

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 86 страниц, 8 рисунков, 26 таблиц, 38 литературных источников, 3 листа графических материалов.

ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА ПРОИЗВОДСТВА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ, ТЕПЛОВОЙ РАСЧЕТ, МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ, КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА, ОХРАНА ТРУДА И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.

Объектом разработки является производство поливинилкарбазола. Цель проектирования – разработка комплекса взаимосвязанных процессов, обеспечивающих выработку требуемого поливинилкарбазола нужного качества при минимальной себестоимости.

Область применения поливинилкарбазола, как светочувствительного материала весьма разнообразна: Поливинилкарбазол легко перерабатывается в прозрачные пленки. Эти пленки нашли применение в электрофотографии. Для этой цели в пленку ПВК вводят сильный электроноакцептор (хиноны, полинитросоединения), который с ПВК образует комплекс с переносом заряда. С помощью поливинилкарбазола можно создавать микрофильмы. Для этого на тонкую лавсановую основу наносят тончайший прозрачный слой никеля, а сверху - фоточувствительный слой из поливинилкарбазола. Изображение проецируют и закрепляют, как на обычной ксерокопии. Стереть изображение с пленки уже нельзя. Зато можно что-то добавить - для этого достаточно повторить еще раз все этапы ксерокопирования. Не менее ценны диэлектрические свойства поливинилкарбазола, не изменяющиеся заметно в широком интервале частоты тока и температур.

## Содержание

Введение.....	9
1. Литературный обзор.....	11
2. Техничко-экономическое часть.....	14
2.1 Способы полимеризации.....	14
2.2 Свойства исходного сырья 9-винилкарбазола.....	17
2.2.1 Физические свойства 9-винилкарбазола.....	17
2.2.2 Химические свойства 9-винилкарбазола.....	18
2.3 свойства полученного продукта ПВК.....	20
3. Теоретическая часть.....	24
3.1 Общие закономерности радикальной полимеризации.....	24
3.2 Суспензионный способ проведения радикальной полимеризации.....	27
4. Описание технологической схемы .....	28
4.1 Характеристики используемого сырья.....	29
5. Инженерные расчеты.....	32
5.1 Материальный расчет.....	32
5.2 Технологический расчет реактора.....	37
5.2.1 Выбор типа основного аппарата.....	37
5.2.2 Выбор материала.....	38
5.2.3 Расчет размеров аппарата.....	40
5.3 Тепловой расчет.....	41
5.4 Аппаратурный расчет.....	45
5.4.1 Основной аппарат.....	45
5.4.2 Подбор вспомогательного оборудования.....	53
6. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	55
6.1 Расчет материальных затрат НТИ.....	55

6.2	Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ.....	56
6.3	Основные заработные платы исполнителей темы.....	57
6.4	Отчисления во внебюджетные фонды.....	59
6.5	Накладные расходы.....	61
6.6	Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта.....	61
6.7	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	62
7.	Социальная ответственность.....	67
7.1	Характеристика вредных факторов производственной среды.....	67
7.1.1	Вредные вещества.....	67
7.2	Анализ опасных факторов производственной среды.....	69
7.2.1	Механические опасности.....	69
7.2.2	Термические опасности.....	69
7.2.3	Электробезопасность.....	70
7.2.4	Пожаровзрывобезопасность.....	71
7.3	Охрана окружающей среды.....	73
7.3.1	Воздействие на атмосферу.....	73
7.3.2	Воздействие на гидросферу.....	73
7.3.3	Воздействие на литосферу.....	73
7.4	Защита в чрезвычайных ситуациях.....	74
7.5	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	78
	Заключение .....	82
	Список литературы.....	83

## Введение

Роль коксохимической промышленности, так же как и нефтехимической, заключается в крупной поставке сырья для органического синтеза, широким ассортиментом выпускаемой продукции. Так же стоит иметь в виду, что химические продукты коксования являются попутными продуктами, получаемые при производстве кокса. Их выделение всегда целесообразно, так как затраты необходимы не на их получение, а лишь на их выделение.

Независимо от сорта углей, подвергающихся коксованию, режимом коксования и прочих факторов качественный состав антраценов любых заводов одинаков: все они на 85-90% состоят из трех веществ антраценов, карбазола и фенантрена, находящиеся там в различных соотношениях.

В настоящее время можно с уверенностью утверждать что карбазол может являться надежной сырьевой базой для создания ряда производств органического синтеза.

Впервые промышленный синтез на основе карбазола получил свое развитие в Германии в 1910г., тогда из него начали производить высокопрочные кристаллы. Чуть позже карбазол нашел себе применение в качестве сырья для производства азотолов, и конечно полимеров и сополимеров 9-винилкарбазола, производство которых началось в США в 1942 г.

В настоящее время карбазол выделяется и производится только в Донецке, в количестве в качестве реактива. Хотя в Германии его используют для получения термостойких полимеров и сополимеров, обладающих необычайно низкой электропроводимостью, а также для получения красителей.

В 1957 году впервые запатентовано и описано применение полимеров и сополимеров на основе 9-винилкарбазола в качестве оптически чувствительной пленки [1].

Интерес к этим полимерам заключается в уникальности и ценности их свойств: диэлектрическими, механическими и фоточувствительными.

## 1. Литературный обзор

После открытия Г. Хеглем фоточувствительных свойств у ПВК [10] в середине 50-х гг полимер на основе карбазола родился заново. Это показало возможность создания разнообразных систем записи информации: электрофотографии, термопластической записи, голографии и т.д. Данный мономер представляет огромный интерес по причине огромной практической ценности полимеров и сополимеров на его основе, обладающие высокими фоточувствительными и диэлектрическими свойствами.

В литературе [1] большое количество примеров инициирования полимеризации 9-винилкарбазола путем переноса заряда. В качестве инициатора используют 1,3,5-тринитробензол, тетрацианоэтилен, малеиновый ангидрид [2-4]. Также могут реагировать и другие инициаторы, в том числе нитросоединения,  $CCl_4$  и четырехбромистый углерод.

Литературные источники [5-7] указали, что полимеризация ВК в  $CCl_4$  или  $SVCl_4$ , носят специфический характер, так как скорость реакции ВК в присутствии  $SVCl_4$  в 9 раз выше чем в бензоле с ДАК [5]. Так же по мнению ряда ученых имеются противоречия в результатах в эффективности  $CCl_4$ , обусловлены присутствием хлора в нем. Так же ученые из Германии [8] отмечали, что ВК не полимеризуется в присутствии  $CCl_4$ , который был свободен от хлора. Описывалось о появлении желтого цвета и полимеризации в том случае, когда к мономеру были добавлены следы хлора. Авторы считали, что желтое окрашивание продуктов подтверждает наличие катионов-радикалов (КР) Вюрстера, образующегося при взаимодействии ВК с окислителем, например, хлором.

Эти данные были опровергнуты учеными Брайтенбахом и Олаем [7], которые исключили возможность присутствие малейшего количества каталитически активного хлора, подвергнув  $CCl_4$  самой жесткой очистке, такое как кипячение гидридом кальция в течении нескольких часов с последующей перегонкой под азотом через конденсатор, наполненный

активированной окисью алюминия. Хорошо очищенные и высушенные в вакууме ВК и  $CCl_4$  отдельно дегазировали, а затем последний перегонялся и добавлялся к ВК в темноте. Они сделали следующие выводы:

1. Полимеризация имеет место быть, несмотря на использование тщательно очищенного  $CCl_4$
2. Чистый  $CCl_4$  дает более низкую скорость полимеризации в сравнение с исходным
3. Добавка небольшого количества хлора к исходному  $CCl_4$ , не ведет к заметному влиянию на скорость полимеризации.

4. полимеризация не ведет к изменению какой-либо окраски

В  $CBr_4$  также наблюдается полимеризация ВК, сопровождающаяся изменением цвета от желтого до коричневого. При облучении длиноволновым УФ-светом раствора ВК полимеризация протекает очень быстро. После выключения источника света скорость полимеризации не изменяется.

При облучении бензольного раствора  $CBr_4$  и добавки чистого мономера только после отключения источника света наблюдается такая же полимеризация, скорость которой все же в два раза ниже, чем максимальная скорость при непосредственной полимеризации в присутствии  $CBr_4$  и света. На основании этих фактов авторы работы [5] предполагают, что в иницировании полимеризации при облучении раствора  $CBr_4$  существенную роль играет продукт разложения  $CBr_4$ , а именно  $HBr$ , поэтому полимеризация должна протекать по обычному катионному механизму.

Впервые радиохимическую полимеризацию ВК в присутствии  $CCl_4$  при 303К ученые Шапиро и Харди [9] предположили, что полимеризация протекает вследствие распада окрашенного комплекса ВК с  $CCl_4$ , на свободные радикалы.

Брайтенбах[6] считал, что более вероятным является катионный механизм. Исследования по сополимеризации, выполненные с

метилметакрилатом и ВК в  $\text{CCl}_4$  при 303К, привели только к образованию гомополимера ВК.

Эллинджер[10] отмечал, что в очищенном  $\text{CCl}_4$  не наблюдалось изменения цвета, когда смесь ВК и  $\text{CCl}_4$  выдерживали на свету или в темноте при комнатной или выше температуре в течении двух дней. При введение в систему ВК- $\text{CCl}_4$  метилметакрилата на свету смесь оставалась бесцветной даже через два дня, при чем в конце исследования, смесь стала сиропообразной. После 5 дней смесь затвердела и приобрела оранжевую окраску. Однако, смесь, выдержанная в темноте, была совершенно бесцветной даже после 9 дней. Полимеризация возникшая при дневном свете с чистым  $\text{CCl}_4$ , объяснялось фотолизом  $\text{CCl}_4$ , дающим радикалы  $\text{CCl}_2$  и  $\text{CCl}_3$ .

Бисвас и Хозал[11] сделали несколько сообщений по поводу системы ВК- $\text{CCl}_4$ . Так, смесь ВК в  $\text{CCl}_4$  приобрел желтую окраску и полимеризовалась только на свету. При выдерживании ВК в чистом  $\text{CCl}_4$  в темноте в течение двух дней окрашивание и сопровождающая его полимеризация не была замечена. В подобных условиях некоторые растворы окрасились в желтый цвет в течение нескольких минут на прямом солнечном свете при 307К. в рассеянном солнечном свете окрашивание происходило постепенно и выход полимера был не менее 2,0 % за один день. В отсутствие кислорода как скорость полимеризации, так и молекулярная масса поливинилкарбазола увеличивается.

Бисвас и Хозал[11] предполагали, что следы воды могли повлиять на их результаты, так как они не смогли связать растворимую влагу в реагентах.

Берзин В.И [12] исследовал кинетику полимеризации ВК в  $\text{CCl}_4$  под влиянием ДАК и показал, что процесс протекает по радикальному механизму.

## 2. Техничко-Экономическая часть

Полимеры на основе карбазола до сих пор привлекают внимание исследователей по причине их высокой практической ценности. Так поли-9 винилкарбазол хорош собой в применение в качестве диэлектрика. Так же поли-9-винилкарбазол остается непревзойденным по комплексу эксплуатационных характеристик и используется в различных системах записи информации-электрофотографии, голографии, термопластической записи и др.

### 2.1 Способы полимеризации

Производные винилкарбазола можно полимеризовать всеми известными в промышленности способами. Полимеры, полученные разными способами, заметным образом различаются по своим свойствам и, как следствие, по назначению. Не случайно, поэтому к отдельным типам мономеров применяют определенные методы полимеризации, которые характерны именно для них. Так, для производных винилкарбазола широко распространен суспензионный метод. Рассмотрим все виды полимеризации в отдельности [1, с. 52].

1) *Полимеризация в блоке.* Она протекает в среде полимеризующегося мономера под действием инициатора и тепла. По сравнению с другими методами полимеризация в блоке на первый взгляд может показаться наиболее простой и легкой. В действительности же это не так [1, с. 52]. При блочной полимеризации, вследствие большой ее скорости, низкой теплопроводности мономера и полимера и высокой вязкости сиропа (раствора образующегося полимера в мономере), трудно контролировать молекулярную массу полимера и отводить теплоту полимеризации. При недостаточном отводе тепла в реакционной смеси резко повышается температура, что приводит к ускорению реакции и образованию полимера с низким молекулярным весом (и худшими механическими свойствами) и возникновению пузырей в изделиях.

2) *Полимеризация в растворе.* По этому методу полимеризацию проводят в среде соответствующего растворителя и получают однородный раствор полимера. Скорость полимеризации зависит от растворимости полимера. Чем хуже он растворяется, тем быстрее протекает полимеризация. Некоторые растворители заметно снижают скорость полимеризации и молекулярную массу полимеров. С понижением концентрации мономера в растворителе уменьшается скорость процесса и молекулярная масса образующегося полимера падает [2, с. 335]. Поливинилкарбазолы, полученные таким методом, представляют собой порошки кремового цвета, хорошо растворимы в ароматических углеводородах предельного ряда, а так же в эфирах.[3, с. 74].

2) *Полимеризация в эмульсии.* Метод эмульсионной полимеризации очень эффективен для производства ряда полимеров. Особенно он выгоден, если полимер можно применять в виде латекса. Их наносят на различные поверхности, в результате испарения воды полимер коагулирует и образует покрытие. Важнейшим свойством эмульсии является ее стабильность при хранении и применении. Сравнение скоростей полимеризации в блоке, растворе, эмульсии и суспензии показывает, что наиболее быстрое образование полимера наблюдается при эмульсионной полимеризации. Это, видимо, обусловлено большой дисперсностью мономера и наличием эмульгатора, который снижает вероятность обрыва цепной реакции [2, с. 337].

3) *Полимеризация в суспензии.* В суспензии можно осуществить синтез в более узком температурном интервале, регулируя молекулярную массу концентрацией инициатора. С экономической точки зрения периодический процесс в суспензии выгоден тем, что позволяет быстро менять режим и получать различные марки продуктов. В начальной стадии реакции система представляет собой эмульсию капель мономера в воде. Инициатор растворим в мономере. Эмульсия нестабильна, существует за счет интенсивного перемешивания. Образование полимера в ходе процесса приводит к повышению его концентрации в каплях мономера и увеличению их вязкости. Суспензия, как таковая, образуется только тогда, когда конверсия достигает примерно 70 %. Суспензионная полимеризация, проводимая в изотермических условиях, позволяет получить более однородный продукт, чем полимеризация в массе [3, с. 65].

Полимер образуется в виде мелких гранул, пригодных для дальнейшей переработки в изделия. Гранулы отделяют и высушивают в гребковых сушилках.

В качестве инициатора радикальной полимеризации используют перекиси, азо-бис-изобутиронитрил и некоторые окислительно-восстановительные системы. В качестве инициатора процесса полимеризации будем использовать перекись бензоила (ПБ). Энергия активации спонтанного распада ПБ составляет около 126 кДж/моль (30 ккал/моль). Свойства ПБ представлены в таблице 1 [4, с. 168].

Таблица 1 - Свойства перекиси бензоила

Характеристика	Значение
Молекулярная масса	242,23
Температура плавления, °С	107
Температура разложения, °С	108
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,334

Недостаток суспензионной полимеризации, как и в случае эмульсионной полимеризации, - необходимость отмывки полимера от стабилизатора суспензии.

## **2.2 Свойства исходного сырья (9-винилкарбазол).**

### **2.2.1 Физические свойства 9-винилкарбазола.**

9-винилкарбазол является бесцветным кристаллическим твердым веществом, темнеющим на свету. Нерастворим в воде, но растворим в этаноле, пентане, гексане, диоксане, ацетоне, бензоле и его производных, циклогексане,  $CCl_4$ , хлороформе, хлористом метиле и др. [3, с. 14].

#### *Температура плавления*

В литературе [8] указаны различные температуры плавления ( $T_{пл.}$ ) ВК - от  $60^{\circ}C$  до  $70^{\circ}C$ . Нижние значения температуры плавления  $60 \div 64$  относятся к техническим продуктам. Принято считать чистым ВК с  $T_{пл}$   $66 \div 67^{\circ}C$ .

#### *Температура кипения*

Определить истинную температуру кипения ( $T_{кип}$ ) ВК очень тяжело, так как прежде чем достигнуть температуры кипения, начинается его сублимирование. В работе [11] были получены следующие значения.

Таблица 2- температура кипения ВК

Т. кип, $^{\circ}C$	Упругость пара, мм.рт.ст
110	1
150-155	2

#### *Плотность винилкарбазола*

Зависимость плотности ВК ( $\rho_m$ ) и его полимера ( $\rho_{п}$ ) от температуры задают следующим образом:

$$\rho_m = 1,168 - 6,9 \cdot 10^{-4} \cdot T$$

$$\rho_{п} = 1,290 - 3,0 \cdot 10^{-4} \cdot T$$

Где  $T$  - температура,  $^{\circ}C$

### *Вязкость винилкарбазола*

Таблица 3- вязкость ВК в зависимости от температуры

Температура, °С	Вязкость, спз
70	4,47
80	3,45
90	2,69
100	2,14
110	1,87
120	1,66

### **2.2.2 Химические свойства 9-винилкарбазола**

Химические свойства ВК определяются главным образом наличием винильной группы, связанных с иминным азотом. Поэтому для него характерны основных типа реакций реакции с расщеплением связи С-N и реакции присоединения к двойной связи винильной группы, к последним относятся также реакции полимеризации и сополимеризации.

#### *Реакции присоединения по двойной связи.*

В соответствии с выраженным эффектом р $\pi$ -сопряжения и повышенной электронной плотностью на двойной связи винильная группа ВК обладает очень высокой активностью к действию электрофильных реагентов и свободных радикалов легко вступает в реакции (2+2)-циклоприсоединения с электронодефицитными олефинами и практически инертна к нуклеофильным реагентам.

ВК очень легко при низких температурах реагирует с галогенами и межгалогидными соединениями, образуя в зависимости от условий соединения разнообразного строения: полимеры, молекулярные комплексы, продукты присоединения по С=С связи и галогенирования ядра.[20]

Взаимодействие ВК с йодом приводит к катионной полимеризации. Г.Клемо и В. Перкин определили, что ВК неустойчив в водных средах, содержащих кислоты, и легко гидролизуется. Однако выделить карбазол в результате гидролиза удавалось только в присутствии гидразин гидрата.

ВК достаточно инертен по отношению к спиртам, но под действием электрофильных катализаторов проходит быстрое присоединение спиртов к винильной группе с получением 9-(1-алкокс этилкарбазолов).

ВК реагирует также с сероводородом и меркаптанами следующим образом. Если на раствор ВК в этиловом действовать  $H_2S$  в присутствии небольшого количества едкого кали, то после охлаждения выделяется В,В-бис-(9-карбазолил)диэтилсульфид

*Реакция замещения при двойных связях.*

Этот тип превращений исследован в меньшей степени, чем реакции присоединения. Практически все известные примеры таких реакций уже упоминались ранее.

По радикал механизму идут сложные фотохимические превращения ВК в  $CCl_4$ , в которых с небольшим выходом (5-20%) наряду со многими другими образуется вещество формального замещения в винильной группе. Один из атомов хлора в 9-(1,2-дихлорвинил)карбазоле замещается этоксидным радикалом при обработке спиртовой щелочью, но не известно ни точного строения продукта, ни того, протекает ли реакция через нуклеофильное замещение, либо через стадию отщепления-присоединения.

*Реакция окисления.*

Долгое время считалось, что ВК сравнительно устойчив к действию окислителей. В настоящее время становится ясным, что в определенных условиях реакции окисления винильной группы довольно характерны для 9-винилкарбазолов и их можно использовать в синтезе различных производных карбазола. В частности, уже отмечалась решающая роль кислорода в процессах циклодимеризации ВК

### **2.3 Свойства полученного продукта ПВК**

Поливинилкарбазол - азотосодержащее гетероциклическое соединение, имеющее циклическую систему из одного пирольного и двух конденсированных с ним бензольных колец[21].

Имея дифенильную связь, мы можем ожидать проявления «дифенильной» ориентации при вступлении заместителей в ароматические кольца, но имея одновременно и NH-группу дифениламинного типа, мы вправе ожидать ориентации по типу молекулы дифениламина. Поскольку эти направления ориентации неравнозначны и даже противоположны, они конкурируют и в определенных условиях может преобладать одно из них. Чаще всего проявляется дифениламинная ориентация. Во всех случаях можно говорить лишь о преимущественной ориентации, но не об исключительном, а потому может быть всегда образование не исключительно одного изомера, а преимущественно одного изомера при реакциях замещения. Практика нитрования, ацилирования и галогенирования это подтверждают.

Вторая особенность молекулы карбазола состоит в том, что это  $\pi$ -избыточный гетероцикл, т.е. ароматическая система у него подобна, например, анилину. В этот  $\pi$ -электронной плотности вносит свой вклад р-электронов азота. Таким образом, при всей своей амфотерности (как любой амин) карбазол выступает в реакциях по NH-группе скорее как кислота, нежели как основание. Отсюда вытекает возможность получения большего разнообразия производных в тех реакциях NH-группы, где она выступает как кислота. Слабые же основные свойства NH-группы часто не дает возможности наблюдать заметное комплексообразование с участием р-электронной пары азота.

Включение р-электронов азота в общую систему сопряжения приводит к сосредоточению избытков  $\pi$ -электронных плотностей у фениленовых колец в п- и о-положениях к азоту, что таким образом усиливает «дифениламиную» ориентацию при замещениях и увеличивает общую  $\pi$ -электронную плотность в фениленовых кольцах по сравнению с бензолом.

Поэтому вытекает ряд важных практических следствий:

1. Для карбазола как для  $\pi$ -избыточного гетероцикла наиболее характерны при замещениях атомы электрофильного типа; могут иметь значения и свободнорадикальные процессы замещения, но нуклеофильное замещение для него наблюдаться не может;
2. Изменение кислотности среды вызывает изменение делокализации р-электронов азота, что может привести к изменению ориентации и возможности получения новых изомеров, редких при обычной «дифениламинной» ориентации. Следует добавить, что изменение кислотности будет влиять и на термодинамику разрыва связи N-H.

Отсюда видно, как важно знать кислотно-основные свойства карбазолов и сред, в которых осуществляется их взаимодействие с реагентами.

Третья особенность молекулы карбазола состоит в относительной независимости его фениленовых колец, что вызвано, с одной стороны, симметричностью определенной структуры и, с другой стороны - достаточно высокой степенью ее стабильности. Однако, проверка этого правила методами квантовой химии и экспериментами говорит значительной его ограниченности и условности.

Обладая известным  $\pi$ -электронной плотности из-за участия р-электронов гетероатома в сопряжении и имея гетероатом с парой р-электронов, карбазол является дважды основанием и поэтому должен подвергаться в первую очередь электрофильным атакам и по азоту и по фениленовым кольцам. С другой стороны, имея C-H и N-H связи, способные

ионизировать по типу кислот, карбазол является дважды кислотой- С-Н и N-Н кислотой. Однако, вследствие сосредоточения на всех атомах С избытков  $\pi$ -электронной плотности кислотность С-Н связей чрезвычайно мала и практически не проявляется. Проявляется только кислотность N-Н связи, при ионизации которой карбазол превращается в ионную пару, содержащий потенциальный анион. Но и это проявляется далеко не всегда, а лишь в присутствии достаточно сильных оснований, т.е. и как N-Н кислота карбазол является слабой кислотой [22].

В результате этого амфотерная молекула карбазола является очень слабым основанием и очень слабой кислотой. Это в свою очередь объясняет ее значительную стойкость к действию кислот и оснований и определяет общие условия, в которых должны осуществляться кислотно-основные взаимодействия с участием карбазола.

При учете всего сказанного было уделено основное внимание на изучении основных процессов реакции карбазола:

1. При замещении преимущественно в фениленовые кольца - на процессе ацетилирования
2. При замещении водорода у азота:
  - а) на взаимодействии карбазола с эпоксидами,
  - б) на взаимодействии карбазола с виниловыми эфирами.

#### *Исследование взаимодействия карбазола с виниловыми эфирами.*

Эти реакции открыли интересные возможности получения 9-винилкарбазолов и их гамологов. Чрезвычайная лабильность простых и сложных виниловых эфиров позволила рассматривать их как потенциальных доноров винильных групп ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), для введения которых в кислоты и спирты Эдельманом был использован путь так называемого «перезтерификация»-«перевинилирования»[23].

Поэтому более важным стал процесс взаимодействия в основных средах и, как это говорилось ранее, условия, способствующие ионизации

карбазолов и, кстати, не вызывающие полимеризацию сложных виниловых эфиров, т.е. катализаторная пара - щелочь+ацетон (или другой протоноакцепторный растворитель) должны были способствовать успеху дела.

В результате было установлено, что винилацетат (а потом и другие сложные виниловые эфиры) легко взаимодействует с карбазолом и его 3-Cl и 3-NO<sub>2</sub> –производными в ацетоне под действием температур (-20) ÷(+50 °C). Однако, в этих условиях реакция одновременно протекает в двух направлениях:

1. С образованием продуктом присоединения – 3-х-9-карбазолов
2. 3-х-9-ацетилкарбазолов, причем соотношение этих веществ резко изменяется в зависимости от условий, особенно при изменении температуры.

Что касается других сложных виниловых эфиров, то они ведут себя неодинаково. Некоторые из них, например, винилбензоат и винилкапронат, действуют подобно винилацетату, давая оба продукта параллельно, другие, например, винилформиат и винилмонохлорацетат, дают почти целиком только 9-ацилкарбазолы и реакции идут труднее. Препаративные выходы продуктов присоединения достигают 70-80%, причем характерно, что примеси в исходном карбазоле антрацена и фенантрена (до 20%) не уменьшают скорость реакции (заканчивающуюся в течение одного часа) и не снижают выходов продукта присоединения, ввиду чего в реакцию можно вводить технические сорта карбазола.

### 3. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### *3.1 Общие закономерности радикальной полимеризации*

Радикальная полимеризация - один из основных промышленных методов, которым получают более половины производимых в мире полимеров, в т. ч. полиэтилен (высокого давления), полистирол, сополимеры этилена и стирола, поливинилхлорид, ряд синтетических каучуков и водорастворимых карбоцепных полиэлектролитов.

Процесс полимеризации протекает путем разрыва одних валентных связей и образование новых. При этом, в зависимости от условий реакций и природы мономеров, может происходить гетеролитический разрыв с образованием ионов или гомолитическое расщепление, приводящее к возникновению свободных радикалов. В соответствии с этим различают ионную полимеризацию, протекающую через стадию образования ионов, и радикальную, в которой участвуют свободные радикалы.

Полимеризационные процессы, кроме того, делятся на цепные и ступенчатые. В первом случае реакция протекает согласно законам цепных реакций и не сопровождается образованием низкомолекулярных полимеров. При ступенчатой полимеризации реакция происходит ступенчато с постепенным нарастанием молекулярной массы; от цепной полимеризации она отличается еще тем, что растущие цепи являются стабильными соединениями, которые могут быть выделены на любой стадии процесса.

Радикальная полимеризация является типичной цепной реакцией; об этом говорят резкое влияние незначительных примесей и формы реакционного сосуда на скорость реакции, высокий квантовый выход ее, наличие начального индукционного периода, когда полимеризация протекает очень медленно, и S-образная форма кинетической кривой.

Полимеризация 9-винилкарбазола проходит под действием тепла, но даже при высоких температурах, протекает относительно медленно. Поэтому реакцию полимеризации проводят в присутствии инициаторов.

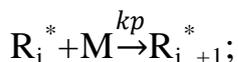
Инициаторы различаются между собой по активности и скорости распада, вследствие чего они по-разному воздействуют на ход полимеризации. При блочной и суспензионной полимеризации в качестве инициаторов обычно используют перекись бензоила и динитрилазобисизомасляной кислоты. В данной работе в качестве инициатора будем использовать перекись бензоила (ПБ).

Кинетическая схема радикальной полимеризации включает четыре элементарные стадии: иницирование, рост, передачу и обрыв цепи. На стадии иницирования образуются первичные радикалы мономера в результате непосредственно энергетического воздействия (тепло, химическое иницирование, УФ либо ионизирующее излучение).

Иницирование:



Рост цепи:



В некоторый момент времени реакции наблюдается прекращение роста полимеризационной цепи и ее обрыв. На этой стадии происходит исчезновение свободной валентности или заряда [7, 19].

Реакция передачи цепи состоит в переносе активного центра, возбуждающего полимеризацию, от растущей полимерной цепи на другую частицу, которая называется передатчиком цепи.

При этом получается новая частица, способная иницировать полимеризацию и неактивная, «мертвая» макромолекула.

Возможно несколько способов передачи цепи:

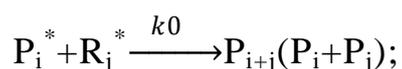
- передача цепи на растворитель
- передача цепи на мономер

- передача цепи на инициатор
- передача цепи на полимер

Если реакционная способность новых радикалов, возникших при передаче цепи, мало отличается от активности первоначальных, то передача цепи не окажет существенного влияния на скорость полимеризации, но вызовет снижение молекулярной массы полимера из-за более раннего обрыва цепи растущего радикала [6, 104].

Реакция обрыва осуществляется различными путями в зависимости от природы макрорадикала, его величины и строения, вязкости среды и т.д. Чаще всего обрыв происходит за счет соединения двух макрорадикалов между собой, то есть это реакция рекомбинации.

Взаимодействие двух макрорадикалов может происходить и вследствие отщепления атома водорода или галоида от конечного звена одного макрорадикала и перевода его к другому с насыщением его свободной валентности. В этом случае при обрыве цепи образуется две молекулы, одна из которых имеет в конечном звене двойную связь, то есть это реакция диспропорционирования.



Здесь  $k_{ин}$  - константа скорости иницирования, т.е. образование в реакционной системе радикалов  $R_i$ , способных начать реакцию роста цепи;  $R_i$  и  $R_j$  — растущие макрорадикалы, содержащие соответственно  $i$  и  $j$  мономерных звеньев;  $P_i$  и  $P_j$  - макромолекулы, содержащие  $i$  и  $j$  мономерных звеньев;  $k_p$ ,  $k_m$ ,  $k_s$ ,  $k_0$  - соответственно константы скорости роста цепи, передачи цепи на мономер, растворитель и обрыва полимерных цепей, которые принимаются независимыми от длины цепи.

### ***3.2 Суспензионный способ проведения радикальной полимеризации***

Одним из способов проведения радикальной полимеризации является суспензионная полимеризация.

Важную роль при суспензионной полимеризации играют поверхностно - активные вещества, применяемые в качестве стабилизаторов суспензии. Существует много органических водорастворимых веществ, которые благодаря специфической молекулярной структуре действуют как защитные коллоиды или стабилизаторы суспензии. Это желатин, крахмал, метилцеллюлоза, водорастворимые соли полиакриловой и полиметакриловой кислот и поливиниловый спирт [1, 70].

При полимеризации в водной суспензии реакционная система представляет собой фактически множество микрореакторов, в которых процесс протекает в массе. Из-за малых размеров блока отношение его поверхности к объему велико, и теплоотвод реакционного тепла протекает без затруднения.

Регулируя отношение полимерной фазы к водной, можно контролировать температурный режим процесса с высокой точностью[3, 65].

#### 4. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

Суспензионная полимеризация поливинилкарбазола проводится в емкостных реакторах с якорной мешалкой и гладкой рубашкой для подогрева и охлаждения.

Гексан и ПБ подают в реактор через мерники, мономер загружают через люк. Время на загрузку составляет 0,5 часа. Температуру смеси в реакторе поднимают до 80 °С около 1 часа и выдерживают ее при работающей мешалке. Полимеризация протекает при температуре 80° С около 1,5 часов. После окончания реакции массу охлаждают до 30 °С, длительность охлаждения 1 час. Таким образом, продолжительность цикла работы реактора составляет 5,5 часов.

Полученная суспензия самотеком стекает на фильтр, где происходит отделение твердой фазы от жидкой и путем промывки гексаном. Жидкая фаза, содержащая непрореагировавший ПБ, ВК удаляется в виде фильтрата, а ПВК направляется на центрифугу, в которую для отмывки ПВК подается этанол.

При вращении потока с большой угловой скоростью крупные частицы полимера под действием центробежных сил отбрасываются к стенкам центрифуги. Возле стенок они движутся по спиральной траектории вниз и в виде сгущенной суспензии удаляются из центрифуги. Мелкие частицы полимера поднимаются во внутреннем спиральном потоке и также удаляются из центрифуги. Далее полимер, отжатый до 15 % - ной влажности, с помощью шнека подается на сушку. Сушка осуществляется парами азота до влажности 0,5 %. Сухие гранулы полимера направляют на упаковку.

#### 4.1 Характеристики используемого сырья

Таблица 4-физико-химические свойства применяемых веществ

Название вещества	Внешний вид	Плотность Кг/м <sup>3</sup>	Температура плавления °С	Температура Кипения °С	Свойства
9-винилкарбазол	Бесцветные кристаллы	1,19-1,20	64-66	120-140	Обладает очень высокой теплотой. Начало деформации изделий из ВК наблюдается лишь при темп. 127°С, хороший диэлектрик
Перекись бензоила	бесцветные кристаллы		106—108		растворяется в органических растворителях, в воде — плохо. При нагревании и действии ультрафиолетовых лучей ПБ разлагается взрывом.
Гексан	Бесцветная жидкость со слабым запахом	0,6548	-95	68	Из-за низкого октанового числа является нежелател

					ьной частью синтетического бензина. Пары гексана обладают сильным наркотическим средством
Вода техническая	Безцветная, прозрачная жидкость, не имеет запаха и вкуса	789-791	0	99,974	Массовая доля ацетона, %, не менее 99,5; массовая доля воды, %, не более 0,5;

Таблица5-физико-химические свойства готового продукта

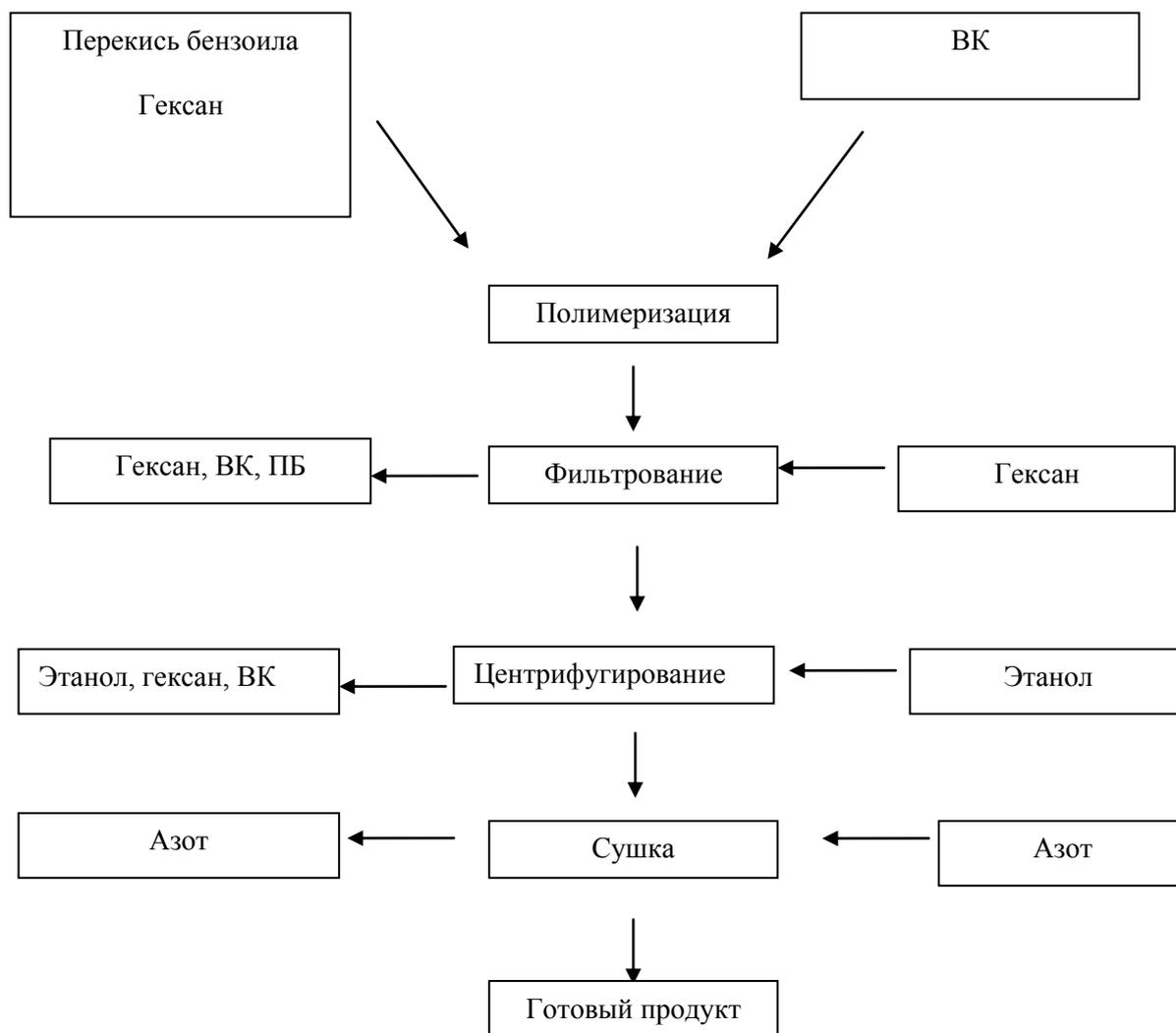
Название вещества	Внешний вид	Плотность Кг/м <sup>3</sup>	Температура плавления °С	Температура Кипения °С	Свойства
Поливинилкарбазол (ПВК)	аморфный прозрачный бесцветный хрупкий полимер	1,3-1,4	99	270	Гидрофобен (водопоглощение 0,1%), устойчив в кипящей воде, разб.

					кислотах, щелочах, HF; деструктир уется при нагревани и с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> или HNO <sub>3</sub> ,
--	--	--	--	--	--

## 5. ИНЖЕНЕРНЫЕ РАСЧЕТЫ

### 5.1 Материальные расчеты

#### 1. Рисунок 1. Блок-схема.



## 2. Материальный баланс

Годовая производительность цеха 1500 т/год

Годовой фонд рабочего времени  $365-24=341$  дней

24 дня- на капитальный ремонт и профилактику производства.

Производительность в сутки без учета потерь составляет:

$$P_c = \frac{1500}{341} = 4400 \text{ кг/сут}$$

Потери винилкарбазола по стадиям равны:

- потери при полимеризации – 0,7 %
- потери при осаждении – 0,3 %
- потери при центрифугировании и промывке – 0,1 %
- потери при сушке – 0,2 %
- потери при упаковке – 0,2 %

Итого  $\alpha = 1,5\%$ . Тогда производительность в сутки с учетом потерь составляет:

$$P_{\text{сп}} = \frac{4400}{1 - 1,5/100} = 4470 \text{ кг/сут}$$

Производительность в сутки без учета потерь на абсолютно сухой полимер (влажность готового продукта – 4 %):

$$P'_c = 4400 / \left(1 + \frac{4}{100}\right) = 4230 \text{ кг/сут}$$

Производительность в сутки с учетом потерь на абсолютно сухой полимер составляет:

$$P'_c{}^{\text{п}} = 4470 / \left(1 - \frac{4}{100}\right) = 4300 \text{ кг/сут}$$

Общие потери составляют:

$$П = P'_c{}^{\text{п}} - P'_c = 4300 - 4230 = 70 \text{ кг/сут}$$

Потери полимера по стадиям в весовых единицах составляет:

- полимеризация:  $70 \cdot 0,7 / 1,5 = 32$  кг/сут
- осаждение:  $70 \cdot 0,3 / 1,5 = 14$  кг/сут
- промывка и центрифугирование:  $70 \cdot 0,1 / 1,5 = 5$  кг/сут
- сушка:  $70 \cdot 0,2 / 1,5 = 9,3$  кг/сут
- упаковка:  $70 \cdot 0,2 / 1,5 = 9,3$  кг/сут

Рецептура загрузки сырья на полимеризацию:

ВК	100 вес. частей
Гексан	438,9 вес. частей
Инициатор(перекись бензоила)	0,5 вес. частей

Таблица 6 – Материальный баланс стадии получения ПВК.

Стадия полимеризации

Приход	кг/сут	%	Расход	кг/сут	%
ВК	4452,6	18,5	ПВК (+1,5 кг ВК)	4242,63	17,6
Гексан	19542,6	81,3	потери Гексан	32 19542,6	0,13 81,36
Инициатор (перекись бензоила) (0,5от мономера)	22,26	0,09	Инициатор (перекись бензоила)  ВК	11,13  220,1	0,05  0,9
Всего	24017,46	100	Всего	24017,46	100

Таблица 7 – Материальный баланс стадии получения ПВК.

Стадия фильтрации

Приход	кг/сут	%	Расход	кг/сут	%
1. ПВК	4242,63	17,6	ПВК содержащий (20% влажность, гексан, инициатор, ВК)	8683,87	36,15
2. Гексан	19542,6	81,36	Потери	14,0	0,05
– ВК	222,6	0,9	– Гексан	15634,08	65
– Инициатор	11,13	0,04	– ВК	178,08	0,7
			– инициатор	8,93	0,03
Всего	24018,96	100	Всего	24018,96	100

Таблица 8– Материальный баланс стадии получения ПВК.

Стадия промывки и центрифугирования

Приход	кг/сут	%	Расход	кг/сут	%
1. ПВК	4228,3	49,5	1. ПВК	4923,5	7,7
Гексан	3908,52	45,8	( влажность15%)		
– Инициатор	2,2	0,02	Гексан	424	4,9
– ВК	46,02	0,5	Потеря	5,0	0,05

2. Этанол	345	4,04	Этанол	345	4,04
			ВК	46,02	0,5
			Инициатор	2,2	0,02
			гексан	3484,5	24,0
					6
Всего	8530,37	100	Всего	8530,37	100

Таблица 9– Материальный баланс стадии получения ПВК.

Стадия сушки

Приход	кг/сут	%	Расход	кг/сут	%
1. ПВК (с влажностью 15%)	4923,5	62,5	1. ПВК (с влажностью 0,5%) потери	4300 9,3	54,5 0,11
2. Азот (60% от ПВК)	2954,1	37,5	2. Азот Гептан	2954,1 623,5	37,5 7,9
Всего	7877,60	100	Всего	7877,60	100

Таблица 10 – Материальный баланс стадии получения ПВК.

Стадия упаковки.

Приход	кг/сут	%	Расход	кг/сут	%
ПВК	4300	100	ПВК	4290,7	99,70
			Потери	9,3	0,30
Всего	4300	100	Всего	4300	100

## 5.2 Технологический расчет реактора

### 5.2.1 Выбор типа основного аппарата

Конструкция и режим работы химических реакторов определяется типом химической реакции, фазовым состоянием реагентов, характером протекания процесса во времени (периодический, непрерывный), режимом движения реакционной среды, тепловым режимом работы, видом теплообмена, видом теплоносителя. По конструкционным признакам все реакторы синтеза полимеров можно объединить в следующие группы: реакционные котлы с мешалкой, автоклавы, реакторы горизонтальные барабанного типа, трубчатки, колонные аппараты, ленточные реакторы, реакторы пленочного типа, полимерные формы, шнековые и др.

Особенности полимеризации в дисперсной фазе диктуют применение реакторов с эффективными и перемешивающими устройствами и внешними теплообменными поверхностями. Процесс ведут обычно периодически в кубовых реакторах, объем которых может достигать десятки кубометров [3, 167].

Реактор синтеза полимеров должен удовлетворять следующим требованиям. Прежде всего он должен иметь необходимый реакционный объем, обеспечивать заданную производительность и определенный



В таблице приводятся свойства и характеристики углеродистой и легированной сталей.

Таблица 11 – Характеристики и примеры использования сталей в оборудовании производств полимеров

Марка стали	ГОСТ	Свойства			Применение
		$\rho$ , МПа	$\sigma_y$ , МПа	$\delta_y$ , %	
X18H10T	7350-80	30	34	8	Центральные обечайки, крышки, фланцы, детали мешалок, горловины аппаратов и т.д.
X23H18	7350-80	40	10	8	
OX21C5T	7350-80	80	60	4	
X28Л					
Ст.3	380-80	20	00	6	Корпусные детали, рамы, лапы и стойки, крепежные и соединительные детали, детали трубопроводов, штуцера, фланцы.
Ст.5	380-80	80	60	9	
Ст.6	380-80	00	00	4	
40XH2MA 38XM10A					Гильзы и корпуса материальных цилиндров, червяки и наконечники шнеков литевых машин

В качестве конструкционного материала для изготовления обечайки будем использовать сталь X18H10T. Стальные детали, работающие в особо сложных условиях, подвергают термообработке (цементирование, азотирование, закалка) для увеличения твердости, износостойкости их рабочей поверхности [3, 156].

### 5.2.3. Расчет размеров аппарата

Общий объем реактора определяют по формуле [3, 123]:

$$V_p = \frac{R \times G \times \tau}{24 \times \rho \times \varphi};$$

где G – производительность аппарата по загрузке, кг/сут (из таблицы);

$\rho$  – плотность реакционной массы, кг/ м<sup>3</sup>;

$\varphi$  – коэффициент заполнения ректора ( $\varphi = 0,75 - 0,8$ );

R – коэффициент запаса производительности, ( $n = 1,1 - 1,15$ );

$\tau$  – время цикла работы реактора из теплового расчета равно 5,5 ч.

Найдём плотность смеси:

$$1/\rho_{см} = x_1/\rho_{вк} + x_2/\rho_{г} + x_3/\rho_{ин} + x_4/\rho_{п},$$

где  $\rho_{см}$  – плотность смеси;

$$\rho_{вк} \text{ – плотность ВК} = 1,168 - 6,9 \cdot 10^{-4} \cdot T$$

$$\rho_{пвк} \text{ – плотность воды} = 1,290 - 3,0 \cdot 10^{-4} \cdot T$$

$$\frac{1}{\rho_{см}} = \frac{0,17}{1,266} + \frac{0,009}{1,1128} + \frac{0,81}{0,655} + \frac{0,0005}{1,334} = 1,37 \frac{\text{г}}{\text{см}^3};$$

$$\rho_{см} = 0,7299 \text{ г/см}^3$$

$$V_p = \frac{n \times G \times \tau}{24 \times \rho \times \varphi} = \frac{1,1 \times 24017,46 \times 5,5}{24 \times 729,9 \times 0,8} = 0,899 \text{ м}^3;$$

В соответствии с ГОСТ 13372-78 принимаем объем реактора 1 м<sup>3</sup>.

Принимаем следующие геометрические размеры высота обечайки ( $H_{обеч}$ ) – 1259 мм, внутренний диаметр обечайки ( $D_{в}$ ) – 900 мм, поверхность теплообмена ( $F_{в}$ ) – 3,90 м<sup>2</sup>, высота рубашки ( $H_{руб}$ ) – 1000 мм, диаметр рубашки ( $D_{руб}$ ) – 1000 мм.

### 5.3. Тепловой расчет

Для проведения теплового расчета составим циклограмму работы реактора.

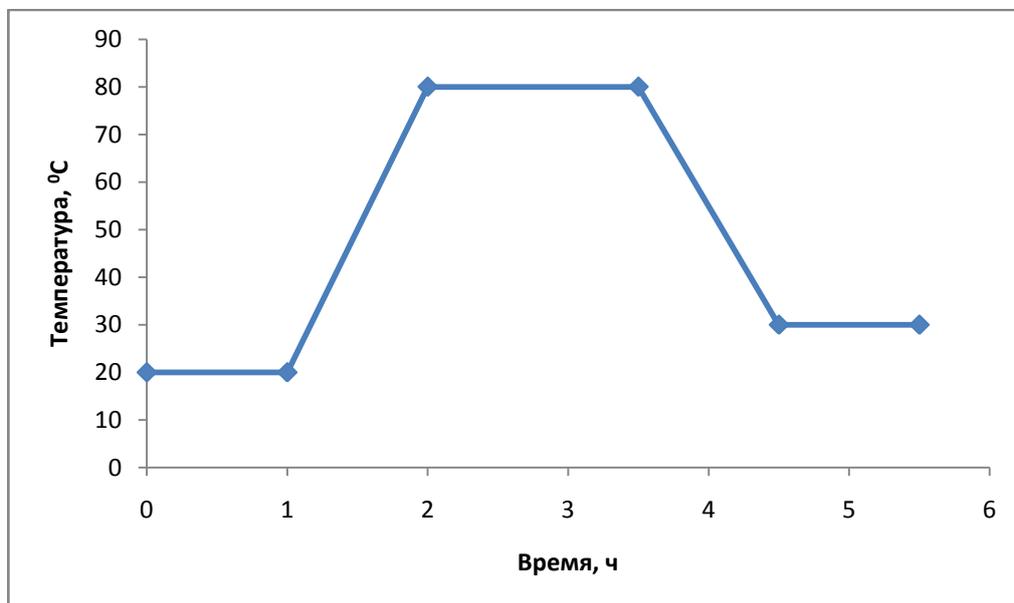


Рисунок 3 – температурная кривая процесса полимеризации 9-ВК.

Цикл работы реактора состоит из следующих стадий:

Загрузка – 1 ч

Нагрев от 20 °С до 80 °С – 1 ч

Полимеризация при 80 °С – 1,5 ч

Охлаждение до 30 °С – 1 ч

Выгрузка – 1 ч

Значения теплоемкостей перечислены в таблице[12].

Таблица12– Зависимость теплоемкостей от температуры

Вещество	Теплоемкость , кДж/кг·К					
	20 <sup>0</sup> С	40 <sup>0</sup> С	60 <sup>0</sup> С	70 <sup>0</sup> С	80 <sup>0</sup> С	90 <sup>0</sup> С
гексан	2009	2225	2296	2368	2440	2512

Используя закон сохранения энергии  $Q_{\text{прихода}} = Q_{\text{расхода}} + Q_{\text{потерь}}$  составим тепловой баланс для каждой стадии.

Количество тепла поступившего в реактор описывается уравнением приведенным ниже

$$Q_{\text{пр}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_{\text{меш}};$$

где  $Q_{\text{пр}}$  – количество тепла, пришедшего в реактор,

$Q_1$  – количество тепла, приходящее с сырьем

$Q_2$  – количество тепла, затраченное на нагревание

$Q_3$  – теплота полимеризации

$Q_4$  – количество тепла, выделяющееся при охлаждении

$Q_5$  – количество тепла, уходящее с готовыми продуктами

$Q_{\text{меш}}$  – количество тепла, поступающее при механическом вращении

мешалки

### 1. нагревание реакционной массы до температуры 20 °С

$$Q_{\text{пр}}^{20} = Q_{\text{вк}}^{20} + Q_{\text{гек}}^{20} + Q_{\text{пб}}^{20};$$

$$Q_1^{20} = (C_p^{20} \times T \times G)_{\text{вк}} + (C_p^{20} \times T \times G)_{\text{гек}} + (C_p^{20} \times T \times G)_{\text{пб}}$$

где  $c_p$  – теплоемкость, кДж/(кг·К),

$G$  – масса, кг,

$T$  – температура, К.

$$Q_1^{20} = (1,23 \times 20 \times 1113,12) + (2009 \times 20 \times 4885,62) + (37834 \times 5,565 \times 20) = 200250 \text{ кДж}$$

### 1. нагревание реакционной массы до температуры 60 °С

$$Q_{\text{пр}}^{60} = Q_{\text{вк}}^{60} + Q_{\text{гек}}^{60} + Q_{\text{пб}}^{60};$$

$$Q_2^{60} = (C_p^{60} \times T \times G)_{\text{вк}} + (C_p^{60} \times T \times G)_{\text{гек}} + (C_p^{60} \times T \times G)_{\text{пб}}$$

$$Q_2^{60} = (1,23 \times 60 \times 1113,12) + (2296 \times 60 \times 4885,62) + (37834 \times 5,565 \times 60) = 685758 \text{ кДж}$$

### 3. поддержание температуры полимеризации

Продолжительность 1,5ч.

$$Q_3^{80} = Q_{x.p.};$$

$$Q_3^{80} = 1330 \text{кДж};$$

### 4.охлаждение реакционной массы

$$Q_4^{60} = Q_{гек}^{60} + Q_{пвк}^{60} + Q_{вк}^{60};$$

$$Q_4^{60} = (C_p^{60} \times T \times G)_{гек} + (C_p^{60} \times T \times G)_{пвк} + (C_p^{60} \times T \times G)_{вк}$$

$$Q_4^{60} = (2296 \times 60 \times 4885,62) + (1,38 \times 60 \times 1060,62) + (1,23 \times 54,96 \times 60) \\ = 673158 \text{ кДж}$$

$$Q_5^{30} = Q_{гек}^{30} + Q_{пвк}^{30} + Q_{вк}^{30};$$

$$Q_5^{30} = (C_p^{30} \times T \times G)_{гек} + (C_p^{30} \times T \times G)_{пвк} + (C_p^{30} \times T \times G)_{вк}$$

$$Q_5^{30} = (2081 \times 30 \times 4885,62) + (1,38 \times 30 \times 1060,62) + (1,23 \times 55,02 \times 30) \\ = 305056,8 \text{ кДж}$$

### 5.Тепло вносимое мешалкой

$$Q_{меш} = Q_3 * 0,2$$

$$Q_{меш} = 1,47 * 0,2 = 0,29 \text{ кДж}$$

### 6. определение наиболее теплонапряженной стадии

$$q = Q/t,$$

где q – теплонапряженность, кДж/с;

t – время, с.

$$q_1 = Q_1/3600 = 200250 / 3600 = 55,6 \text{кВт};$$

$$q_2 = Q_2/3600 = 685758/3600 = 190,488 \text{ кВт};$$

$$q_3 = Q_3/3600 = 1330 / 1,5*3600 = 1,47 \text{ кВт};$$

$$q_4 = Q_4/3600 = 673158 / 3600 = 186,98 \text{ кВт};$$

$$q_5 = Q_5/3600 = 305056,8 / 3600 = 84,738 \text{ кВт};$$

$$Q_{\text{прих}} = 55,6 + 190,488 + 1,47 + 186,98 + 84,738 = 519,276 \text{ кВт}$$

$$Q_{\text{рас}} = 186,98 + 84,738 = 271,718 \text{ кВт}$$

$$Q_{\text{нагр}} = 519,276 - 271,718 = 247,638 \text{ кВт}$$

$$G_{\text{теплонос}} = \frac{Q_{\text{нагр}}}{c_{pH_2O}(t_{80} - t_{30})} = \frac{232,638}{4,19*50} = 1,11 \text{ кг} = 1,2 \text{ м}^3$$

Рассчитаем действительную площадь теплообмена, используя уравнение теплопередачи .

$$F = \frac{Q_{\text{нагр}}}{k \times \Delta T_{\text{ср}}};$$

где F – действительная площадь теплообмена, м<sup>2</sup>,

k – коэффициент теплопередачи = (800-1200) Вт/(м<sup>2</sup>·К) [10],

ΔT<sub>ср</sub> – средняя разность температур, К.

$$F = \frac{247,638}{950 \times 60} = 4,0 \text{ м}^2.$$

Подобранная поверхность теплообмена находится по формуле:

$$F = \pi * H * D$$

Где π = 3,1415

H = высота выбранного реактора, м

D = диаметр выбранного реактора, м

$$F = 3,1415 * 1,259 * 1 = 3,9 \text{ м}^2$$

Полученное значение площади теплообмена равна действительной поверхности 3,9 м<sup>2</sup>, Следовательно, действительная поверхность удовлетворяет условию нагревания реакционной массы.

## **5.4 Аппаратурные расчеты**

### **5.4.1 Основной аппарат**

#### **Выбор рубашки**

подавляющее большинство полимеризационных процессов происходит с выделением тепла, поэтому реакторы снабжены элементами теплообмена.

С точки зрения удобства обслуживания и очистки реактора и простоты его конструкции предпочтительнее наружные теплообменные элементы (рубашки и приварные элементы – трубы). Конструкция теплообменных рубашек для полимеризаторов зависит от параметров обогревающей или охлаждающей среды. При давлениях обогревающей или охлаждающей среды 0,8...0,9 МПа применяются гладкие рубашки, при давлениях до 2,7 МПа – змеевиковые рубашки, изготовленные из прокатных профилей: труб, уголков и т.п., а также рубашки с вмятинами и другие, например каркасные [3, 216].

Так как давление в рубашке не превышает 0,9 МПа будем использовать гладкую рубашку. По своей конструкции повторяет по форме обогреваемый реактор.

Материал для рубашки примем СТ.3.

#### **Расчет толщины обечайки**

Главным составляющим корпуса является обечайка – наиболее материалоемкий и ответственный узел любого химического аппарата. Форма корпуса и обечайки определяется химико-технологическими требованиями, предъявляемые к тому или иному аппарату, а также конструктивными

свойствами и может быть цилиндрический, коробчатый, конический, сферический.

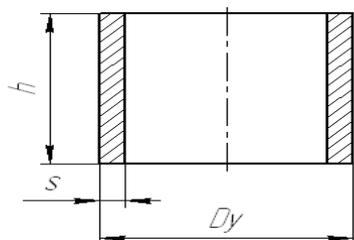


Рисунок 4 - Цилиндрическая обечайка.

Т.к. рекомендуемая минимальная толщина обечаек равна 5 мм, то примем  $s^1 = 5$  мм.

Толщина стенки обечайки с учетом прибавок:

$$S = s^1 + c = 5 + 2 = 7 \text{ мм.}$$

Для учета коррозии со стороны греющего агента и охлаждающей воды, примем толщину обечайки  $S = 10$  мм.

По ГОСТ 20680-2002 выбираем цилиндрическую обечайку на аппарат [9, 410].

Таблица 13– Основные размеры обечайки

Наименование	Диаметр обечаек, $D_y$ , мм	Высота обечайки, $h$ , мм	Толщина стенки обечайки, $s$ , мм
Обечайка аппарата	900	1000	10

### ***Расчет толщины днища***

Составным элементом корпуса химического аппарата является днище, которое, как правило связано с корпусом аппарата и изготавливается из того же материала. Форма днища определяется сопрягаемой с ней формой обечайки, химико-технологическими требованиями, предъявляемые к тому или иному аппарату, давлением среды в нем, конструктивными соображениями и бывает эллиптической, полушаровой, сферической, конической, плоской (круглой и прямоугольной). В сварной и паяной аппаратуре днища обычно привариваются или припаиваются к обечайке.

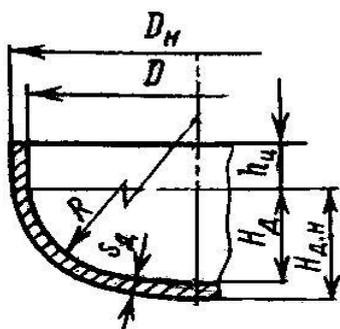


Рисунок 5 - Днище для стальных сварных аппаратов эллиптическое отбортованное

Наиболее рациональной формой для цилиндрических аппаратов является эллиптическая. Эллиптические днища изготавливаются из листового проката штамповкой и могут использоваться в аппаратах с избыточным давлением до 10 МПа.

Принимаем толщину днища равной толщине обечайки  $S = 10$  мм.

Подбираем стандартное эллиптическое отбортованное стальное днище.

Таблица 14 – Размеры эллиптических отбортованных днищ

Внутренний диаметр днища, $D$ , мм	Толщина днища, $S_d$ , мм	Высота днища, $H_d$ , мм	$h_{ц}$ , мм	Площадь днища, $F_d$ , м <sup>2</sup>	Объем днища, $V_d$ , м <sup>3</sup>	Масса днища, $m$ , кг
900	10	225	40	0,99	1,204	96,2

### **Выбор фланцев**

Из всех разъемных неподвижных прочноплотных соединений, применимых в химическом аппаратостроении, наибольшее распространение имеют фланцевые соединения. С помощью фланцев происходит присоединение к аппаратам всевозможных крышек, труб, соединяются между собой составные корпуса отдельные части аппаратов, трубопроводы и т.д. [9, 536].

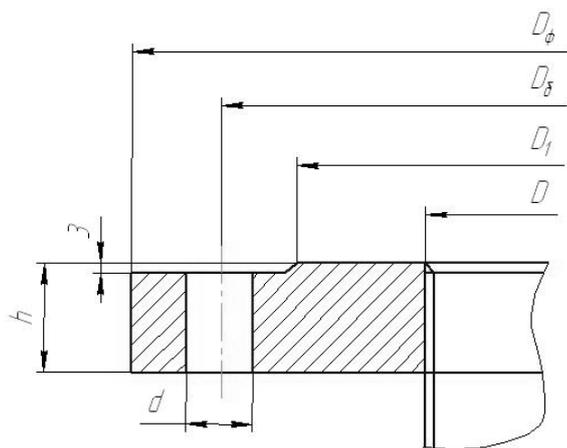


Рисунок 6 - Стальной плоский приварной фланец.

Для соединения крышки и обечайки выбираем стальной плоский приварной фланец по ОСТ 26-426-79.

Таблица 15 – Основные размеры фланца

Диаметр фланца, D мм	Размеры, мм			Диаметр отверстия, d	Число отверстий, z
	D <sub>φ</sub>	D <sub>a</sub>	Высота фланца, h		
900	1030	990	30	20	32

### *Выбор штуцеров*

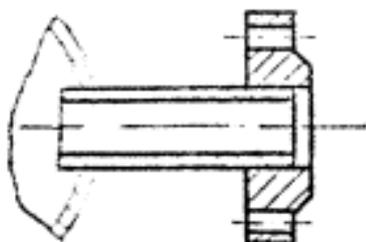


Рисунок 7 – Штуцер для стальных аппаратов

Назначение: С помощью штуцеров осуществляется разъемное присоединение труб к химическим аппаратам, так как в большинстве случаев трубы и особенно арматура и измерительные приборы имеют разъемное присоединение к аппаратам, что обуславливается удобством (главным образом) их осмотра, ремонта и замены.

Расчёт штуцеров сводится к определению диаметра штуцера по уравнению:

$$d = \sqrt{4G/(\pi\rho w)},$$

где  $G$  – массовый расход, кг/с;

$w$  – скорость потока, м/с;

$\rho$  – плотность смеси, кг/м<sup>3</sup>.

1. Штуцер для ввода гексана и инициатора фазы.

$$G = \frac{M_{\text{исх}}/K_a * K_{\text{шт}}}{t} = \frac{19542,6/1 * 1}{0,5 * 3600} = 0,226 \text{ кг/с}$$

где  $M_{\text{исх}}$  – масса исходной смеси;

$K_a$  – количество аппаратов;

$K_{\text{шт}}$  – количество штуцеров;

$t$  – Время загрузки, с.

Примем, что скорость загрузки 0,5 м/с.

$$d = \sqrt{\frac{4 * 0,226}{3,14 * 654,8 * 0,5}} = 0,014 \text{ м} = 14 \text{ мм}$$

Примем штуцер с условным проходом  $D_y = 20$  мм.

2. Штуцер для ввода греющего агента .

Примем, что скорость загрузки 1,5 м/с.

$$d = \sqrt{4 * 0,2/(3,14 * 998 * 1,5)} = 0,013 \text{ м} = 13 \text{ мм}$$

Примем штуцер с условным проходом  $D_y = 20$  мм.

3. Штуцер для выгрузки продуктов.

$$G = \frac{M_{\text{прод}}}{t} = \frac{4242,63}{0,5 * 3600} = 0,049 \text{ кг/с}$$

Примем, что скорость загрузки 0,3 м/с.

$$d = \sqrt{4 * 0,049 / (3,14 * 1281 * 0,3)} = 0,012 \text{ м} = 12 \text{ мм}$$

Примем штуцер с условным проходом  $D_y = 20$  мм.

4. Штуцер для выхода греющего агента.

$$d = \sqrt{4 * 0,2 / (3,14 * 998 * 1,5)} = 0,013 \text{ м} = 13 \text{ мм}$$

Примем штуцер с условным проходом  $D_y = 20$  мм.

Исходя, из технологических соображений были приняты следующие диаметры штуцеров.

Таблица 16 – Размеры штуцеров

Наименование	$D_y$ , мм	$D_T$ , мм	$S_T$ , мм	$H$ , мм	$h$ , мм
Вход мономерной фазы	20	25	3	215	155
Выгрузка продуктов	20	25	3	215	155
Вход греющего агента	20	25	3	215	155
Выход греющего агента	20	25	3	215	155

### Расчет и выбор опор

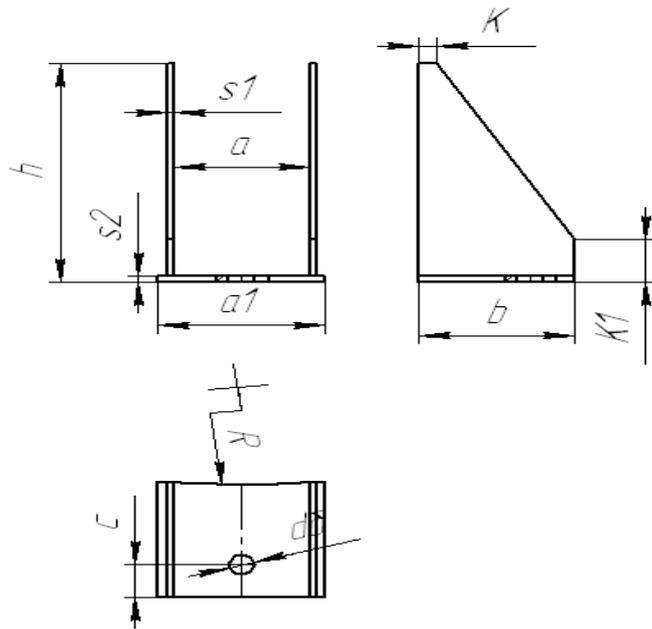


Рисунок 8 - Стандартная опора для стальных сварных вертикальных цилиндрических аппаратов.

Установка химических аппаратов на фундаменты или специальные несущие конструкции осуществляется большей частью с помощью опор.

Вертикальные аппараты обычно устанавливают или на стойках, когда их размещают внизу в помещении, или на подвесных лапах, когда аппарат размещают между перекрытиями в помещении или на специальных стальных конструкциях.

При конструировании опор, одним из основных элементов которых является ребро, рекомендуется отношение вылета к высоте ребра принимать равным 0,5:

$$\frac{b}{h} = 0,5$$

Расчетная толщина ребра  $s'$  определяется по формуле:

$$s' = \frac{2,24G}{knzl\sigma_{с.д.}} + C_K + C_{OKP}$$

где  $G$  – максимальный вес аппарата при гидроиспытании, МН;

$n$  – число опор, используем 4 опор;

$z$  – число ребер в опоре, принимаем 2;

$\sigma_{с.д.}$  – допускаемое напряжение на сжатие (примем равным 100 МН/м<sup>2</sup>);

$l$  – вылет опоры, м;

$k$  – коэффициент, примем равным 0,6.

Для того чтобы выбрать опору, необходимо рассчитать вес всего аппарата в рабочем состоянии (при гидроиспытании).

Масса корпуса аппарата:

$$M_k = M_o + M_{кр} + M_{ф} + M_{дн} + M_{руб};$$

где  $M_o$  – масса обечайки аппарата;

$M_{кр}$  – масса крышек аппарата;

$M_{ф}$  – масса фланцев аппарата.

Масса обечайки:

$$M_o = H\pi(D_n^2 - D_v^2)\rho/4;$$

где  $H$  – высота обечайки аппарата, м;

$D_n$  – наружный диаметр обечайки, м;

$D_v$  – внутренний диаметр обечайки, м;

$\rho$  – плотность стали, кг/м<sup>3</sup>.

$$M_o = 1,3,14 \cdot (0,920^2 - 0,9^2) \cdot 7900/4 = 225,73 \text{ кг};$$

$$M_{кр} + M_{дн} = 2 \cdot 56,43 = 113 \text{ кг};$$

$$M_{ф} = 40 \text{ кг};$$

$$M_{руб} = 1,259 \cdot 3,14 \cdot (1,020^2 - 1^2) \cdot 7900/4 = 315,43 \text{ кг};$$

Тогда масса корпуса будет равна:

$$M_k = 225,73 + 113 + 40 + 315,43 = 900 \text{ кг}$$

Масса жидкости:

$$\text{Объем аппарата: } V_a = 1 \text{ м}^3;$$

Масса воды в аппарате (при гидроиспытании):

$$M_{B1} = V_A \cdot \rho_B,$$

где  $\rho_B$  – плотность воды.

$$M_{B1} = 1 \cdot 1000 = 1000 \text{ кг}$$

Таким образом, суммарная масса аппарата (при гидроиспытании):

$$\Sigma M = M_K + M_{B1} = 900 + 1000 = 1900 \text{ кг}$$

Вес всего аппарата:

$$G = \Sigma M \cdot g = 1900 \cdot 9,8 = 18620 \text{ Н}$$

Для установки аппарата используем четыре опоры, значит вес, приходящийся на одну опору – 4650 Н.

Таблица 17 – Основные параметры опоры.

Q кН	A, м	a <sub>1</sub> , мм	b, мм	C, мм	c <sub>1</sub> мм	H, мм	h <sub>1</sub> , мм	s <sub>1</sub> мм	K, мм	k <sub>1</sub> , мм	d, мм		f <sub>max</sub>
10	90	115	115	20	85	170	14	6	20	30	24	M16	30

#### 5.4.2 Подбор вспомогательного оборудования

Перед процессом полимеризации гексан набирается в мерник вместимостью 40 м<sup>3</sup>. После этого он подается в смеситель, в котором происходит растворение твердого инициатора, насосами типа: «Х» Х50-32-125а – центробежные, горизонтальные, консольные, одноступенчатыми с основными параметрами: подача 10,5 м<sup>3</sup>/ч, напор 14 м, мощность двигателя 3 кВт и частотой вращения 3000 об/мин.

По окончании полимеризации суспензия поступает в центрифугу HS-325LS, где происходит отделение бисера полимера от маточника, промывка этанолом и отжим. Основные параметры центрифуги: номинальная

производительность 4-6 м<sup>3</sup>/ч и максимальный эффект центрифуги 3,500. Отжатый полимер с влажностью около 15 % поступает в сушилку кипящего слоя «Активатор СКС 10» с характеристиками: производительность 10 т/ч, конечная влажность полимера 0,5 %, температура сушки от 100-400 °С, тепловая мощность от 1200-2500 кВт и расход топлива (по природному газу) 250 м<sup>3</sup>. Высушенный полимер поступает на упаковку.

## **Заключение.**

В ходе данной работы был разработан проект узла полимеризации 9-винилкарбазола суспензионным методом.

Для обеспечения заданной производительности был использован периодический способ проведения процесса.

Выбран основной реактор полимеризации - реактор емкостного типа с мешалкой и рубашкой, подобрано вспомогательное оборудование.

В результате выполненной работы можно сделать вывод, что синтез 9-винилкарбазола суспензионным методом – это один из важнейших способов получения полимера с заданными свойствами. Благодаря наличию дисперсионной среды улучшается отвод тепла экзотермической реакции, что облегчает регулирование работы реактора, обеспечивает возможность широкого варьирования условий процесса.

В проекте рассмотрены вопросы охраны окружающей среды и технико-экономические расчеты.

## Список литературы

1. Сутягин В.М, Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола//издательство ТПУ 2003г 13-30с, 43-58с.
2. Ледвис А., Шеррингтон Д. Реакционная способность мономеров и механизм реакции в катионной полимеризации. В кн. Реакционная способность, механизм реакции и структура в химии полимеров. /Редакторы А. Дженкинс и А. Ледвис. М.: Мир, 1977.- с. 276-349.
3. Сутягин В.М. Основы проектирования и оборудование производств полимеров: учебное пособие / В.М. Сутягин, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов; ТПУ – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 392 с.
4. Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. Химия и физика полимеров. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. - 90 с.
5. Лацинский А.А., Толчинский А.Р. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры: Справочник. – М.: ООО ИД «Альянс», 2008.-752 с.
6. Павлов К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учебное пособие / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков.- 14-е изд., стер. – М.: Альянс, 2007. – 576 с.
7. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: Учеб. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1981 – 656 с.
8. Кабанов В.А., Акутин М.С. и др. Энциклопедия полимеров: том 2. – М.: Издательство «Советская энциклопедия», 1974.- 1032 с.
9. Ротарь О.В. Кинетика и механизм полимеризации 9-винилкарбазола в галогензамещенных метана. Дисс. канд. хим. наук.- Томск.- 1982.- 132 С.
10. Филимонов В.Д., Матюков Н.Е., Анфиногенов В.А. //Химия гетероцикл. соед.- 1976.- № 10.- с. 1368-1371.
11. 18.Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Ротарь О.В., Лыкова Е.Т. //Высокомолекул. соеедин.- 1981.- т .23 Б.- № I.- с. 16-19.

12. Ледвис А., Шеррингтон Д. Реакционная способность мономеров и механизм реакции в катионной полимеризации. В кн. Реакционная способность, механизм реакции и структура в химии полимеров. /Редакторы А. Дженкинс и А. Ледвис. М.: Мир, 1977.- с. 276-349.
13. Гейлорд Н.Дж. Реакции полимеризации, инициируемые переносом электрона. //Успехи химии.-1972.- т., вып.6 .- с. 1070-1110.
14. Ван Кревелин Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. Голландия, 1972. Пер. с англ. Под ред. А.Я. Малкина. М: Химия, 1976. – 416 с.
15. Альперт Л. З. Основы проектирования химических установок: учебное пособие. – М.: Высш. шк., 1989. - 304 с.
16. Вацулин П. Химия мономеров. Т.1.-М.:Издательство.-1960-738с.
17. Филимонов В.Д., Горбачев С.Г., Сироткина Е.Е //химия гетероциклических соединений. 1980-с 340-346
18. Ляпков А.А. Дисс. канд. хим .наук.- Томск .-1985.- 148 С.
19. Ротарь О.В., Сутягин В.М. //Тез. доклад Всесоюзн. конф. “Развитие химической промышленности Сибири”; Томск, АН СССР СО.- 1985.- с. 4.
20. Сутягин, В. М. Полимеры на основе карбазола / В. М. Сутягин,, В. П. Лопатинский. - Томск : [б. и.], 2003. - 447 с. - Библиогр.: с.439-441. - ISBN 5-98298-049-8
21. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. 9-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 560с.
22. Промышленные центрифуги: Каталог. – Изд. 6-е, испр. и доп. / НИИХИММАШ. – М., 1986. – 112 с.
23. Сушильные аппараты и установки: Каталог. – Изд. 5-е, испр. и доп. / НИИХИММАШ. – М., 1988. – 72 с.

24. Борисов Г. С., Брыков В. П., Дытнерский Ю. И. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию. – М.:Химия, 1991. – 496 с.
25. Лацинский А. А. Конструирование сварных химических аппаратов: Справочник. – Л.: Машиностроение, 1981. – 382 с
26. ГОСТ 12.1.005—88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны [Текст]. - введ. 01.01.1989.- М.: Стандартиформ, 2008. – 49 с.
27. СанПиН 2.2.4.584-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Санитарные правила и нормы.
28. ГОСТ 12.1.007. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
29. ГОСТ 12.1.003-89. Шум. Общие требования безопасности.
30. ГОСТ 12.1.012-90. Вибрационная безопасность. Общие требования.
31. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.
32. ГОСТ 12.1.002–84. Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни и требования к проведению контроля на рабочем месте [Текст].-введ. 01.01.1986.- М.: Стандартиформ, 2009. – 7 с.
33. СанПиН 2.2.4.1191-03.Электромагнитные поля в производственных условиях зданий [Электронный ресурс]. - Режим доступа [www.URL: http://www.vrednost.ru/2241191-03.php](http://www.vrednost.ru/2241191-03.php)
34. ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения [Текст]. - введ. 01.01.1995.- М.: Издательство стандартов, 1994. – 11 с.
35. ГОСТ 12.0.004-90. Организация обучения безопасности труда [Текст]. - введ. 01.07.1991.- М.: Стандартиформ, 2010. – 16 с.

36. Конституция Российской Федерации [Электронный ресурс]. - Режим доступа www. URL: <http://www.consultant.ru/popular/cons>

37. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 - 2016 годы от 25 декабря 2013 г. [Электронный ресурс]: - Режим доступа www.URL: <http://www.rg.ru/2013/12/30/a904631-dok.html>

38. Белов С.В., Ильницкая А.В., Козьяков А.Ф. Безопасность жизнедеятельности и др. 7-е изд., стер. — М.: Высшая школа, 2007. — 616с.