh} - начальная температура хладагента (воды) на входе, °С;

t_p - температура реакционной массы в реакторе, °С;

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

Средняя температура хладагента:

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

Критерий Нуссельта для реакционной массы в реакторе:

$$Nu = a_2 \cdot Re^{b_2} \cdot Pr^{0,33} (Pr/Pr_{cm})^{0,14} \cdot (D_\delta/D_a) \quad (44)$$

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

$$Nu = a_2 \cdot Re^{b_2} \cdot Pr^{0,33} \cdot \exp[\beta \cdot (\chi - t_p)] \cdot (D_6 / D_a) \quad (45)$$

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; β - температурный коэффициент вязкости реакционной массы, K^{-1} ;

χ - температура стенки со стороны реакционной массы, $^{\circ}C$;

D_6 - диаметр установки барботеров, м;

D_a - диаметр реактора вытеснения, м;

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

Коэффициент теплопередачи от реакционной массы к стенке

$$\alpha = Nu \cdot \lambda / D_6 \quad (46)$$

где λ - теплопроводность реакционной массы, Вт/м·К;

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

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

$$q_p = \alpha(t_p - x) \quad (47)$$

где x - температура стенки со стороны реакционной массы, $^{\circ}C$;

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

Температура стенки со стороны хладагента:

$$t_x = t_p - q_p \cdot (r_c + \delta_c / \lambda_c) \quad (48)$$

где δ_c - толщина стальной стенки реактора вытеснения, м;

λ_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 $Re_x < 5 \cdot 10^5$,

$$Nu_x = 0,66 * Re_x^{0,5} * Pr_x^{0,33} * \left(\frac{Pr_x}{Pr_{cmx}} \right)^{0,25} \quad (49)$$

если $Re_x > 5 \cdot 10^5$,

$$Nu_x = 0,037 * Re_x^{0,8} * Pr_x^{0,43} * \left(\frac{Pr_x}{Pr_{cmx}} \right)^{0,25} \quad (50)$$

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 $Re_x < 5 \cdot 10^5$,

$$Nu_x = 0,66 * Re_x^{0,5} * Pr_x^{0,33} * (\exp[\beta_w * (t_x - t_{wc})])^{0,25} \quad (51)$$

если $Re_x > 5 \cdot 10^5$,

$$Nu_x = 0,037 * Re_x^{0,8} * Pr_x^{0,43} * (\exp[\beta_w * (t_x - t_{wc})])^{0,25} \quad (52)$$

где Re_x - критерий Рейнольдса для хладагента;

Pr_x - критерий Прандтля для хладагента;

β_w - температурный коэффициент вязкости хладагента (воды), К^{-1} ;

t_{wc} - средняя температура хладагента, $^{\circ}\text{C}$;

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

Коэффициент теплоотдачи от стенки к хладагенту:

$$\alpha = \frac{Nu_x \lambda_w}{\delta_p} \quad (53)$$

где λ_w - теплопроводность хладагента, Вт/м·К;

δ_p ширина потока хладагента, м;

$$\alpha_x = \frac{56,67 \cdot 0,68}{0,038} = 1014 \text{ Вт} / \text{м}^2 \cdot \text{К} \quad (54)$$

Удельная тепловая мощность от стенки к хладагенту:

$$q_x = \alpha_x \cdot (t_x - t_{wc}) \quad (55)$$

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

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

Из уравнения теплового баланса определяется полная тепловая мощность реактора

$$q_{ip} = \frac{G_w \cdot c_w \cdot (t_{wk} - t_{wh})}{3600} \quad (56)$$

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;

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

и находится необходимая поверхность рубашки:

$$f_p = \frac{q_p}{q_c} \quad (57)$$

где q_c - среднее арифметическое удельных тепловых мощностей от реакционной массы к стенке от стенки к хладагенту, Вт/м² ;

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

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

Критерий Эйлера (критерий мощности) находим

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

Мощность, расходуемая на перемешивание:

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

Выводы к разделу 3

В представленном разделе произведен расчет материального баланса полимеризации. Составлено суммарное уравнение процесса полимеризации. Также произведен расчет теплового баланса полимеризации.

4. Аналитический контроль производства

«Концентрации реагентов и примеси, содержащиеся в реакционной массе, оказывают существенное влияние на величину средней молекулярной массы, расхода катализатора и выход полимера. В основном используют хроматографический метод анализа. Данный метод позволяет не только устанавливать концентрации реагентов в анализируемой пробе, но и определять ряд примесей в реакционной массе. В таблице 11 сведены основные данные о контроле качества СКИ» [21].

Таблица 11 – Аналитический контроль производства полимеризации изопрена

Наименование стадий процесса, анализируемый продукт	Контролируемые показатели	Методы контроля	Норма	Частота контроля	Кто контролирует
Приготовление изопентан-изопреновой шихты 1. Изопрен ректификат	Массовая доля карбонильных соединений	Фотоколориметрический	не более 0,0003 %	1 раз в сутки	ЛКП (И,СКИ)
2. Возвратная изопентан-изопреновая фракция	углеводородный состав	хроматографический	не регламентируется	2 раза в сутки	ЛКП (И,СКИ)
	Активность (время полимеризации изопрена)	метод пробной полимеризации	не более 20 мин	по требованию	ЛКП (ТИБА)
	массовая доля влаги	вымораживанием	не более 0,001 %	не реже 4-х раз в смену	аппаратчик установки
3. Осушенная изопентан-изопреновая шихта	массовая доля: - влаги	вымораживанием	не более 0,0005 %	не реже 4-х раз в смену	аппаратчик установки

Продолжение таблицы 11

Наименование стадий процесса, анализируемый продукт	Контролируемые показатели	Методы контроля	Норма	Частота контроля	Кто контролирует
	- изопрена	хроматографический	15÷19 %	2 раза в сутки	ЛКП (И, СКИ) ЛКП (ТИБА)
	- изоамиленов	хроматографический	не регламентируется	2 раза в сутки	
	- изопентана	хроматографический	не регламентируется	2 раза в сутки	
	- карбонильных соединений	фотоколориметрический	не более 0,0003 %	1 раз в сутки	
	- ацетиленовых соединений	титриметрический	не более 0,0002 %	1 раз в сутки	
	- циклопентадиена	хроматографический	не более 0,0001 %	1 раз в сутки	
	Активность (время полимеризации изопрена до конверсии 50 % при дозировке катализатора 0,6 %)	метод пробной полимеризации	не более 20 мин	по требованию	
4. Раствор ТИБА в толуоле	массовая доля ТИБА	титриметрический	1÷2 %	по приему	ЛКП (ТИБА)
5. Полимеризация изопрена. Дезактивация каталитического комплекса, заправка полимеризата антиоксидантами, отмывка полимеризата	массовая доля: - влаги	вымораживанием, МИ-183-16-ЦЗЛ	не более 0,0005 %	не менее 1-ого раза в смену	аппаратчик установки
6. Изопентан-изопреновая шихта	- карбонильных соединений	фотоколориметрический, МИ-452-14-ЦЗЛ	не более 0,0003 %	*	ЛКП (И, СКИ)
	- ацетиленовых соединений	титриметрический,	не более 0,0002 %	*	

Продолжение таблицы 11

Наименование стадий процесса, анализируемый продукт	Контролируемые показатели	Методы контроля	Норма	Частота контроля	Кто контролирует
		МИ-390-14-ЦЗЛ			
	- ЦПД	хроматографический, № 377	не более 0,0001 %	*	
7. Полимеризат	Массовая доля сухого остатка	гравиметрический	10÷14 % масс	3 раза в сутки	ЛКП (И, СКИ)
	вязкость по Муни	вискозиметрический,	согласно требованиям ГОСТ 14925-79	не менее 3-х раз в смену	аппаратчик установки
	для СКИ-3 массовая доля: - С-789 или Дусантокс L	фотоколориметрический	0,15÷0,40 %	2 раза в сутки	ЛКП (И, СКИ)
	- Новантокс 8ПФДА		0,20÷0,40 %		
	для СКИ-3С. массовая доля: - Агидол-1		0,15÷0,40 %		
	- золы: для СКИ-3	гравиметрический	не более 0,6 %	*	
	- золы: для СКИ-3С		не более 0,5 %		
8. Крошка каучука	вязкость по Муни	вискозиметрический	согласно требованиям ГОСТ 14925-79 или ТУ 2294-037-48158319-2010	не менее 2-х раз в смену	аппаратчик установки

Вывод к разделу 4

В представленном разделе описан метод, с помощью которого происходит аналитический контроль производства.

5. Безопасность и экологичность производства

5.1. Основные опасные факторы производства

«Основные опасные факторы в производственном процессе обусловлены свойствами применяемых веществ, которые указаны в таблице 12, особенностями технологического процесса и его аппаратного оформления» [17].

Таблица 12 - Характеристика пожароопасных и токсичных свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства»

Наименование сырья	Класс опасности	Агрегатное состояние при нормальных условиях	Возможно ли воспламенение или взрыв при воздействии		Пределы воспламенения			
			воды	кислорода	Концентрационные (% об)		Температурные, °С	
					нижний	верхний	нижний	верхний
1. Изопрен	4	жидкость	нет	да	1,7	11,5	(-)49	(-)17
2. Изопентан	4	жидкость	нет	да	1,35	8,0	(-)60	(-)30
3. Дусантокс L	-	вязкая жидкость	нет	-	-	-	-	-
4. Концентрат толуольный	3	жидкость	-	-	1,3	6,7	-	-
5. Фракция пропановая	4	сжиженный газ	нет	да	2,2	9,5	-	-
6. Толуол	3	жидкость	нет	-	1,3	6,7	-	-
7. Суспензия каталитического комплекса	2	жидкость	да	да	-	-	-	-
8. Натр едкий технический	2	жидкость	нет	нет	-	-	-	-

Продолжение таблицы 12

Наименование сырья	Класс опасности	Агрегатное состояние при нормальных условиях	Возможно ли воспламенение или взрыв при воздействии		Пределы воспламенения			
			воды	кислорода	Концентрационные (% об)		Температурные, °С	
					нижний	верхний	нижний	Верхний
8. Калия гидрат окиси технической	2	жидкость или чешуйки	нет	нет	-	-	-	-
11. Присадка антиокислительная (агидол-1)	4	порошок кристаллический белого цвета	нет	-	-	-	108 паров	-
12. Антиоксидант «Агидол-2»	4	порошок белого цвета	нет	-	-	-	-	-
14. Новантокс 8 ПФДА	3	жидкость	нет	-	-	-	-	-
18. Триизобутилалюминий (ТИБА)	2	жидкость	-	да	1,53	8,7	-	-
21. Эверфос 168 GF, Иргафос 168	-	твердое	нет	-	-	-	-	-

5.2. Выбросы в атмосферу и сточные воды

«Характеристика выбросов в атмосферу представлена в таблице 13» [17].

Таблица 13 – Выбросы в атмосферу

Наименование источника выброса, отделение, аппарат, диаметр и высота выброса	Суммарный объем отходящих газов, нм ³ /час	Периодичность	Характеристика выброса			
			Температура, °С	Состав выброса	ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе, мг/м ³	Допустимое количество нормируемых компонентов вредных веществ выбрасываемых в атмосферу, г/с
1. Отделение приготовления стабилизатора в метанол-толуольной шихте: ВС - 1 ВС - 2 ВС - 3 ВС - 4, 4а	21000	постоянно	25	толуол	0,6	0,009270
	20000	постоянно	25	метанол	1,0	0,002000
	20000	постоянно	25	толуол	0,6	0,008840
	320	периодически	25	метанол	1,0	0,013344
				толуол	0,6	0,008840
				метанол	1,0	0,013344
				толуол	0,6	0,001415
				метанол	1,0	0,002136
2. Насосное отделение: ВС-1 h = 25 м; d = 0,8 м ВС-2 h = 25 м; d = 0,8 м ВС-5 h = 20 м; d = 0,8 м ВС-6, 6а h = 25 м; d = 0,4 м	32800	постоянно	25	изопентан	100	0,102123
				изопрен	0,5	0,026783
				амилены	1,5	0,019131
				толуол	0,6	0,007652
	32800	постоянно	25	изопентан	100	0,155052
				изопрен	0,5	0,026783
				амилены	1,5	0,020500
				толуол	0,6	0,007652
	33200	постоянно	25	изопентан	100	0,103356
				изопрен	0,5	0,027107
				амилены	1,5	0,028029
				толуол	0,6	0,007745
10530	постоянно	25	изопентан	100	0,061016	
			изопрен	0,5	0,008600	
			амилены	1,5	0,008600	
			толуол	0,6	0,002457	
3. Наружная установка h = 20 м Потери через неплотности	не устанавливается	постоянно	окружающая среда	изопентан	100	0,039931
				изопрен	0,5	0,005727
				амилены	1,5	0,006069
				толуол	0,6	0,078009

Продолжение таблицы 13

Наименование источника выброса, отделение, аппарат, диаметр и высота выброса	Суммарный объем отходящих газов, м ³ /час	Периодичность	Характеристика выброса			
			Температура, °С	Состав выброса	ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе, мг/м ³	Допустимое количество нормируемых компонентов вредных веществ выбрасываемых в атмосферу, г/с
4. Маслозатвор 77а h = 20 м; d = 0,05 м Воздушка	6	постоянно	18	толуол	0,6	0,220746
5. Маслозатвор 104в h = 20 м; d = 0,05 м Воздушка	5	постоянно	около 18	толуол метанол	0,6 1,0	0,064025 0,075573
6. Маслозатвор 106б h = 20 м; d = 0,05 м Воздушка	5	постоянно	18	толуол	0,6	0,025319
7. Маслозатвор 165б h = 20 м; d = 0,05 м Воздушка	1	постоянно	18	толуол	0,6	0,037112
8. Конденсатор 226 h = 14 м; d = 0,15 м Воздушка	1526	постоянно	10	изопентан изопрен амилены	100 05 1,5	0,093662 0,010473 0,005385

Вывод к разделу 5

В представленном разделе описывается влияние производства получения высокомолекулярного изопрена на экологию и безопасность окружающей среды.

Заключение

В данной работе проанализирован процесс полимеризации изопрена в ООО «Тольяттикаучук».

В основной части работы был рассмотрен химизм полимеризации изопрена в растворе с применением каталитической системы $Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$ и $TiCl_4$. Рассмотрено влияние концентрации изопрена и содержание микропримесей на активность процесса полимеризации.

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

В технологической части была представлена характеристика сырья и готовой продукции. Разработана принципиальная технологическая схема полимеризации изопрена, описаны стадии производства изопренового каучука. Осуществлен поиск путей снижения энергетических затрат в процессах, протекающих при полимеризации изопрена.

Предложена замена реактора на установке полимеризации изопрена с увеличением рабочего объема для повышения его производительности по выходу полимера. Также для осуществления поставленной цели рассчитаны технологические параметры и геометрические размеры реактора идеального смешения для экзотермической реакции. Произведены расчет материального баланса на повышенную производительность реактора-полимеризатора и расчет теплового баланса в новых условиях. Рассчитана требуемая поверхность рубашки охлаждения и мощность привода мешалки. Также описан аналитический контроль производства. Хроматографический метод анализа позволяет устанавливать концентрации реагентов в анализируемых пробах и определять ряд примесей в реакционной смеси. Представлена таблица с основными данными о контроле качества СКИ.

Список используемой литературы

1. Технологический регламент ИП-5-16-16, ООО «Тольяттикаучук», Характеристика производимой продукции.
2. Технологический регламент ИП-5-16-16, ООО «Тольяттикаучук», Описание технологического процесса полимеризации изопрена.
3. Пособие процесса производства синтетического изопренового каучука, ООО «Сибур Тольятти», М.А. Саяпина, Н.И. Пиминова, 2018 г.,
4. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена, Ленинград, «Химия», 1973. – 296 с.
5. Моисеев, В. В. Синтетические каучуки и материалы для их производства. Каталог-справочник/В. В. Моисеев, Ю. В. Перина. -М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. -36 с
6. Башкатов Т. В., Жигалин Я. Л. Технология синтетических каучуков : Учебник для техникумов. – Л. : Химия, 1987. – 360 с.
7. Кирпичников П. А., Береснев В. В., Попова Л. М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука : учебное пособие для вузов. – Л. : Химия, 1986. – 224 с.
8. Biesenberger J.A., ebastianD.H. S. Principles of polymerization engineering. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1983. 745 p.
9. Mingaleev V.Z., Zakharov V.P., Monakov Yu.B., Rus. J. App. Chem., 80, 7, 1130-1134 (2007).
10. Большой справочник резинщика. Часть 1. Каучуки и ингредиенты/. -М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2011. - 744 с.
11. Mittal V., Miniemulsion Polymerization Technology. Salem, Massachusetts, US: Scrivener Publishing LLC., 2010. 311с.
12. Каучук и резина. Наука и технология. Монография. Пер. с англ.: Научное издание/. -Долгопрудный: Интеллект: 2011. -768 с.

13. Chang C.C., Halasa A.F., Miller J.W. The reaction engineering of the anionic polymerization of isoprene//J. Appl. Polym. Sci.-2003.-V. 47, N. 9.-pp. 1589-1599.
14. 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.
15. Огородников С. К. Справочник нефтехимика. В двух томах. Т. 1 / Под ред. С. К. Огородникова. –Л. : Химия, 1978. –496 с.
16. Постоянный технологический регламент производства диметилдиоксана из изобутилена и формальдегида ТР-И-6-40-11.
17. Постоянный технологический регламент производства изопрена термическим разложением ДМД и ВПП ТР-И-8-22-14.
18. Постоянный технологический регламент производства изопрена-ректификата ТР-И-9-26-12.
19. Tu J., Yeoh G.H., Liu C.. Computational Fluid Dynamics: A Practical Approach. Butterworth-Heinemann, 2007. 393 p.
20. Елфимов, В.В. Оптимальные режимы полимеризации изопрена в массе//Каучук и Резина. 2016. № 2. С. 54-57.
21. Монаков, Ю.Б. Толстиков, А.Г. Каталитическая полимеризация 1,3 диенов. М.: Наука, 1991.
22. 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.
23. РФ Патент 2128636С1.Способ получения изопрена. Оpubл.10.04.1999.
24. Курлянд, С. К. Морозостойкость эластомеров/С. К. Курлянд, М. Ф. Бухина -М.: Химия, 1999. -176 с.
25. Пиотровский, К. Б. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов/К. Б. Пиотровский, З. Н. Тарасова. -М.: Химия, 1998. -54 с.

26. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии.
Ч.1,2. / Ю. П. Дытнерский. –М. : Химия, 1995. –730 с.

Приложение А
Патентный поиск

Таблица А.1 – Патентный поиск

Номер патент	Название патента	Автор (ы)	Правообладатель	Сущность изобретения
RU 2 563 844 С1	Способ полимеризации изопрена в массе в малообъемных ячейках	Елфимов В.В. Елфимов П.В. Аветисян А.Р. Дидиченко А.П. Попов С.В. Долинская Э.Р. Юленец Ю.П. Васильев В.А. Бубнова С.В.	Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева»	Изобретение относится к производству изопрена. Описан способ полимеризации изопрена в массе в малообъемных ячейках. «Способ включает введение каталитической системы, действующей в присутствии изопрена. В качестве каталитической системы используют систему на основе по меньшей мере одного мономера, являющегося сопряженным диеном, одной соли одного или нескольких редкоземельных металлов органической фосфорной кислоты, одного алкилирующего агента формулы AlR_3 или $NaIR_2$ и одного донора галогена, представляющего собой галогенид алкилалюминия». На конвейерную ленту, в которой выполнены ячейки, имеющие форму полусферы, накладывают полиэтиленовую пленку толщиной 1-10 мкм. Затем конвейерную ленту вместе с пленкой подвергают нагреву до температуры 80-120°C. Полиэтиленовая пленка приобретает свойство текучести и в точности повторяет форму ячейки конвейерной ленты. Производят охлаждение конвейерной ленты вместе с прилегающей полиэтиленовой пленкой при помощи обдува холодным инертным газом.

Продолжение Приложения А

Продолжение таблицы А.1

Номер патент	Название патента	Автор (ы)	Правообладатель	Сущность изобретения
				<p>Смешивают каталитическую систему и мономер в смесителе при температуре от -80 до -50 С° в соотношении от 1/40000 до 1/200000 моль/моль. После чего производят расфасовку готовой смеси мономера и каталитической системы при помощи дозатора в полимеризационные ячейки объемом от 0,01 до 1 дм³ без последующего перемешивания смеси. Полимеризацию производят в массе мономера в каждой отдельной ячейке при повышенном давлении 1-10 атм и температуре от -50 до +100°С в течение 90-5 минут. Запечатывают ячейки полиэтиленовой пленки с микроперфорацией. Осуществляют процесс вакуумирования ячеек для отгонки оставшегося незаполимеризовавшегося мономера в течение 10-600 с. Подают модифицирующий агент. В каждую ячейку подают антиоксидант. Производят снятие готовых ячеек с полимером с конвейера и разделение ячеек с полимером на барабане с рифленной поверхностью для образования отдельных гранул. Выгружают гранулы для дальнейшей упаковки. Технический результат - получение продукта высокого качества и высокой технологичности, упрощение технологического процесса получения продукта, снижение</p>

Продолжение Приложения А

Продолжение таблицы А.1

Номер патент	Название патента	Автор (ы)	Правообладатель	Сущность изобретения
				<p>энергоемкости и металлоемкости оборудования, повышение экологической чистоты производства и улучшение условий труда.</p>
<p>RU (11) 2 304 151 (13) C2</p>	<p>Синтетические полиизопрены и способ их получения</p>	<p>Лобри Филипп</p>	<p>Сосьете Де Текноложи Мишлен Мишлен Решерш э Текник С.А.</p>	<p>«Изобретение касается синтетических полиизопренов, имеющих повышенное содержание звеньев цис-1,4, и способа их получения. Синтетический полиизопрен, имеющий содержание звеньев цис-1,4, измеряемое методом ядерного магнитного резонанса углерода 13 и методом количественного анализа с использованием инфракрасного излучения, выше 99,0%, получают способом, включающим введение каталитической системы, действующей в присутствии изопрена. В качестве каталитической системы используют систему на основе, по меньшей мере, одного мономера, являющегося сопряженным диеном, одной соли одного или нескольких редкоземельных металлов органической фосфорной кислоты, одного алкилирующего агента формулы AlR_3 или $HalR_2$ и одного донора галогена, представляющего собой галогенид алкилалюминия. Указанная соль каталитической системы находится в виде суспензии в, по меньшей мере, одном инертном насыщенном углеводородном растворителе алифатического или алициклического типа, а»</p>

Продолжение Приложения А

Продолжение таблицы А.1

Номер патент	Название патента	Автор (ы)	Правообладатель	Сущность изобретения
				<p>«молярное отношение алкилирующий агент/соль редкоземельного металла составляет от 1 до 5. Осуществляют реакцию полимеризации изопрена при температуре ниже или равной 5°C в инертном углеводородном растворителе полимеризации или в массе. Технический результат состоит в том, что способ позволяет полимеризовать изопрен с достаточной активностью при температурах, которые ниже или равны 5°C, и получать при указанных низких температурах полиизопрены, в которых содержание звеньев цис-1,4, измеряемое одновременно с помощью ядерного магнитного резонанса углерода-13 и методом количественного анализа с использованием инфракрасного излучения, строго выше 99,0%».</p>
<p>RU (11) 2 281 296 (13) С2</p>	<p>Способ получения полиизопрена с повышенным содержанием последовательностей цис-1,4</p>	<p>Лобри Филипп</p>	<p>Сосьете Де Текноложии Мишлен Мишлен Решерш э Текник С.А.</p>	<p>«Изобретение касается способа получения полиизопрена, обладающего повышенным содержанием последовательностей цис-1,4, из обогащенной изопреном фракции С5парофазного крекинга нефти. Способ состоит во взаимодействии обогащенной изопреном фракции С5парофазного крекинга нефти в присутствии каталитической системы. Используют фракцию С5, обогащенную изопреном в такой степени, что массовая доля изопрена в этой обогащенной фракции лежит в»</p>

Продолжение Приложения А

Продолжение таблицы А.1

Номер патент	Название патента	Автор (ы)	Правообладатель	Сущность изобретения
				<p>«пределах от 30 до 95%, и каталитическую систему на основе, по меньшей мере: одного сопряженного диенового мономера, соли одного или нескольких редкоземельных металлов с фосфорорганической кислотой, алкилирующего агента, представляющего собой алкилалюминий, отвечающий формуле AlR_3 или $HAIR_2$, и донора галогена, представляющего собой галогенид алкилалюминия. Названная соль находится в суспензии в, по меньшей мере, одном инертном углеводородном растворителе, представляющем насыщенный углеводород алифатического или алициклического ряда, входящий в названную каталитическую систему, причем мольное отношение алкилирующего агента к соли редкоземельного металла в пределах от 1 до 5. Технический результат состоит в селективной полимеризации изопрена с высокой каталитической активностью, в результате чего получают полиизопрен с повышенным содержанием последовательностей цис-1,4 из фракции C_5 парафазного крекинга нефти, малообогатенной изопреном».</p>

Продолжение Приложения А

Продолжение таблицы А.1

Номер патент	Название патента	Автор (ы)	Правообладатель	Сущность изобретения
RU2668977C1	Способ получения каталитического комплекса и цис-1,4-полиизопрен, полученный с использованием этого каталитического комплекса	Насыров И.Ш. Жаворонков Д.А. Фаизова В.Ю. Шурупов О.К. Васильев В.А. Левковская Е.И.	Открытое акционерное общество «Синтез-Каучук» г. Стерлитамак	Изобретение относится к области получения синтетического каучука и может быть использовано в нефтехимической промышленности. Описан способ получения каталитического комплекса, используемого в процессе полимеризации изопрена, включающий взаимодействие смеси толуольных растворов триизобутилалюминия и диизобутилалюминийгидрида (А), пиперилена (В) с хлоридом лантаноида (С), прибавлением хлорида лантаноида (С) к предварительно охлажденной до $-(15\div 5)^{\circ}\text{C}$ смеси алюмоорганических соединений с пипериленом (А+В), выдерживанием реакционной смеси при температуре $10\div 50^{\circ}\text{C}$ не менее 10 ч, причем в качестве хлорида лантаноида используют хлорид гадолиния, в мольном соотношении А:В:С, равном $(15\div 25):(2\div 3):1$. Цис-1,4-полиизопрен с пониженным содержанием 3,4-цис-звеньев получают с применением каталитического комплекса, полученного указанным способом. Технический результат - получение цис-1,4-полиизопрена с пониженным содержанием 3,4-звеньев, повышенной прочностью сырых резиновых смесей, повышенной прочностью вулканизатов.