

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 Оптимизация технологического процесса синтеза бутилкаучука в ООО«Тольяттикаучук»

Обучающийся

В.И. Доронин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент. П.П. Капустин

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

Тольятти 2022

## Аннотация

Выпускная квалификационная работа (ВКР) изложена на 46 страницах, включает 17 рисунков, 10 таблиц, 34 источника литературы, из них 6 на английском языке.

Цель работы: оптимизировать процесс синтеза бутилкаучука в ООО«Тольяттикаучук».

Исследуемый объект: полимеризатор Л-52 синтеза бутилкаучука.

В теоретической части были рассмотрены производство бутилкаучука, характеристики сырья и продуктов, физико-химические основы процесса полимеризации, механизм полимеризации и катализаторы процесса полимеризации, также произведен патентный поиск.

Для оптимизации процесса синтеза бутилкаучука было предложено внедрение смесителя с каналом диффузор-конфузорно типа.

В технологической части были рассмотрены стадии производства бутилкаучука и описаны принципиальные схемы. Также был рассмотрен аналитический контроль производства.

В расчетной части был составлен материальный, тепловой и энергетические балансы синтеза бутилкаучука, также был рассчитан предложенный смеситель (Приложение А) и его гидравлические потери.

## **Abstract**

The final qualifying work (WRC) consists of 46 pages, 17 figures, 10 tables, 34 literature sources, 6 of them in English.

The purpose of the work: to optimize the process of synthesis of butyl rubber in LLC «Tolyattikauchuk».

The object under study: polymerizer L-52 synthesis of butyl rubber.

In the theoretical part, the production of butyl rubber, the characteristics of raw materials and products, the physico-chemical foundations of the polymerization process, the polymerization mechanism and catalysts of the polymerization process were considered, and a patent search was also carried out.

To optimize the synthesis process of butyl rubber, it was proposed to introduce a mixer with a diffuser-confusor type channel.

In the technological part, the stages of butyl rubber production were considered and schematic diagrams were described. Analytical control of production.

In the calculation part, the material, thermal and energy balances of butyl rubber synthesis were compiled, the proposed mixer and its hydraulic losses were also calculated.

## Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть.....	6
1.1 Производство бутилкаучука .....	6
1.2 Характеристика сырья и продуктов .....	7
1.3 Физико-химические основы процесса полимеризации.....	11
1.3.1 Механизм полимеризации.....	11
1.3.2 Катализаторы процесса полимеризации .....	13
2 Технологическая часть .....	17
2.1 Подготовка углеводородной фракции и сырья.....	17
2.2 Сополимеризация изобутилена с изопреном .....	19
2.3 Процесс дегазации бутилкаучука .....	21
2.4 Процесс сушки и упаковки бутилкаучука .....	22
2.5 Аналитический контроль производства .....	24
3 Расчётная часть.....	26
3.1 Материальный баланс.....	26
3.2 Тепловой и энергетический баланс.....	30
3.3 Конструктивный расчет смесителя .....	35
3.3.1 Расчет гидравлических потерь .....	38
Заключение .....	42
Список используемой литературы и используемых источников.....	43
Приложение А Схема смесителя типа «диффузор-конфузор».....	46

## Введение

На сегодняшний день, большую роль в производстве резинотехнических изделий и автомобильных камер имеет производство бутилкаучука. Он образуется при проведении катионной сополимеризации в растворе смеси изобутилена с небольшим содержанием изопрена (1-5 % мас.) [1]-[3].

Впервые бутилкаучук был синтезирован в 1937 году в США двумя учёными Р.М. Томасом и Дж. Спарксом. Промышленное производство за рубежом было запущено уже через 4 года.

«На предприятии ООО «Тольяттикаучук» осуществляется производство бутилкаучука, получаемого сополимеризацией изобутилена с изопреном в присутствии хлористого этилена и изопентана с применением водной дегазации для удаления растворителя и незаполимеризовавшихся мономеров» [15].

В 2022 году на предприятии была достигнута мощность производства в 75000 т/год [3].

Полимеризатор Л-25, который используется в процессе синтеза бутилкаучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук» имеет возможность для модернизации. Модернизировать данный аппарат можно с помощью изменения типа ввода шихты. Это необходимо, так как, в рабочих условиях проведения полимеризации при оптимальных температурах, давлении и концентраций сырья не всегда удается добиться достаточной степени однородности полей всех характеристик.

Для решения данной проблемы возможно использование малообъёмных предреакторов, которые устанавливаются перед основными аппаратами. Также их применяют, когда присутствует несколько параллельно работающих полимеризаторов.

В качестве модернизации было предложено использование смесителя с каналом «диффузор-конфузорного» типа для обеспечения интенсивного смешения различных компонентов реакционной смеси.

## 1 Теоретическая часть

### 1.1 Производство бутилкаучука

«Производство бутилкаучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук» заключается в сополимеризации изобутилена с изопреном, который берется в небольших количествах, в присутствии катализатора – хлорида алюминия, находящийся в среде метилхлорида или протонированного комплекса этилалюминиясексвилхлорида в присутствии изопентана и этилхлорида» [1], [3]. Данная реакция протекает по схеме, которая показана на рисунке 1.

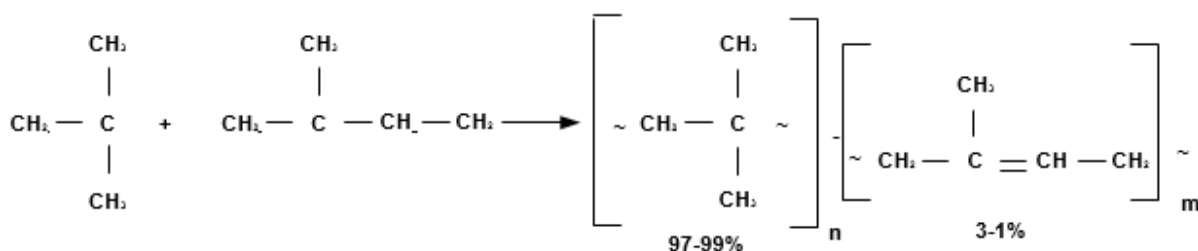


Рисунок 1 – Реакция сополимеризации изобутилена и изопрена

Для иницирования катионной сополимеризации необходимо, чтобы карбокатион имел большую электронную плотность. Для этого используют электродонорные заместители в мономерах, что позволяет увеличивать селективность присоединения к растущей цепи [1], [4].

Макроструктура бутилкаучука не позволяет осуществлять циклизацию молекулы, за счет нахождения звенья в положении транс 1-4. Для того, чтобы получить звенья изопрена на концах макромолекул, необходимо проводить сополимеризацию с использованием хлорида алюминия и хлористого метилена в качестве катализатора [4].

В российском производстве существуют следующие марки каучуков: БК-1040Т, Марка БК-1675Т(Н), Марка БК-2045Т(Н). Последние две цифры в аббревиатуре обозначают вязкость по Муни, которая характерна для каучуков

и резиновые смени. Первые две цифры показывают насколько данная марка каучука ненасыщена (десятые доли мольных процентов).

Наименее ненасыщенная марка БК-1040Т используется в большей степени для производства резиновых изделий. БК-1675Т(Н) чаще всего используется в шинной промышленности, а БК-2045Т(Н) в медицине.

Также имеются маркировки зарубежных каучуков, показаны таблице 1. Буквы Т, S, N, H, NS в маркировке показывают наличие, в первых двух случаях, и отсутствие, в остальных, окрашивающего антиоксиданта.

Таблица 1 – Зарубежные марки бутилкаучука [1]

Наименование	Полисар-бутил (Канада)	Бюкар-бутил (США)	Вязкость по Муни	Ненасыщенность, моль %
1	2	3	4	5
БК-0845Т	10	100S	45	0,8
БК-0845Н	-	100NS	45	0,8
БК-2045Т	40	600S	45	2,0
БК-2545Н	402	-	45	2,5
БК-1675Н	301	500NS	75	1,6

## 1.2 Характеристика сырья и продуктов

В качестве исходного сырья для получения бутилкаучука является шихта, в которой содержатся изопрен, изобутилен, изопентан и хлористый этил, а в качестве катализатора используются протонированный комплекс этилалюминийсесквилхлорида (ПК ЭАСХ).

Изопрен (2-метилбутадиен-1,3) представляет собой бесцветную жидкость, имеющая характерный запах. Практически не растворим в воде, а в органических соединениях, например, в этиловом спирте, растворим хорошо. Имеет следующую эмпирическую формулу –  $i-C_5H_8$  и структурную формулу, показанную на рисунке 2.

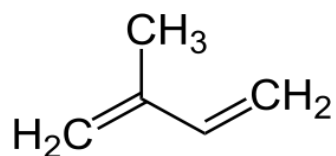


Рисунок 2 - Структурная формула изопрена

Изопрен имеет следующие физико-химические характеристики:

- молекулярная масса – 68,12 г/моль;
- температура кипения – 34°C;
- температура плавления – 145,95°C;
- температура вспышки – 54°C;
- температура самовоспламенения – 220°C;
- критическая температура – 483,3К;
- растворимость в воде при 20°C – 0,38 г/л.

Изобутилен (2-метилпропен) представляет собой бесцветный газ, обладающий повышенной взрывоопасностью. Плохо растворим в воде, хороши растворим в неполярных жидкостях. Имеет следующую эмпирическую формулу –  $i-C_4H_8$  [17] и структурную формулу, показанную на рисунке 3.

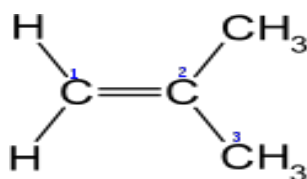


Рисунок 3 - Структурная формула изобутилена

Изобутилен имеет следующие физико-химические характеристики:

- «молекулярная масса – 56,11 г/моль;
- температура плавления – 140°C;
- температура кипения – 7°C;
- температура вспышки – 54°C;



- температура самовоспламенения – 395°C» [12];
- «давление газа при 25°C – 550 мм рт.ст.» [12].

Изобутилен, также содержит в себе влагу, не более 0,002 [3], [6].

Изопентан (2-метилбутан) представляет собой также, как и изопрен, бесцветную жидкость, имеющая характерный запах. Обладает комнатной температурой воспламенения, что делает её чрезвычайно летучей. Имеет следующую эмпирическую формулу  $i - C_5H_{12}$ . Изопентан обладает следующими физико-химическими характеристиками:

- «молекулярная масса – 72,15 г/моль;
- температура плавления -160°C;
- температура кипения - 28°C;
- температура вспышки - 51°C;
- температура самовоспламенения - 420°C;
- давление пара при 20°C - 76,992 кПа» [12].

Хлористый этил (хлорэтан) [12] представляет собой бесцветную жидкость, имеющая слабо выраженный запах и повышенную огнеопасность. Трудно растворим в воде, в органических растворителях – хорошо. Имеет следующую эмпирическую формулу  $C_2H_5Cl$ . Требование к составу хлорэтана в шихте: хлорэтан, не менее 99,3 % масс, винилхлорид, не более 0,001 % масс, вода, не более 0,003 % масс [3]. Хлорэтан обладает следующими физико-химическими характеристиками:

- «молекулярная масса – 64,51 г/моль;
- температура плавления - 138,7°C;
- температура кипения – 12,27°C;
- температура вспышки - минус 43°C;
- температура самовоспламенения - 500°C;
- растворимость в воде при 20°C - 0,574 г/100мл;
- давление пара при 20°C – 134,6 кПа» [13].

Протонированный комплекс этилалюминийсесквилхлорид представляет собой смесь двух соединений более активного диэтилалюминийхлорида

(ДЭАХ) и менее активного этилалюминийдихлорида (ЭАДХ).

«Молекулярная масса – 247,51 г/моль.

Температура плавления -  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Температура кипения -  $204^{\circ}\text{C}$ .

Температура вспышки -  $20^{\circ}\text{C}$ » [13].

Существуют 2 типа каучука: БК-1675М и БК-1675Н [3].

Каучук марки БК-1675М имеет следующие показатели:

- «вязкость по Муни = 35-47 ед.;
- массовая доля летучих веществ, не более 0,4 %;
- условная прочность при растяжении, не менее 13 МПа;
- условное напряжение при 300 % удлинении, не менее 6 МПа;
- непередельность = 1,4-1,8 % мол.;
- массовая доля золы, не более 0,3 %;
- массовая доля железа, не более 0,01 %;
- массовая доля стеарата кальция, не более 1,2 %;
- рН раствора полимера, 6,5-7,5» [13].

У каучука БК-1675Н показатели:

- «Вязкость по Муни = 46-56 ед.;
- массовая доля летучих веществ, не более 0,3 %;
- условная прочность при растяжении, не менее 13 МПа;
- условное напряжение при 300 % удлинении, не менее 6 МПа;
- непередельность = 1,4-1,8 % мол.;
- массовая доля золы, не более 0,3 %;
- массовая доля железа, не более 0,01 %;
- массовая доля стеарата кальция, не более 1,2 %;
- рН раствора полимера, 6,5-7,5» [3].

### 1.3 Физико-химические основы процесса полимеризации

#### 1.3.1 Механизм полимеризации

Реакции полимеризации с получением бутилкаучука относятся к катионному типу, который характеризуется образованием активных центров с положительным зарядом.

Рассмотрим каждую из стадий механизма катионной полимеризации бутилкаучука

- Инициирование цепи:

Для начала реакции полимеризации необходимо образовать активные центры полимеризации путем инициирования. Это возможно при взаимодействии комплексов АЦК-1 и АЦК-2 [22]. Для получения этих комплексов необходимо взаимодействие протонированных комплексов ПК ДЭДХАО и ПК ЭАДХ с исходным мономером. Также возможно образование комплекса АЦК-3 при взаимодействии хлористого этила и ЭАДХ. Данные реакции показаны на рисунке 4.

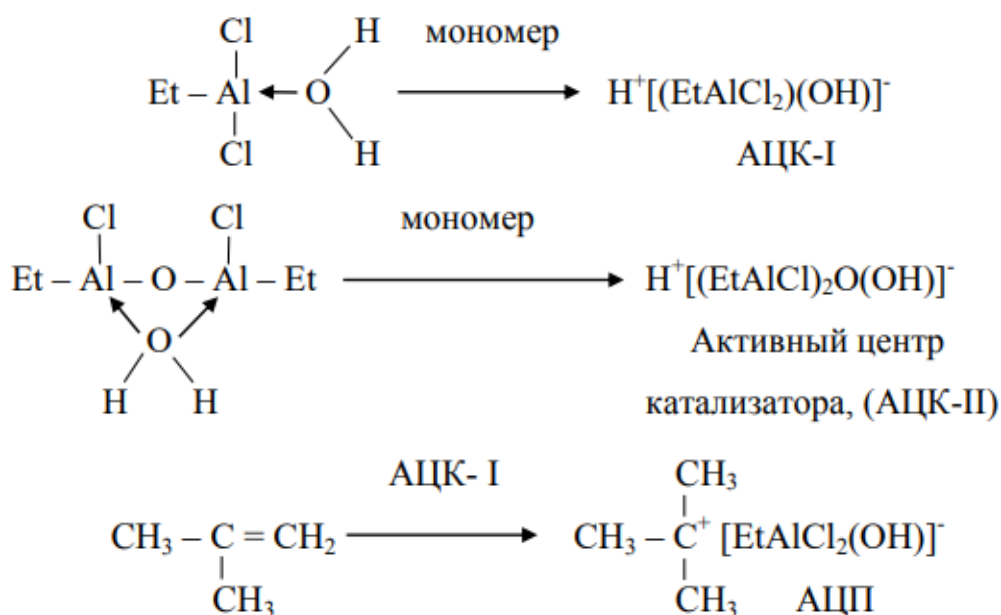


Рисунок 4 – Инициирование цепи

- Рост цепи [23].

Следующей стадией в механизме полимеризации является рост полимерной цепи, показанный на рисунке 5.

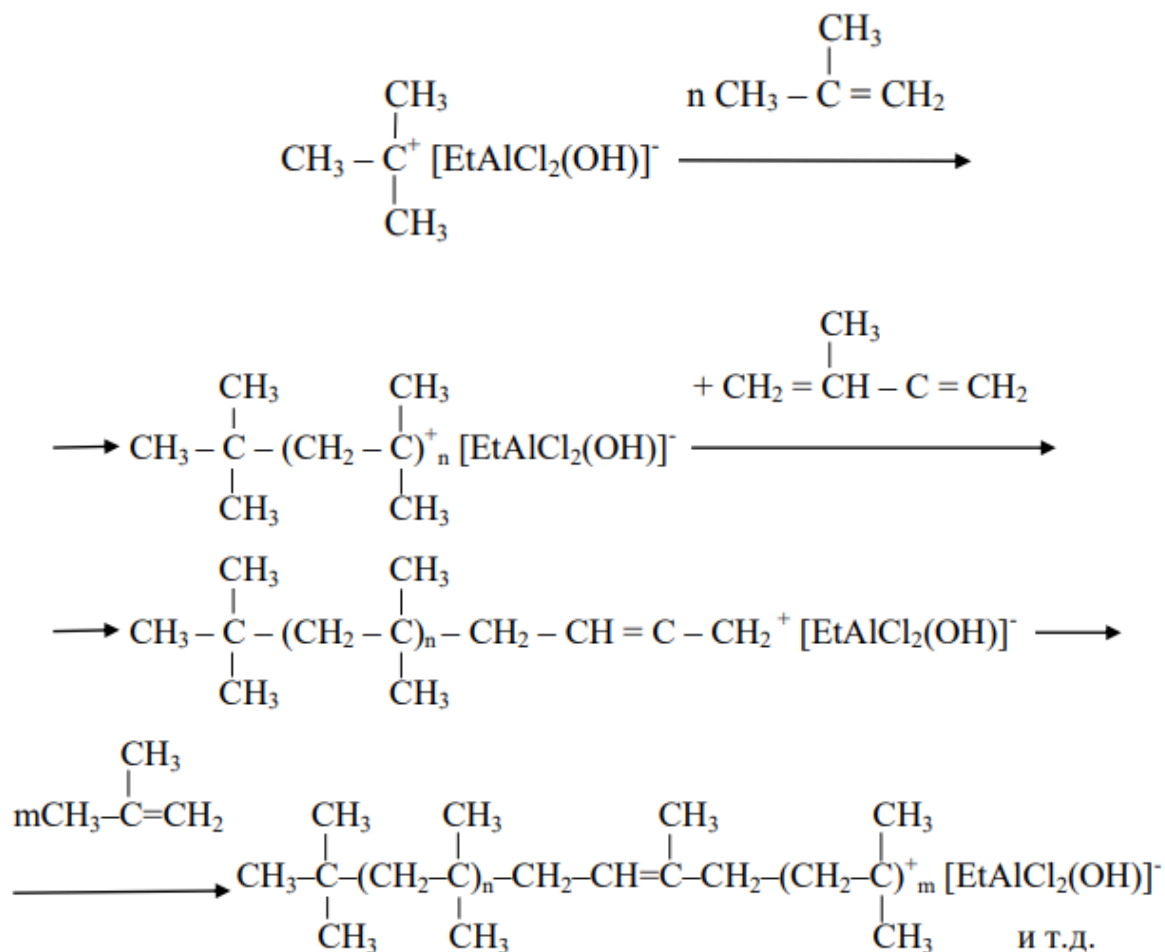


Рисунок 5 - Рост цепи

- Обрыв цепи

Завершающей стадией механизма полимеризации является обрыв цепи, при котором происходит связывание свободных радикалов. Данная стадия показана на рисунке 6.

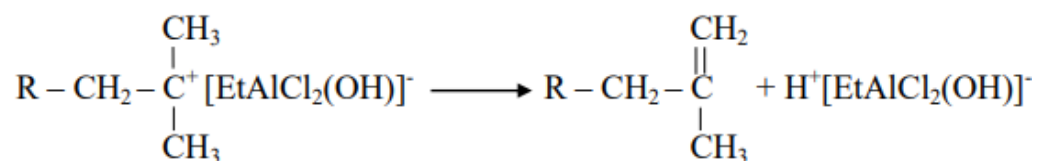


Рисунок 6 – Обрыв цепи

### 1.3.2 Катализаторы процесса полимеризации

В процессе катионной полимеризации применяются катализаторы следующего характера: протонные кислоты, апротонные кислоты, алкилгалогениды. Рассмотрим каждый из них:

Протонные кислоты представляют собой вещества, которые могут быть донорами протона, согласно теории кислот и оснований Бренстеда. При взаимодействии с основаниями они образуют сопряженные пары, рисунок 7. Примерами протонных кислот могут быть:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$

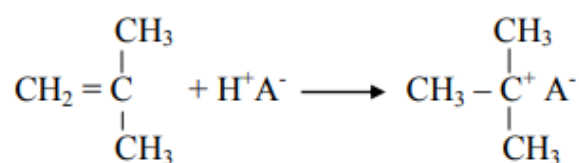
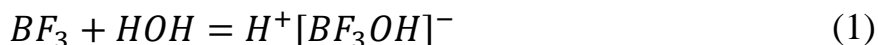


Рисунок 7 - Протонная кислота

- Апротонные кислоты.

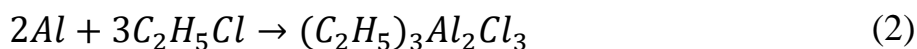
Апротонные кислоты [4] представляют собой вещества, которые могут быть акцепторами электронной пары и не содержат в своей молекуле ионов водорода, согласно теории Льюиса. Примерами таких кислот могут быть:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ , формула (1). Для того, чтобы повысить каталитическую способность апротонных кислот к ним добавляют сокатализаторы, которые образуют комплексные кислоты способные быть донорами протонов



- Алкилгалогениды.

Алкилгалогениды в производстве бутилкаучука представляют собой комплексные, донорно-акцепторные соединения. [1], [4], [5]. В процессе катионной полимеризации бутилкаучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук» применяются катализаторы в виде протонированного

комплекса ЭАСХ (этилалюминийсесквилхлорид). Его получают при взаимодействии этилхлорида и металлического алюминия по формуле (2).



Протонированный комплекс этилалюминийсесквилхлорид представляет собой смесь двух соединений более активного [5] диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) и менее активного этилалюминийдихлорида (ЭАДХ), которые имеют вид, показанный на рисунке 8.

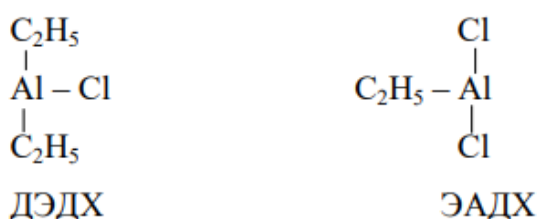


Рисунок 8 – ЭАСХ

Для получения катализатора, рисунок 9, на основе этого комплекса проводят гидролиз при 2-х кратном избытке. Первым в реакцию с водой вступает более активная молекула диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) образуя диэтилдихлоралюмоксан (ДЭДХАО) [2], [4].

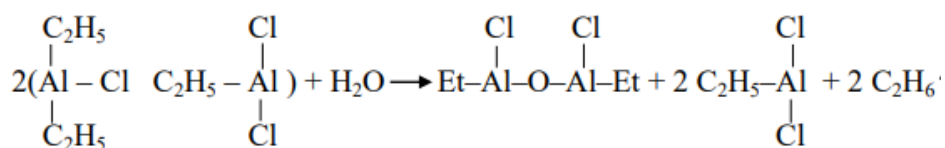


Рисунок 9 – Гидролиз ДЭАХ

Далее, образовавшийся ДЭДХАО вступает в реакцию с водой, рисунок 10, получая свой протонированный комплекс:

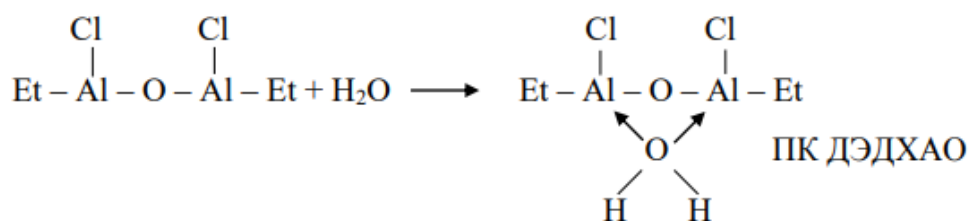


Рисунок 10 - Получение ПКДЭДХАО

При проведении гидролиза в 3-х кратном избытке воды получают нерастворимое в органических веществах соединение дигидроксиалюминийхлорида и растворимого протонированного комплекса тетраалюмоксана, рисунок 11.

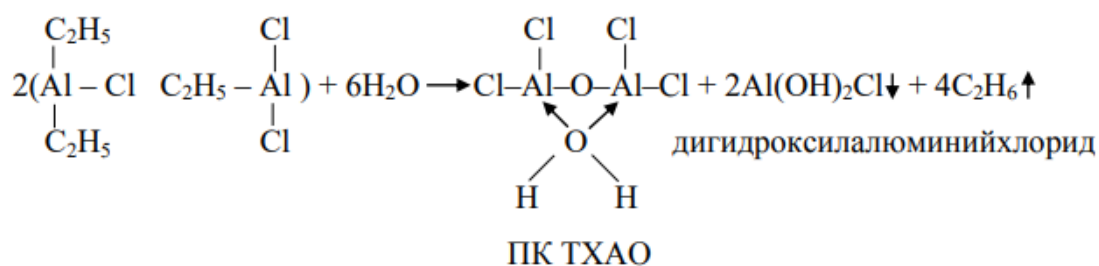


Рисунок 11 – Получение ПК ТХАО

Если брать воду в более чем 3-х кратном избытке [24], в результате реакции образуются полностью нерастворимые соединения, неспособные быть инициаторами. Данная реакция показана на рисунке 12.

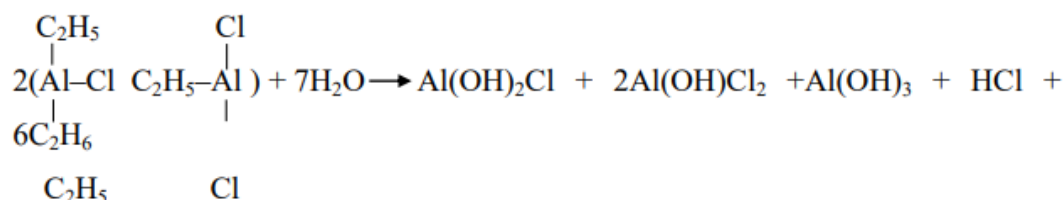


Рисунок 12 - Побочные реакции

При определённых условиях протонирования в катализаторе могут присутствовать в малых объёмах образовавшиеся нерастворимые частицы.

Присутствие этих частиц сказывается на процессе полимеризации, а именно увеличивается расход катализатора и происходит забивка клапанов, а также страдает качество каучука [11].

Образование таких, полностью нерастворимых соединений, даже в небольших количествах увеличивают расход катализатора, снижают качество продукта и приводит к забивке клапанов. Также на качество катализаторов влияют условия их хранения, поэтому необходимо придерживаться оптимальной температуры не более 20°C.

Каталитические яды отравляют катализатор, делая неактивным его, и снижают выход продукта. Также яды могут вызвать снижение молекулярной массы полимера [9].

Вывод по первому разделу: таким образом, были рассмотрены основной способ производства бутилкаучука, характеристика сырья и продуктов, физико-химические основы процесса полимеризации, её механизм и катализаторы, которые в ней используются.



## **2 Технологическая часть**

«На предприятии ООО «Тольяттикаучук» реализован способ получения растворного бутилкаучука, основанный на сополимеризации изобутилена и изопрена в среде хлористого этила и изопентана под действием протонированных комплексов этилалюминийсесквихлорида с применением водной дегазации для удаления растворителя и незаполимеризовавшихся мономеров» [13].

Проект производства бутилкаучука выполнен институтом Гипрокаучук г. Москва на основании технологического регламента, разработанного НИИМСК г. Ярославль и усовершенствованного предприятием.

Данную технологию производства бутилкаучука используют только в России на предприятии ООО «Тольяттикаучук».

Технологический процесс производства бутилкаучука состоит из следующих стадий:

- подготовка углеводородной фракции и сырья (азеотропная осушка углеводородной фракции и ее ректификация от «тяжелых» углеводородов и микропримесей, приготовление и охлаждение углеводородной шихты),
- сополимеризация изобутилена с изопреном,
- дегазация полимеризата бутилкаучука,
- выделение, сушка и упаковка каучука.

Рассмотрим каждую из стадий.

### **2.1 Подготовка углеводородной фракции и сырья**

Принципиальная схема подготовки углеводородной фракции и сырья представлена на рисунке 13.

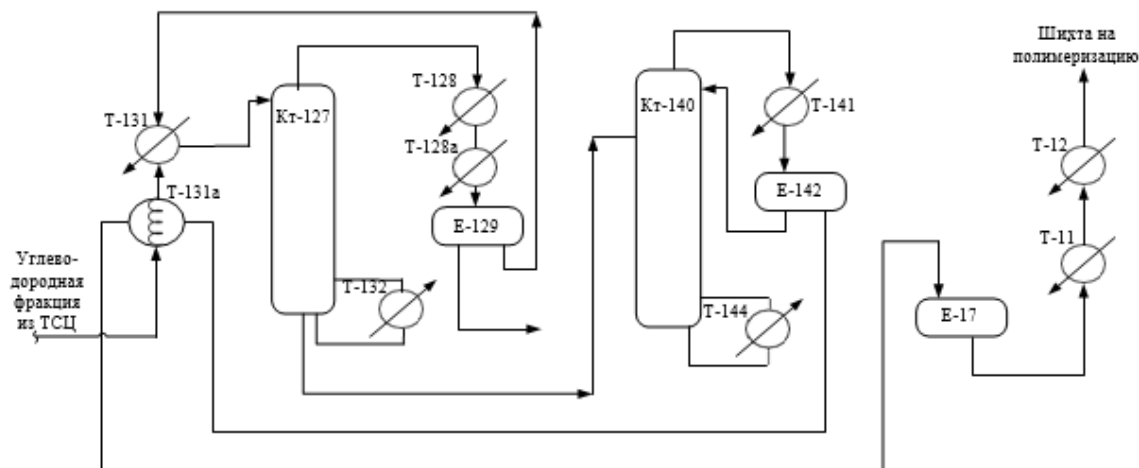


Рисунок 13 - Схема подготовки углеводородной фракции и сырья

Азеотропная осушка углеводородной фракции от присутствия влаги осуществляется в колонне Кт-127.

Углеводородная фракция подается на азеотропную осушку в колонну Кт-127 из емкости Е-1/2 товарно-сырьевого цеха (ТСЦ)

«Питание колонны подогревается до 30-60°С в межтрубном пространстве рекуператора Т-131а за счет тепла, отдаваемого углеводородной фракцией, отгоняемой на колонне Кт-140 и подаваемой в трубное пространство рекуператора Т-131а. Предусмотрен дополнительный подогрев углеводородной фракции, поступающей в колонну Кт-127, в трубном пространстве теплообменника Т-131 за счет тепла конденсата, подаваемого через межтрубное пространство. Обогрев колонны Кт-127 производится через выносной кипятильник Т-132, в межтрубное пространство которого подается водяной пар. Погон колонны Кт-127 (азеотроп – углеводороды с водой) поступает в межтрубное пространство конденсатора Т-128 на конденсацию и далее в межтрубное пространство холодильника Т-128а на охлаждение. В трубное пространство конденсатора Т-128 и холодильника Т-128а подается обратная вода» [13].

Из холодильника Т-128а углеводороды дальше идут в емкость Е-129, где разделяют азеотроп.

Фракция, которая была осушена в кубе КТ-127, насосом Н-130 подается в ректификационную колонну КТ-140, в которой отгоняют возвратную фракцию.

С верха колонны КТ-140 пары идут на конденсацию в конденсатор Т-141, куда также подается вода. Далее конденсат стекает в емкость Е-142 и подается в колонну КТ-140 в качестве флегмы, остальная часть в рекуператор Т131а, после в Е-17 и далее на приготовление шихты. Далее куб колонны КТ-140 подается на ректификацию в колонну КТ-145

«Контроль за составом возвратной углеводородной фракции и углеводородной шихты осуществляется с помощью поточных хроматографов фирмы «JOKOGAWA». Для усреднения (перемешивания) углеводородной шихты налажена ее циркуляция насосом Н-176 в емкость Е-17 через холодильник Т-17в или минуя его. Углеводородная шихта в холодильнике Т-17в охлаждается испаряющимся в межтрубном пространстве пропаном при 0°С. Углеводородная шихта из емкости Е-17 подается в трубное пространство холодильника Т-11, где охлаждается до температуры 0-10°С за счет испарения в межтрубном пространстве пропана параметром 0°С. Углеводородная шихта из холодильника Т-11 поступает в трубное пространство холодильника Т-12, где охлаждается до температуры минус 25 – минус 40°С и далее подается в коллекторна узел полимеризации» [13].

## **2.2 Сополимеризация изобутилена с изопреном**

Принципиальная схема сополимеризации изобутилена с изопреном представлена на рисунке 14.

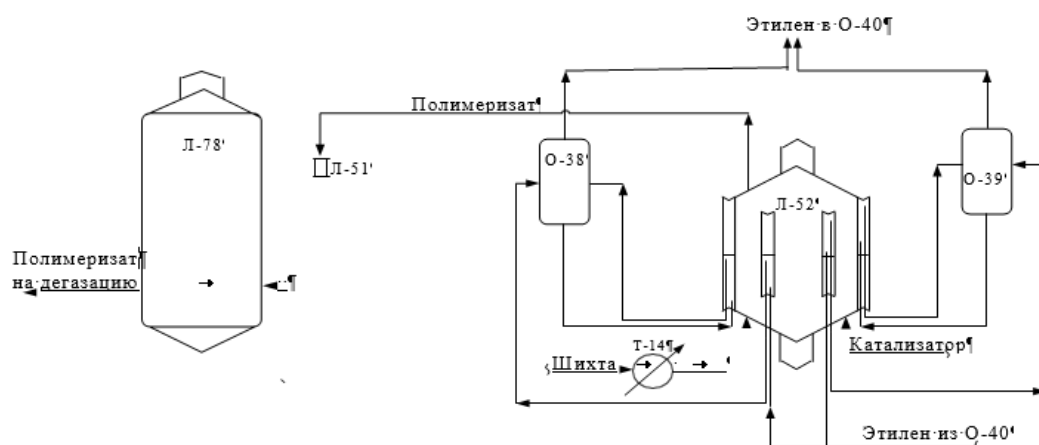


Рисунок 14 - Схема сополимеризации изобутилена с изопреном

«Для полимеризации используют 8 параллельно смонтированных линий, в каждую из которых входят холодильники Т-75,14 и полимеризатор Л-52. Сополимеризация изобутилена с изопреном проводится при температуре от минус 80°С до минус 45°С в полимеризаторе Л-52 в присутствии катализатора – протонированного комплекса этилалюминийсесквихлорида и сопровождается выделением тепла до 240 ккал/кг полимера. После холодильника Т-12 общий поток шихты делится на самостоятельные потоки (по числу полимеризаторов) и поступает в холодильник Т-14. В холодильнике Т-14 шихта охлаждается до температуры не выше минус 80°С за счет испарения в межтрубном пространстве жидкого этилена при температуре минус 110°С и вакууме» [11].

«Шихта из холодильника Т-14 и катализаторный раствор поступают в полимеризатор Л-52 непосредственно под перемешивающее устройство. В полимеризаторе Л-52 происходит процесс сополимеризации, при этом выделяющееся тепло отводится испаряющимся этиленом, который подается в рубашку и в полость стакана полимеризатора через отделители О-38, О-39. Полимеризат (раствор полимера в смеси непрореагировавших мономеров и смешанного растворителя изопентана с хлористым этилом) из верхней части полимеризатора Л-52 поступает в смесительное устройство Л-51, где смешивается со стоппером (в качестве стоппера реакции полимеризации

используется раствор метанола в изопентане), и далее поступает в один из усреднителей Л-78» [3].

Смешиваются потоки из всех полимеризаторов Л-52 с помощью перемешивающего устройства в усреднителе Л-78. Перемешивание осуществляется для получения однородной молекулярной массы полимера. Далее идёт этап дегазации.

### 2.3 Процесс дегазации бутылкаучука

Принципиальная схема процесса дегазации бутылкаучука представлена на рисунке 15.

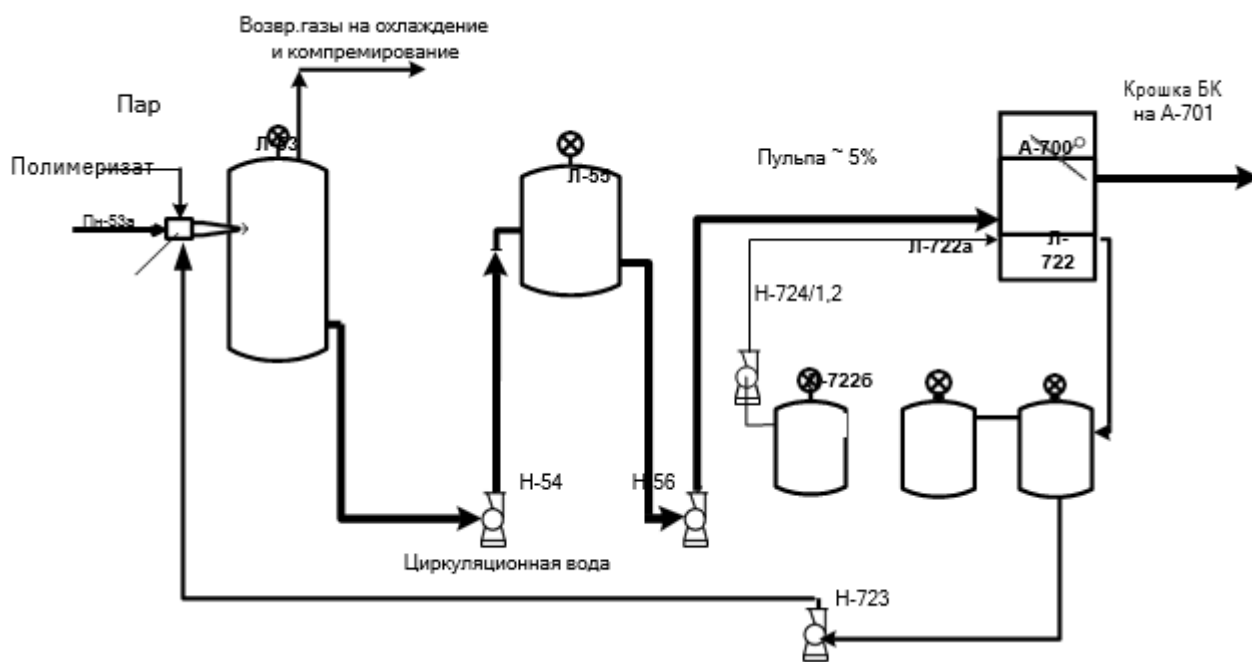


Рисунок 15 - Схема процесса дегазации

Дегазация каучука необходима, чтобы произвести “очистку” полимера от крошек [27]. Проводится она в ступенчатой водной системе. Каждая система состоит из крошкообразователей Л-53а и самих дегазаторов Л-53, 55, которые оснащены мешалками с лопастями, необходимые для равномерного распределения крошки.

После усреднителя Л-78 полимеризат направляется в

крошкообразователь Л-53а. Также туда подают острый пар противотоком, чтобы раздробить полимеризат, и воду, чтобы транспортировать образовавшуюся крошку в первой ступени. Чтобы предотвратить слипания крошки подают стеарат кальция и ирганокс, которые выступают в роли агломератора и антиоксиданта, соответственно.

После этого пары фракции и воды выходя из верхней части дегазатора Л-53, подаются в систему охлаждения и отмывки.

Крошка полимеризата поступает в дегазатор Л-55 на вторую ступень, где происходит ещё одна дегазация, только уже от растворителя.

Далее эта крошка, которая находится в воде, насосом Н-56 подают в концентратор А-700, где происходит разделение крошки за счет разности плотностей. Она скапливается в верхней части и загребается мешалками для дальнейшего обезвоживания в отжимных машинах А-701, 702. Далее происходит процесс упаковки каучука.

## 2.4 Процесс сушки и упаковки бутылкаучука

Принципиальная схема процесса сушки и упаковки бутылкаучука представлена на рисунке 16.

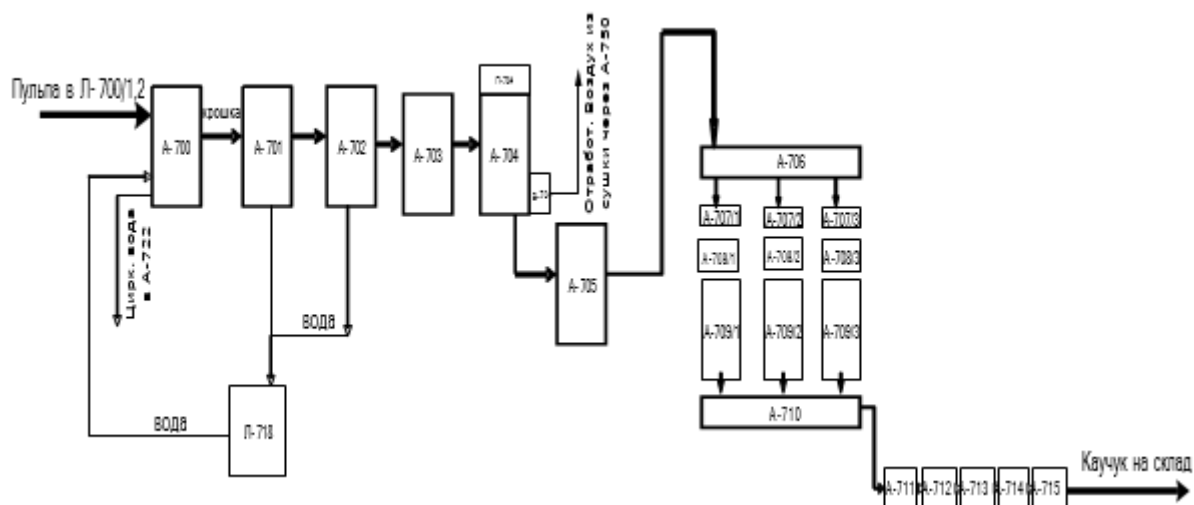


Рисунок 16 – Технологическая схема сушки и упаковки бутылкаучука

На ЛК-4 и линии Велдинг происходит сушка и упаковка бутилкаучука. В А-701 крошка каучука с водой 60 % проходит обезвоживание до 10-15 % масс.

«Гранулы каучука из отжимной машины А-701 поступают в отжимную машину А-702, где отжимаются до содержания воды 7-11 % мас. Крошка каучука, после отжимных машин поступает на стадию сушки в аппараты А-703 и А-704, и далее на виброподъёмник А-705 на охлаждение и транспортировку.

При выходе из сушильной машины А-703 крошка каучука попадает на виброконвейер сушильной камеры А-704. По длине сушильной камеры А-704 установлены один приточный и один вытяжной вентиляторы. В начальную часть сушильной камеры вентилятором подаётся горячий воздух, который нагревается в калорифере паром с давлением 10 кгс/см<sup>2</sup>.

Отработанный воздух из сушильной камеры А-704 вытяжным вентилятором В-704 подаётся на очистку от олигомеров и крошки каучука в скруббер А-750, орошаемый водой. Очищенный таким образом воздух сбрасывается в атмосферу» [12].

После сушильной камеры А-704 крошка идет на виброподъёмник А-705, где охлаждается воздухом.

«С виброподъёмника крошка поступает на распределительный конвейер А-706 и далее на один из вибропитателей А-707 автоматических дозировочных весов А-708. При наполнении бункера-дозатора данный вибропитатель останавливается, поток крошки направляется на второй вибропитатель. После освобождения бункера-дозатора от каучука весы и вибропитатель готовы к приёму и взвешиванию очередной порции каучука.

Для предотвращения прилипания крошки каучука в камеру пресса подаётся смазывающая жидкость. В качестве смазывающей жидкости (антиадгезива) применяется касторовое масло» [12].

«На каждой линии выделения и сушки каучука ЛК-4 установлено по три пресса А-709 и трое дозировочных весов А-708.

Система управления дозированием крошки каучука подаваемого в весовой бункер прессы построена на базе контроллера и модулей управления дозированием» [2], [3].

«После прессов (весовых ячеек) брикет по конвейеру А-710/1,2, попадает для контрольного взвешивания на автоматические конвейерные весы А-711/1,2 с целью учёта и отбраковки каучука по массе» [2], [3].

«После взвешивания, брикет проходит автоматический контроль температуры брикета каучука (60-800С) ИК-пирометрами А-711а/1,2. После упаковки брикет проходит через существующие оптические датчики, размещенные на пленкооберточной машине А-714, для учёта количества брикетов. После оптических датчиков брикет проходит металлодетектор А-715. Затем по транспортной галерее поступает на склад готовой продукции. На складе готовой продукции брикеты каучука складываются в контейнеры и готовятся к отгрузке потребителю» [2], [3].

## **2.5 Аналитический контроль производства**

Аналитический контроль необходимо применять на каждом этапе производства для того, чтобы производить качественный полимер. В результате аналитического контроля проверяют состав продукта.

«В производстве бутилкаучука на ООО «Гольяттикаучук» используют хроматографический метод анализа, который позволяет определять, как качественный состав примеси, так и количественный» [30].

Для приготовления и осушки шихты используют следующие вещества, которые имеют следующие характеристики, в процентах [3], в таблице 2.



Таблица 2 – Качественный и количественный состав сырья

Вещество	Содержание, %масс.	Периодичность проведения анализа
1	2	3
Изобутилен	99,9	Раз в неделю
Бутадиены	Не более 0,02	Раз в неделю
Альфа-бутилен	Не более 0,02	Раз в неделю
Бетта-бутилен	Не более 0,05	Раз в неделю
Изопрен	Не нормируется	-
Карбонильные соединения	Не более 0,0003	Раз в неделю
Циклопентадиен	Не более 0,0001	Раз в неделю
Изобутилен	30-50	2 раза в сутки
Изопрен	0,9-1,4	2 раза в сутки
Этилхлорид	20-27	2 раза в сутки
Изопентан	40,1-21,6	2 раза в сутки

Вывод по второму разделу: таким образом, были рассмотренные основные этапы в производстве бутилкаучука. Подготовка углеводородной фракции и сырья, сополимеризация изобутилена с изопреном, процесс дегазации бутилкаучука, процесс сушки и упаковки бутилкаучука.

### 3 Расчётная часть

#### 3.1 Материальный баланс

На предприятии ООО «Тольяттикаучук» была задана производительность по бутилкаучуку 75000 т/год [3]. Полимер содержится в каучуке в размере 98,7 % масс, ненасыщенность такого полимер составляет 1,6 % масс.

Для расчёта материального баланса были приняты исходные данные, указанные в таблице 3.

Таблица 3 – Состав шихты

Компонент	%масс.
1	2
i – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (изопентан)	34,7
i – C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> (изопрен)	1,3
i – C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (изобутилен)	44,0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl (хлорэтан)	20,0

Содержание полимера в полимеризате составляет 12,0 % масс.  
Содержание ПК ЭАСХ в растворе составляет 1%масс [31].

На 1 тонну бутилкаучука необходимо расходовать:

ПК ЭАСХ – 0,8 кг;

CH<sub>3</sub>OH (стоппер) – 6 кг;

потери полимера – 5 %;

Расчет производительности в час:

$$G_{\text{каучук}} = \frac{G \cdot 1000}{\tau_{\text{раб.}} \cdot 24} = \frac{75000 \cdot 1000}{(365 - 30) \cdot 24} = 9328,36 \text{ кг/ч}$$

где G – производительность каучука, т/год;

$\tau_{\text{раб.}}$  – время работы установки без ремонта.

Исходя из содержания полимера в товарном каучуке, найдём количество самого каучука:

$$G_{1.} = w_1 \cdot G_{\text{каучук.}} = \frac{98,7\%}{100\%} \cdot 9328,36 = 9207,09 \text{ кг/ч}$$

где  $G_{\text{каучук.}}$  – производительность каучука, кг/ч;

$w_1$  – содержание полимера в готовом каучуке, % масс.

Пример потери полимера в размере 5 %, тогда:

$$G_{\text{потери}} = 0,05 \cdot G_{1.} = 0,05 \cdot 9207,09 = 460,35 \text{ кг/ч}$$

где  $G_{\text{пот}}$  – потери по каучуку, кг/ч.

Тогда, общее количество полимера [17], который получился с учетом потерь:

$$G_{2.} = G_{\text{потери}} + G_{1.} = 460,35 + 9207,09 = 9667,44 \text{ кг/ч}$$

где  $G_{2.}$  – общее количество полимера, кг/ч.

Исходя из заданной ненасыщенности каучука, найдём количество изопрена в нём:

$$G_{\text{изопрен.}} = 0,016 \cdot G_{2.} = 0,016 \cdot 9667,44 = 154,68 \text{ кг/ч}$$

где  $G_{\text{изопрен.}}$  – расход изопрена, кг/ч.

Оставшееся количество будет занимать изобутилен.

$$G_{\text{изобут.}} = G_{2.} - G_{\text{изопрен.}} = 9667,44 - 154,68 = 9512,76 \text{ кг/ч}$$

где,  $G_{\text{изобут.}}$  – расход изобутилена, кг/ч.

На 1 тонну бутилкаучука расходуется 6 кг метанола, найдем на рассчитанную производительность.

$$G_{\text{мет.}} = 0,006 \cdot G_{\text{кауч.}} = 0,006 \cdot 9328,36 = 55,97 \text{ кг/ч}$$

где  $G_{\text{мет.}}$  – расход метанола, кг/ч.

Таким же образом найдем расход ПК ЭАСХ.

$$G_{\text{прот.комп.}} = 0,0008 \cdot G_{\text{кауч.}} = 0,0008 \cdot 9328,36 = 7,46 \text{ кг/ч}$$

где  $G_{\text{прот.комп.}}$  – расход ПК ЭАСХ, кг/ч.

Найдем расход катализаторного раствора [16], исходя из рассчитанного расхода по протонированному комплексу.

$$G_{\text{кат.}} = \frac{G_{\text{прот.комп.}}}{w_2} = \frac{7,46}{0,01} = 746 \text{ кг/ч}$$

где  $G_{\text{кат.}}$  – расход катализаторного раствора, кг/ч;

$w_2$  – содержание ПК в катализаторе.

Найдем количество реакционной массы, которая отходит от полимеризаторов:

$$G_{\text{реак.масс.}} = \frac{G_2 \cdot 100}{12} = \frac{9667,44 \cdot 100}{12} = 80562 \text{ кг/ч}$$

где  $G_{\text{реак.масс.}}$  – расход реакционной массы, кг/ч.

Найдем количество шихты, которая загружается в полимеризатор, из разности расходов реакционной массы [15] и катализаторного раствора.

$$G_{\text{шихта.}} = G_{\text{реак.масс.}} - G_{\text{кат.}} = 80562 - 746 = 79816 \text{ кг/ч}$$

где  $G_{\text{шихта}}$  – расход шихты, кг/ч.

Полученные результаты вносим в таблицу 4. Рассчитанный материальный баланс в таблицу 5.

Таблица 4 - Состав шихты

Компонент	М	% масс	кг/час
$i - C_5H_{12}$	72	34,70	27696,15
$i - C_5H_8$	56	44,00	35119,04
$i - C_4H_8$	68	1,30	1037,61
$C_2H_5Cl$	64,5	20,00	15963,20
Итого		100	79816,00

Таблица 5 - Материальный баланс

Приход			Расход		
Компонент	% масс	кг/час	Компонент	% масс	кг/час
1	2	3	4	5	6
Шихта			Реакционная масса		
$i - C_5H_{12}$ Изопентан	34,70	27696,15	$i - C_5H_{12}$ Изопентан	35,30	28446,45
$i - C_4H_8$ Изобутилен	44,00	35119,04	$i - C_4H_8$ Изобутилен	31,78	25602,60
$C_2H_5Cl$ Хлористый этил	20,00	15963,20	$C_2H_5Cl$ Хлористый этил	19,81	15959,33
$i - C_5H_8$ Изопрен	1,30	1037,61	$i - C_5H_8$ Изопрен	1,10	886,18
Катализатор			Сополимер	12,01	9667,44
Прот.	99	738,54	Прот.	0	0
компл.	1	7,46	компл.	0	0
	Итого	80562			80562

### 3.2 Тепловой и энергетический баланс

Для расчета теплового баланс напишем общую формулу (3) тепловых потоков:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6 \quad (3)$$

где  $Q_1$  – тепловой поток, приходящий с реагентами;

$Q_2$  – тепловой поток реакции полимеризации;

$Q_3$  – тепловой поток, приходящий с катализаторным раствором;

$Q_4$  – теплота, отведенная с помощью хладагента;

$Q_5$  – тепловой поток, уходящий с продуктами;

$Q_6$  – теплопотери в окружающую среду. [16]

Для расчета физической теплоты реагентов используем формулу (4).

$$Q_1 = \sum_{i=1}^5 G_i^{\text{ш}} \cdot c_{p,i}^{\text{ш}} \cdot T_i^{\text{ш}} \quad (4)$$

где  $Q_1$  – тепловой поток, приходящий с реагентами, кДж;

$G_i^{\text{ш}}$  – расход реагента, кг/ч;

$G_{p,i}^{\text{ш}}$  – теплоёмкость реагента;

$T_i^{\text{ш}}$  – температура, К

Принимаем температуру шихты минус 80°C (193К) и рассчитываем молярную теплоёмкость в таблице 6.

Молярная теплоёмкость характеризует собой количество теплоты, которое необходимо затратить на нагрев 1 моль вещества, чтобы изменить его температуру на единицу.

Удельная теплоёмкость показывает какое количество теплоты необходимо затратить на нагрев 1 килограмм вещества, чтобы изменить его температуру на 1 градус Цельсия.

Таблица 6 – Коэффициенты компонентов шихты, кДж/Ккмоль [18]-[20]

Компонент	$A_0$ ,	$A_1$ ,	$A_2$ ,	$A_3$ ,	$A_{-2}$ ,	$c_p$ ,
Изобутилен	-8,2	376,8	-235,2	62,3	0,38	66,41
Изопрен	11,7	420,1	-300,1	90,4	-0,70	63,46
Хлористый этил	-9,0	283,1	-203,2	60,5	0,33	47,36
Изопентан	-49,7	651,2	-455,1	133,5	1,00	86,84

Молярная теплоёмкость будет рассчитана по уравнению, описанному формулой (5).

$$C'p = A_0 + A_1 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right) + A_2 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^2 + A_3 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^3 + A_{-2} \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^{-2} \quad (5)$$

где  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_{-2}$  – коэффициенты удельной теплоёмкости, кДж/К·кмоль;

$T$  – температура шихты, К [20].

Переведем молярную теплоёмкость в массовую по формуле (6) [21,22]:

$$C_p = \frac{C'p}{M} \quad (6)$$

где  $c_p$  – массовая теплоёмкость, кДж/К·кмоль;

$M$  – молярная масса реагентов.

Тепловой поток характеризует количество теплоты в кДж в час, которое образуется при нагреве исходного сырья до температуры реакции.

По формуле 6 находим теплоту реагентов, составляющих шихту, и заносим в таблицу 7.

Таблица 7 – Расчет теплового потока  $Q_1$

Компонент	Молярная масса, кг/кмоль	Удельная теплоемкость, $C'_p$ , кДж/Ккг	Массовый поток $G_i$ , кг/ч	Тепловой поток $Q_i$ , кДж/ч
Изобутилен	56	1,19	35119,04	8065800
Изопрен	68	0,93	1037,61	186228
Хлористый этил	64,5	0,73	15963,20	2249064
Изопентан	72	1,21	27696,15	6467868
Итого	-	-	79816,00	16968960

Тепловой поток  $Q_3$  рассчитаем из расчета, что теплоёмкость катализаторного раствора будет равно теплоёмкости изопентана при температуре 293 К [3]:

$$Q_3 = G_{\text{кат}} \cdot c_{\text{кр}}^{\text{кр}} \cdot T_{\text{кр}} = 746 \cdot 1,63 \cdot 293 = 356292 \text{ кДж/ч}$$

где  $Q_3$  – количество теплоты катализаторного раствора, кДж/ч;

$G_{\text{кат}}$  – расход катализаторного раствора, кг/ч;

$c_{\text{кр}}^{\text{кр}}$  – удельная теплоёмкость катализаторного раствора (кДж/кг К);

$T_{\text{кр}}$  – температура катализаторного раствора, К.

Тепловой поток  $Q_2$  характеризует количество теплоты, выделяющееся при полимеризации, тепловой эффект этой реакции равен 240 ккал/кг [3].

$$Q_2 = G_2 \cdot q_p \cdot 4,19 = 9667,44 \cdot 240 \cdot 4,19 = 9721577 \text{ кДж/ч}$$

где  $Q_2$  – количество теплоты реакции полимеризации, кДж/ч;

$G_2$  – расход сополимера, кг/ч;

$q_p$  – тепловой эффект реакции сополимеризации, ккал/кг [3].

Тепловой поток  $Q_5$  рассчитаем по формуле (7).



$$Q_5 = \sum_{i=1}^5 G^{\text{реак.масс.}}_i \cdot C^{\text{реак.масс.}}_i \cdot T_{\text{реак.масс.},i} \quad (7)$$

где  $Q_5$  – тепловой поток, уходящий с реакционной массой, кДж/ч;

$G^{\text{реак.масс.}}_i$  – расход вещества, кг/час;

$C^{\text{реак.масс.}}_i$  – удельная теплоемкость вещества, Дж/кг К;

$T_{\text{реак.масс.},i}$  – температура реакционной массы, К.

В таблице 8 рассчитаем удельную теплоёмкость [30] и тепловой поток по каждому элементу.

Таблица 8 – Расчет теплового потока  $Q_5$

Компонент	Удельная теплоемкость, кДж/К·кг	Массовый поток, G, кг/ч	Тепловой поток $Q_i$ , кДж/ч
Изобутилен	1,19	25602,60	5880132
Изопрен	0,93	886,18	159048
Хлористый этил	0,73	15959,33	2248524
Изопентан	1,21	28446,45	6643116
Сополимер	1,94	9667,44	3619692
Итого	-	80562	18550512

Тепловой поток  $Q_4$  рассчитаем по формуле:

$$Q_4 = \frac{Q_{\text{рк.м}} - (Q_1 + Q_3 + Q_2)}{0,95} =$$

$$= \frac{18550512 - 16968960 - 9721577 - 356292}{0,95} = -8943491 \text{ кДж/ч}$$

Примем потери тепла в 5%, тогда тепловой поток  $Q_6$ :

$$Q_6 = 0,05 \cdot Q_{\text{эт}} = 0,05 \cdot (-8943491) = -447174 \text{ кДж/ч}$$

Расход жидкого этилена:

$$G_{\text{хл}} = \frac{Q_{\text{хл}}}{C_p \cdot \Delta t + r_{\text{хл}}} = \frac{8943491}{2,42 \cdot (-80 - (-103,8)) + 483,21} = 16537,38 \text{ кг/ч}$$

где  $C_p$  – удельная теплоемкость теплоносителя, кДж/К·кг.

Удельную теплоту парообразования при температуре минус 103,8°C находим по справочнику  $r_{\text{хл}} = 483,21$  кДж/кг [23].

Рассчитанный тепловой баланс указан в таблице 9. Энергетический баланс был пересчитан из расчета, что 1 кВт=3600 кДж/ч и указан в таблице 9.

Таблица 9 – Тепловой баланс реакции полимеризации

Приход		Расход	
Компонент	Тепловой поток $Q_i$ , кДж/ч	Компонент	Тепловой поток $Q_i$ , кДж/ч
Изобутилен	8065800	Изобутилен	5880132
Изопрен	186228	Изопрен	159048
Хлористый этил	2249064	Хлористый этил	2248524
Изопентан	6467868	Изопентан	6643116
Катализатор	356292	Сополимер	3619692
Химическая реакция	9721577	Потери	-447174
Хладагент	-8943491	-	-
Итого	18103320	Итого	18103320

Таблица 10 - Тепловой баланс реакции полимеризации

Приход		Расход	
Компонент	Тепловой поток $Q_i$ , кВт	Компонент	Тепловой поток $Q_i$ , кВт
Изобутилен	2240,50	Изобутилен	1633,37
Изопрен	51,73	Изопрен	44,18
Хлористый этил	624,74	Хлористый этил	624,59
Изопентан	1796,63	Изопентан	1845,31
Катализатор	98,97	Сополимер	1005,47
Химическая реакция	2700,44	Потери	-124,22
Хладагент	-2484,31	-	-
Итого	5028,70	Итого	5028,70

### 3.3 Конструктивный расчет смесителя

«Процесс полимеризации состоит из нескольких последовательных стадий, основными из которых являются инициирование, рост и обрыв цепи. Для получения качественного продукта необходимо обеспечивать подходящие условия для протекания соответствующих стадий. Эти условия включают в себя оптимальные рабочие температуры, давления, концентрации компонентов и достаточную степень однородности полей всех характеристик. Однако часто оптимальные условия для стадии роста полимерной цепи не являются подходящими для протекания стадии инициирования. Рабочие температуры, которые требуются для проведения различных стадий полимеризации, могут существенно отличаться. Поэтому иногда перед основными реакторами-полимеризаторами устанавливают малообъемные аппараты, часто называемые предреакторами или форреакторами, которые обеспечивают интенсивное смешение компонентов реакционной смеси, а в случае функционирования нескольких параллельных полимеризаторов – подачу смеси одинакового состава на различные линии» [1].

Характерное время турбулентного микросмешения оценивается по формуле (8).

$$t_{micro} = 17,3 \cdot \left( \frac{\nu \cdot d}{f_E \cdot f_k^3 \cdot u_0^3} \right)^{0,5} \quad (8)$$

где  $\nu$ - кинематический коэффициент вязкости,  $3,61 * 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$

$d$  - диаметр конфузора, м;

$f_E$  и  $f_k$  – коэффициенты показывающие зависимость от соотношения геометрических размеров трубчатого аппарата  $\frac{d_L}{d}$  и  $\frac{L}{d_L}$ ;

$u_0$ - расходная скорость.

«Критерием оптимизации соотношения геометрических размеров трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции является максимум среднего значения диссипации удельной кинетической энергии турбулентности  $E$ , а параметрами оптимизации - отношение диаметров диффузора и конфузора  $d_L/d$  и отношение длины секции к диаметру диффузора  $L/d_L$ .

Рисунок 17 иллюстрирует зависимость среднего значения диссипации удельной кинетической энергии турбулентности от соотношения геометрических размеров аппарата при  $\alpha = 45^\circ$ . На рис. 1 обозначена точка максимума  $M$ , которая соответствует оптимальным параметрам трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкц: отношению диаметров диффузора и конфузора  $\frac{d_L}{d} = 2$  и отношению длины секции к диаметру диффузора  $\frac{L}{d_L} = 1,7$ . Оптимальные параметры сохраняются практически постоянными при изменении угла  $\alpha$  от  $30^\circ$  до  $85^\circ$ » [1].

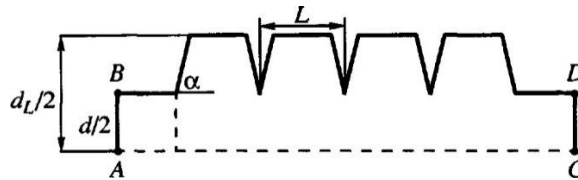


Рисунок 17 - Геометрия турбулентного трубчатого аппарата диффузор-конфузорного типа

Примем диаметр диффузора  $d_L = 0,08\text{ м}$  [26], исходя из оптимальных соотношений, найдем длину секции:

$$L = d_L \cdot 1,7 = 0,08 \cdot 1,7 = 0,136 \text{ м}$$

Диаметр конфузора:

$$d = \frac{d_L}{2} = \frac{0,08}{2} = 0,04 \text{ м}$$

Коэффициенты  $f_E$  и  $f_k$  находим по следующим формулам:

$$\begin{aligned} f_E = & -0,22076 + 0,36188 \cdot \left(\frac{d_L}{d}\right) - 0,18572 \cdot \left(\frac{d_L}{d}\right)^2 + 0,031143 \cdot \left(\frac{d_L}{d}\right)^3 \\ & + 0,048586 \cdot \left(\frac{L}{d_L}\right) - 0,00791709 \cdot \left(\frac{L}{d_L}\right) \cdot \left(\frac{d_L}{d}\right) - 0,0030844 \cdot \left(\frac{L}{d_L}\right) \\ & \cdot \left(\frac{d_L}{d}\right)^2 - 0,0153991 \cdot \left(\frac{L}{d_L}\right)^2 + 0,00515547 \cdot \left(\frac{d_L}{d}\right) \cdot \left(\frac{L}{d_L}\right)^2 \\ & = 0,03734 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_k = & -0,118686 + 0,0194203 \cdot \left(\frac{L}{d_L}\right) - 0,0139844 \cdot \left(\frac{L}{d_L}\right)^2 + 0,00138267 \\ & \cdot \left(\frac{L}{d_L}\right)^3 + 0,125025 \cdot \left(\frac{d_L}{d}\right) + 0,0329399 \cdot \left(\frac{L}{d_L}\right) \cdot \left(\frac{d_L}{d}\right) \\ & - 0,0021000543 \cdot \left(\frac{d_L}{d}\right) \cdot \left(\frac{L}{d_L}\right)^2 - 0,03546555 \cdot \left(\frac{d_L}{d}\right)^2 \\ & - 0,00514523 \cdot \left(\frac{d_L}{d}\right)^2 \cdot \left(\frac{L}{d_L}\right) = 0,04745 \end{aligned}$$

Скорость движения в трубопроводе определяем по формуле (9).

$$u_0 = \frac{4 \cdot Gc}{3,14 \cdot di^2} \quad (9)$$

где  $Gc$  – расход, м<sup>3</sup>/с;

$di$  – внутренний диаметр трубы, м.

$$Gc = \frac{21 \text{ м}^3}{\text{ч}} = \frac{21}{3600} = 0,00583 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$$

$$u_0 = \frac{4 \cdot 0,00583}{3,14 \cdot 0,04^2} = 4,64 \text{ м/с}$$

Найдем время микросмешения:

$$t_{micro} = 17,3 \cdot \left( \frac{3,61 \cdot 10^{-7} \cdot 0,04}{0,03734 \cdot 0,0462^3 \cdot 4,64^3} \right)^{0,5} = 0,0258 \text{ с}$$

Таким образом, характерное время турбулентного микросмешения составляет  $2,58 \cdot 10^{-2}$  с, это означает, что «растущие полимерные цепи распределены по объему аппарата достаточно однородно как на микро-, так и на макроуровне» [25].

### 3.3.1 Расчет гидравлических потерь

Гидравлические потери разделяются на местные потери и линейные (на трение) и определяются по формуле (10).

$$\Delta P = \Delta P_{\text{тр}} + \Delta P_{\text{м}} \quad (10)$$

Для нахождения линейных потерь в трубопроводе, которые пропорциональны длине труб, используется следующая формула:

$$\Delta P_{\text{тр}} = R \cdot L = 0,00638 \cdot 0,0368 * \frac{(14,48)^2}{0,04^5 \cdot 690} \cdot 1 = 696 \left( \frac{\text{КГ}}{\text{ММ}^2} \right) \text{ м}$$

где  $R$  – удельные потери давления на трение, кгс/мм<sup>2</sup>;

$L$  – длина исследуемого участка трубопровода, м,

Удельные потери давления на трении находим по формуле (11).

$$R = 0,00638 \cdot \lambda \cdot \frac{G^2}{di^5 \cdot \gamma} \quad (11)$$

где  $\lambda$  – коэффициент гидравлического трения,

$\gamma$  – плотность шихты=690 кг/м<sup>3</sup>,

$d_i$  – внутренний диаметр трубопровода, м,

$G$  –расход, т/ч.

$$G = 0,00583 \cdot 3600 \cdot 690 = 14481,72 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} = 14,48 \frac{\text{Т}}{\text{Ч}}$$

Число Рейнольдса, которое для труб круглого сечения определяется:

$$Re = \frac{V \cdot di}{w} = \frac{4,64 \cdot 0,04}{0,361 \cdot 10^{-6}} = 514127$$

где  $w$  – кинематическая вязкость жидкости, равна  $0,361 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с.

Для нахождения предельного числа Рейнольдса [34], которое разграничивает переходный и устоявшиеся режимы, определяем по формуле:

$$Re_{\text{ПР}} = \frac{560 \cdot di}{K_{\text{Э}}} = \frac{560 \cdot 0,04}{0,5 \cdot 10^{-3}} = 44800$$

где  $K_{\text{Э}}$  – абсолютная шероховатость, которая для стальных труб равна 0,1- 0,5 мм. Примем 0,5мм

Скорость движения теплоносителя ( $V$ ) и площадь сечения трубопровода ( $S$ ) связаны соотношением [35]:

$$V = \frac{4 \cdot Gc}{3,14 \cdot di^2} = \frac{4 \cdot 0,00583}{3,14 \cdot 0,04^2} = 4,64 \text{ м/с}$$

Если число  $Re$  больше  $Re_{ПР}$ , то коэффициент гидравлического трения определяется:

$$\lambda = 0,11 \cdot \left(\frac{Kэ}{di}\right)^{0,25} = 0,11 \cdot \left(\frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{0,04}\right)^{0,25} = 0,0368$$

Местные потери  $\Delta P_M$  определяются по формуле (12).

$$\Delta P_M = \sum \xi \cdot \frac{V^2 \cdot y}{2 \cdot g} + \Delta P_{\text{диф}} + \Delta P_{\text{конф}} \quad (12)$$

«Местные потери на участках расширения и сужения зависят от угла конусности, и степени расширения (сужения), которые характеризуются параметром» [7].

$$n = \left(\frac{d2}{d1}\right)^2 = \left(\frac{80}{40}\right)^2 = 4$$

Потери при расширении определяются по формуле (диффузор):

$$\Delta P_{\text{диф}} = \left(0,46 \cdot \lambda \cdot \left[1 - \frac{1}{n^2}\right] + 0,5 \cdot \left[1 - \frac{1}{n^2}\right]^2\right) \cdot \frac{V^2}{2 \cdot g}$$



$$\Delta P_{\text{диф}} = \left( 0,46 \cdot 0,0368 \cdot \left[ 1 - \frac{1}{4^2} \right] + 0,5 \cdot \left[ 1 - \frac{1}{4^2} \right]^2 \right) \cdot \frac{4,64^2}{2 \cdot 9,81}$$

$$= 0,4996 \text{ м. в. ст.} = 4899,4 \text{ Па}$$

Потери при сужении потока определяются по формуле (конфузор):

$$\Delta P_{\text{конф}} = \frac{0,46 \cdot \lambda \cdot \left[ 1 - \frac{1}{n^2} \right] \cdot V^2}{2 \cdot g} = \frac{0,46 \cdot 0,0368 \cdot \left[ 1 - \frac{1}{4^2} \right] \cdot 4,64^2}{2 \cdot 9,81}$$

$$= 0,01741 \text{ м. в. ст.} = 170,74 \text{ Па}$$

Таким образом, характерное время турбулентного микросмешения для смесителя с каналом диффузор-конфузорного типа составляет  $2,58 \cdot 10^{-2}$  с, это означает, что «растущие полимерные цепи распределены по объему аппарата достаточно однородно как на микро-, так и на макроуровне» [25]. Такое низкое значение времени турбулентного микросмешения достигается за счет трапецевидной конструкции

Вывод по третьему разделу: Рассчитав время микросмешения для двух реакторов, можно сделать вывод о том, что при использовании смесителя с каналом диффузор-конфузорного типа, увеличивается скорость реакции, что приводит к увеличению конверсии.

По рассчитанным характеристикам был выполнен чертеж смесителя «диффузор-конфузорного» типа, который показан в приложении А.

## Заключение

В ходе работы была предложена оптимизация процесса синтеза бутилкаучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук».

В теоретической части работы были рассмотрены физико-химические свойства процесса, исходного сырья и продукта, механизм полимеризации и катализаторы, также произведен патентный поиск.

В технологической части были рассмотрены стадии производства бутилкаучука от подготовки сырья до упаковки готового каучука и дано описание технологической схемы.

В расчетной части был составлен материальный, тепловой и энергетический баланс процесса синтеза бутилкаучука.

Также представлены аналитический контроль процесса, безопасность и экологичность производства.

Графическая часть состоит из 6 плакатов: химизм процесса, технологическая схема синтеза бутилкаучука, модернизированная технологическая схема синтеза бутилкаучука, чертеж (приложение А) теплообменника «труба в трубе», таблица материального баланса, таблица теплового баланса.

По результатам конструктивного расчета был выбран смеситель с каналом диффузор-конфузорного (Приложение А, рисунок А 1) типа, который является наиболее эффективным для данной оптимизации по сравнению с кожухотрубчатый теплообменником.

Таким образом, характерное время турбулентного микросмешения для смесителя с каналом диффузор-конфузорного типа составляет  $2,58 \cdot 10^{-2}$  с, это означает, что «растущие полимерные цепи распределены по объему аппарата достаточно однородно как на микро-, так и на макроуровне» [25]. Такое низкое значение времени турбулентного микросмешения достигается за счет трапециевидной конструкции конверсию вырабатываемой продукции..

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Амелин, А.Г. Общая химическая технология. – М. : Химия, 2017. 400 с
2. Аверко-Антонович Л.А. Химия и технология синтетического каучука. – М. :Химия, 2018. 357 с.
3. Бесков, В.С., Сафронов, В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. – М. : Химия, 2017. 472 с.
4. Борисов Г.С., Брыков В.П., Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии // Пособие по проектированию. 2018. С. 74-76
5. Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А., Тоцкий Е.Е. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. – М. : Энергоатомиздат, 2017. 352 с.
6. Гельперин, Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М. : Химия, 2018. 812 с.
7. Дытнерский Ю.И. (ред.). Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию, 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: Химия, 2018. 496 с.
8. Зыков Д.Д., Деревицкая В.А., Тростянская Е.Б. и др. Общая химическая технология органических веществ. 2017. 608 с.
9. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М. : ООО ТИД «Альянс», 2019. 753 с.
10. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. – М. : Химия, 2018. 424 с.
11. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины, 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 2019. 528 с.
12. Курилко О.Д. Краткий справочник по химии. 2019. 991 с.
13. Литвинов О.Б. Основы технологии синтеза каучуков. – М.:Химия, 2017. 528 с.

14. Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. 2020. 200 с.
15. Никольский Б.П., Романкова П.Г. Иониты в химической технологии. Химия, 2018. 416 с.
16. Огородникова С.К. Справочник нефтехимика. 2018. С. 428-432.
17. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – М. : Химия, 2017. 300 с.
18. Поникаров И.И. и др. Расчеты машин и аппаратов химических производств и нефтегазопереработки. – М. : Альфа-М, 2018. 720 с.
19. Постоянный технологический регламент производства синтетического бутилкаучука ТР-БК-5,6,8-36-18, ООО ООО «Тольяттикаучук», г.Тольятти. 2018. 12 с.
20. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Большой справочник резинщика. – М. : Техинформ, 2017. 744 с.
21. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие, Л. : Химия, 2018. 592 с.
22. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Основы проектирования и оборудование производства полимеров. 2018. 392 с.
23. Тахавутдинов Р.Г., Мухаметзянова А.Г., Дьяконов Г.С., Минскер К.С. Трубчатые турбулентные предреакторы для проведения процессов инициирования при каталитическом синтезе полимеров. 2017. С. 1094-1100.
24. Татевский В.М. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. - М. : Гостоптехиздат, 2018. 412 с.
25. Тимонин А.С. Машины и аппараты химических производств, Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2018. 872 с.
26. Тимонин А.С. Основы конструирования и расчета химико-технологического и природоохранного оборудования. Справочник. Том 2, 2-е изд., перераб. и доп. Калуга : Издательство Н. Бочкаревой. 2017. 1030 с.

27. Туболкин, А.Ф., Тумаркина, Е.С., Румянцева, Е.С. и др. Расчеты химико-технологических процессов. – М. : Химия, 2018. С. 10-15.
28. Эффективная практика глубокой переработки газового сырья в химическую продукцию на предприятиях ООО «Тольяттикаучук» и используемые технологические процессы / Под ред. Э.А. Майера. Томск : ИД ТГУ. 2018. 476 с.
29. Gokel G.W. Dean's handbook of organic chemistry. The McGraw-Hill Companies. 2018. 1043 p.
30. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology v.8, New York : John Wiley & Sons, Inc, 2017. 559 p.
31. Lide David R. (ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90 Edition. NewYork, 2019. 2760 p.
32. Moore J.H., Spencer N.D. Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry, Institute of Physics, 2019. 2814 Pages.
33. Morton Maurice. Rubber technology. Springer-science+business media,B.V., 2019. 643 с.
34. Process for preparation of butyl rubber using activated alkylaluminum halides. US6403747B2.2018.

# Приложение А

## Схема смесителя типа «диффузор-конфузор»

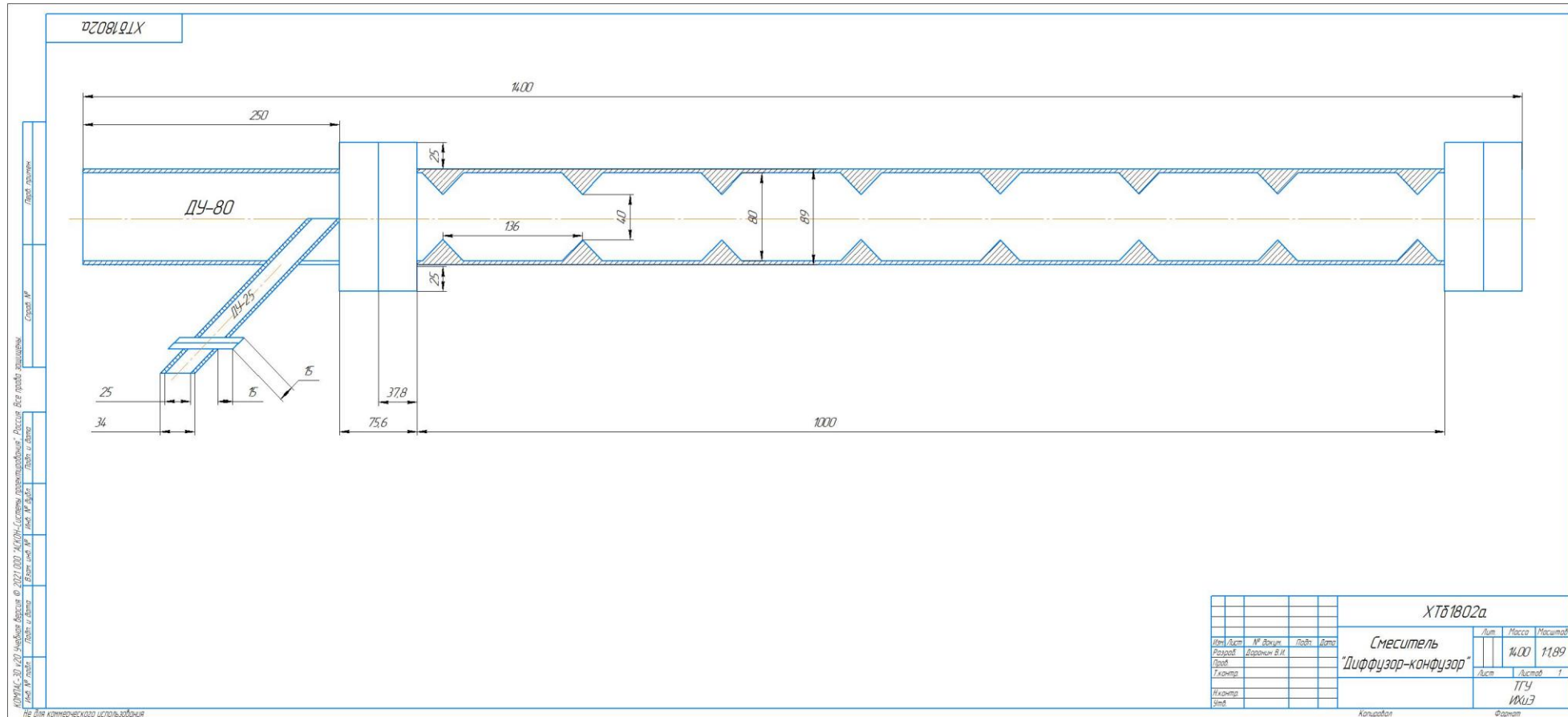


Рисунок А 1 – Схема смесителя с каналом «диффузор-конфузорного» типа