

## Содержание

Введение.....	3
1. Технико-экономическое часть.....	5
1.1 Способы полимеризации.....	6
1.2 Физические свойства пропилена.....	9
1.3 Физические свойства этилена.....	10
1.4 Свойства блок-сополимера.....	11
1.4.1 Физические свойства блок-сополимера.....	11
1.4.2 Химические свойства блок-сополимера.....	17
2. Теоретическая часть.....	21
2.1 Общие закономерности ионно-координационной полимеризации	
3. Описание технологической схемы .....	29
3.1 Характеристики используемого сырья.....	31
4. Расчетная часть.....	32
4.1 Материальный расчет.....	33
4.2 Технологический расчет реактора.....	39
4.2.1 Выбор типа основного аппарата.....	39
4.2.2 Выбор материала.....	40
4.2.3 Расчет размеров аппарата.....	42
4.3 Тепловой расчет.....	43
4.4 Аппаратурный расчет.....	46
4.4.1 Основной аппарат.....	46
5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение .....	54
5.1. Анализ конкурентных технических решений .....	54
5.2 SWOT-анализ.....	55
5.3. Планирование научно-исследовательских работ.....	58
5.3.1 Структура работ в рамках научного исследования.....	58

5.3.2	Определение возможных альтернатив проведения научных исследований.....	59
5.3.3.	Определение трудоемкости выполнения работ.....	59
5.3.4.	Разработка графика проведения научного исследования.....	61
5.4	Бюджет научно-технического исследования (НТИ).....	64
5.4.1.	Расчет материальных затрат НТИ.....	64
5.4.2.	Расчет затрат на оборудование для научно-экспериментальных работ.....	65
5.4.3.	Основная заработная плата исполнителей темы.....	66
5.4.4.	Отчисления во внебюджетные фонды.....	68
5.4.5	Накладные расходы.....	69
5.4.6.	Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта.....	70
5.5.	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	71
6	Социальная ответственность.....	75
6.1	Характеристика вредных факторов производственной среды .....	76
6.1.1	Вредные вещества.....	76
6.2	Анализ опасных факторов производственной среды.....	78
6.2.1	Механические опасности.....	78
6.2.2	Термические опасности.....	78
6.2.3	Электробезопасность.....	79
6.2.4	Пожаровзрывобезопасность.....	80
6.3	Экологическая безопасность.....	81
6.3.1	Воздействие на атмосферу.....	81
6.3.2	Воздействие на гидросферу.....	82
6.3.3	Воздействие на литосферу.....	83
6.4	Защита в чрезвычайных ситуациях.....	83
6.5	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	

Заключение .....	89.
Список литературы.....	90

## Введение.

В настоящее время более 90% мирового производства синтетического полипропилена (ПП) основано на применении, открытых К. Циглером и Дж. Натта комплексных металлоорганических катализаторов, которые принято называть катализаторами первого поколения. Катализаторы Циглера-Натта представляют собой тетрахлорид титана, нанесенный на дихлорид магния и алюмоорганическое соединение (АОС) (в качестве сокатализатора). Полученные катализаторы Циглера вызвали образование макромолекул с регулярным атомным пространственным соотношением - так называемые стереорегулярные полимеры. Используя  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$  в качестве каталитической системы итальянская фирма «Montecatini» в городе Ферраре, получили низкую производительность и низкую стереоспецифичность, поэтому позднее были разработаны более эффективные каталитические системы (II и выше поколений) с использованием носителя и электронодонорных добавок. В настоящее время полипропилен производится с использованием различных титан-магниевых каталитических систем, отличающихся друг от друга, прежде всего, комбинацией входящих в их состав электронодонорных соединений – внутренних и внешних доноров .

Первые нанесенные катализаторы состава  $TiCl_4/MgCl_2-AlR_3$  были разработаны в конце 60-х гг. для полимеризации этилена. Отметим, что только использование в качестве носителя «активированного»  $MgCl_2$  с минимальным размером кристаллитов (его получают, например, посредством размола ) обеспечивает высокую активность нанесенных ТМК. Однако, они проявляют низкую стереоспецифичность в процессе полимеризации пропилена. Введение стереорегулирующих добавок в состав твердого катализатора (внутренний донор  $D_1$ ) и дополнительного стереорегулирующего вещества (внешний донор  $D_2$ ) позволило разработать в 70-е гг. для полимеризации пропилена каталитическую систему  $TiCl_4/D_1/MgCl_2 - AlR_3/D_2$  . В качестве доноров в ней применяются сложные эфиры ароматических кислот, например, этилбензоат в качестве  $D_1$  и

этиланилат или этилтолуилат в качестве  $D_2$ . Эти катализаторы, которые называют катализаторами третьего поколения, проявляют высокую активность и не требуют отмывки ПП спиртами. Однако их стереоспецифичность недостаточно высока.

Стереоспецифичность титан-магниевых катализаторов (третье поколение) при полимеризации пропилена достигала 92%. Гетерогенизированные катализаторы третьего поколения обеспечивают регулирование не только молекулярных (ММР, стереорегулярность полимеров, состав сополимеров), но и надмолекулярных (кристалличность и др) характеристик полимера.

Позднее были найдены и более эффективные доноры, а именно, 1,2-диэфиры ароматических кислот, в частности фталаты в качестве  $D_1$  и алкоксисиланы (фенил- триэтокси-, алкилтриметоксн- и диалкилдиметоксисиланы) в качестве  $D_2$ . Эти катализаторы четвертого поколения обладают высокой стереоспецифичностью .

К настоящему моменту основными катализаторами промышленного получения ПП являются титан-магниевые системы, которые представляют собой  $TiCl_4/D_1/MgCl_2 - AlR_3/D_2$ , где  $D_1$  и  $D_2$  – стереорегулирующие добавки.  $D_1$  – внутренний донор в составе твердого катализатора и, соответственно,  $D_2$  - внешний донор. 80% мирового производства полипропилена осуществляется на катализаторах, использующих в качестве  $D_1$  фталаты. В качестве  $D_2$  используют различные алкоксисиланы.

## 1. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Наряду с изучением физических и механических свойств полипропилена внимание исследователей во всем мире привлекает сополимеризация пропилена с другими мономерами в целях модификации свойств продукта. В круг проблем, связанных с сополимеризацией на стереоспецифических катализаторах, помимо изучения состава сополимера и содержания исходных мономеров, входит также изучение пространственного строения образующихся продуктов с учетом примененной комбинации мономеров и каталитической системы. Наибольшие успехи пока достигнуты при совместной полимеризации этилена с пропиленом.

### Сополимеризация этилена с пропиленом

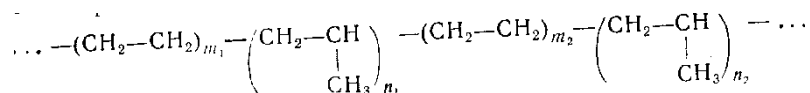
Введение небольшого количества пропилена или бутена-1 в цепь полиэтилена, синтезированного на циглеровском или окисно-хромовом катализаторе, вызывает резкое снижение степени кристалличности продукта и, как следствие, улучшение ряда его технически ценных свойств. Исследованиями установлено, что в присутствии 21 группы  $\text{CH}_3$  на 1000 групп  $\text{CH}_2$  главной цепи (т. е.,  $\approx 6,25$  вес.% пропилена) кристалличность полиэтилена снижается почти на 20%. Подобный же эффект дают 14 групп  $\text{C}_2\text{H}_5$  на 1000 групп  $\text{CH}_2$  (т. е.  $\approx 5,6$  вес.% бутена-1).

Аморфные сополимеры этилена с пропиленом с содержанием 30—70% пропилена, по всей вероятности, найдут применение в резиновой промышленности. Методам вулканизации, хлорирования и хлорсульфонирования с последующей вулканизацией этих продуктов уже посвящено большое число обстоятельных исследований.

Улучшения свойств сополимеров можно достигнуть полимеризацией трехкомпонентной системы, состоящей из этилена (25—75%), пропилена (25—75%) и диена с одной концевой двойной связью и одной изолированной внутренней двойной связью (0,1—1,0 моль/кг). Из литературных источников

известно , что названные тройные сополимеры по своим свойствам аналогичны бутилкаучуку и поддаются переработке не хуже обычных типов синтетических каучуков.

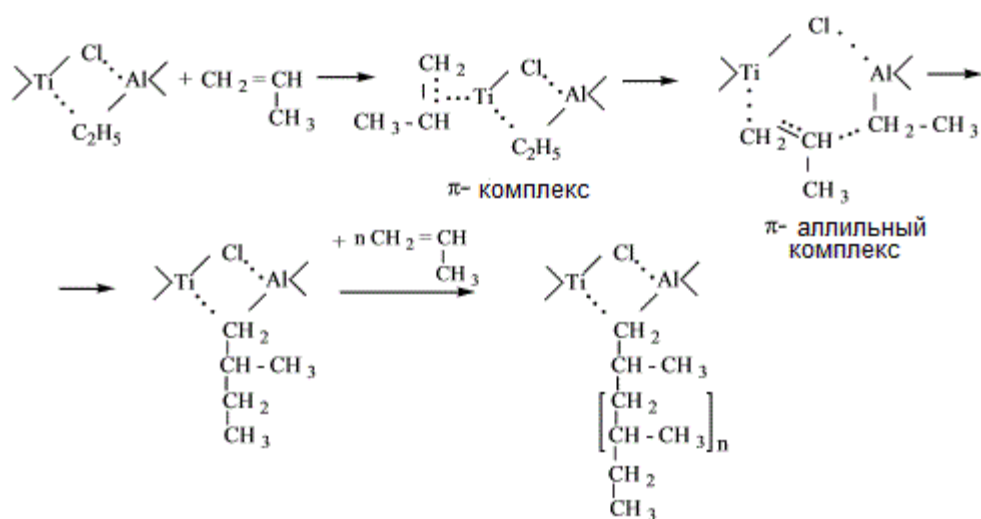
Структуру получения блок-сополимера пропилена с этиленом можно представить следующим образом:



Растущие цепи имеют относительно большую продолжительность жизни, и при поочередном введении сомономеров в каталитическую систему (например, четыреххлористый титан—триэтилалюминий в гептане) можно произвольно управлять ростом и чередованием рядов отдельных мономеров. По своим свойствам такие продукты отличаются от смесей гомополимеров и от классических статистических сополимеров.

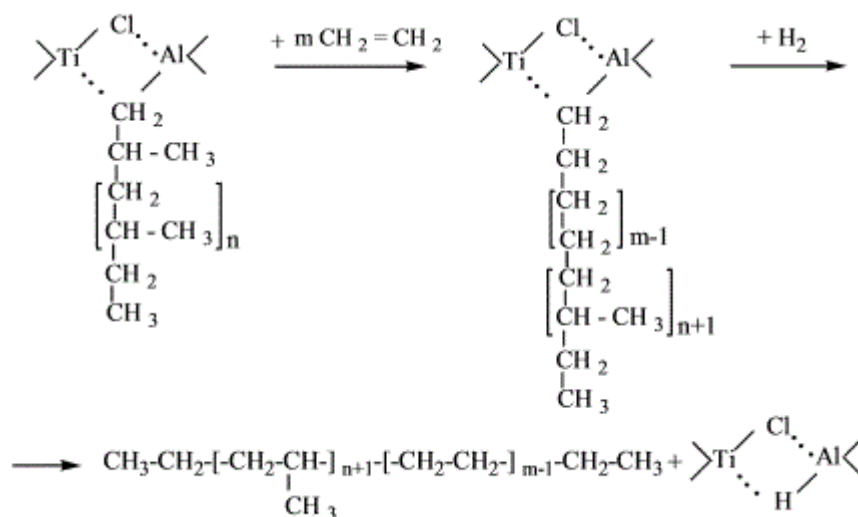
## 1.1 Способы полимеризации

Ударопрочный полипропилен - гомогенный термопласт, модифицированный этилен-пропиленовым эластомером. Различают два типа ударопрочного полипропилена (УПП): а) УПП - смесь гомополипропилена и этилен-пропиленового каучука или другого эластомера, б) УПП - блок-сополимер пропилена с этиленом. Основным методом получения УПП в промышленности служит ионно-координационная полимеризация мономеров на катализаторах Циглера-Натта. Способ проведения полимеризации в растворе. Растворителем служат углеводороды (гептан, бензин). Инертный растворитель растворяет газообразные мономеры (пропилен, этилен), а образующийся полимер выпадает в осадок. Технологический процесс отличается от стандартного производства полипропилена тем, что на заключительной стадии (по достижении степени конверсии пропилена порядка 90%) в реакционную массу (полимеризат) добавляют второй мономер (обычно этилен). При этом на первой стадии при температуре 70-80 °С в присутствии регулятора молекулярной массы (водород) на активных центрах протекает процесс гомополимеризации пропилена с образованием стереорегулярного полимера:





На заключительной стадии после введения в реактор этилена (или смеси этилена с пропиленом) на активных центрах растущих цепей, время жизни (без учета обрыва цепи агентом переноса цепи водородом) которых составляет более одного часа, протекает блок-сополимеризация с образованием эластомерного блока:



Структура блок-сополимера определяется составом мономерной смеси, вводимой на второй стадии процесса. Если по окончании первой стадии весь пропилен удаляют из реактора, что очень сложно из-за хорошей растворимости в среде, и в качестве второго мономера вводят чистый этилен, то получают чисто этиленовый эластомерный блок. При подаче на второй стадии смеси мономеров эластомерный блок представляет собой этилен-пропиленовый статистический сополимер. Соотношение мономеров на второй стадии регулируют так, чтобы получить статистический сополимер постоянного состава и с минимальной температурой стеклования. Этому условию отвечает блок-сополимер, в составе эластомерного блока которого содержится 66% мол. звеньев этилена, что обеспечивает минимум температуры стеклования (-61 °C). Необходимость регулирования состава мономерной смеси связана с тем, что мономер этилен в сравнении с пропиленом более реакционноспособен в реакции сополимеризации и менее растворим в углеводородной среде.

Блок-сополимер не имеет поперечных сшивок. В результате завершения второй стадии процесса сополимеризации образуется ударопрочная композиция, матрицей которой служит полипропилен, кристаллизующийся при охлаждении в виде сферолитов вокруг дискретных мелких сферических частиц аморфного эластомера - этиленпропиленового блок-сополимера с примесью гомополимеров этилена и пропилена. Блок-сополимеры, как и привитые сополимеры, концентрируются на границе раздела фаз, действуя как эмульгатор и обеспечивая химическую связь между двумя фазами.

### **1.2 Физические свойства пропилена**

Пропилен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$  (молекулярный вес 42,081) при обычных условиях—бесцветный газ со слабым характерным запахом.

С воздухом пропилен образует взрывоопасные смеси, нижний предел взрываемости которых равен 2,0 , а верхний— 11,1 объемн. %.

Критические константы:

давление, $\text{кгс}/\text{см}^2$	45,4
плотность, $\text{г}/\text{мл}$	0,233
Температура кипения при 760 мм рт. ст., °С	-47,7
	-185,25
Температура самовоспламенения в смеси с	458
Удельная теплоемкость $C_p$ , $\text{ккал}/(\text{кг} \cdot \text{град})$	0,363/25
Теплота испарения при температуре	104,62
кипения, $\text{ккал}/\text{кг}$	491,99
Теплота образования газа $\Delta H_{298}^0$ , $\text{ккал}/\text{моль}$	4,879
Коэффициент теплопроводности, $\text{ккал}/(\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град})$	$3,33 \cdot 10^{-5}$

В концентрации до 4000 ч. на 1 млн. пропилен физиологически безвреден. Оказывает слабонаркотическое действие, несколько более сильное, чем действие этилена. При концентрации 15 объемн.% пропилен вызывает потерю сознания спустя 30 мин, 24%—спустя 3 мин и 35—40% — через 20 сек .

Для пропилена в качестве средства огнетушения применяют двуокись углерода.

### ***1.3 Физические свойства этилена***

ЭТИЛЕН  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ , мол. м. 28,05; бесцветный газ со слабым запахом; т. пл.  $-169,15\text{ }^\circ\text{C}$ , т. кип.  $-103,71\text{ }^\circ\text{C}$ ; Растворимость (мл в 100 мл растворителя при  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ): вода 25,6, этанол 359; хорошо растворяется в диэтиловом эфире и углеводородах.

В природе этилен практически не встречается. В незначительных количествах образуется в тканях растений и животных как промежуточный продукт обмена в-в. Он обладает свойствами фитогормонов - замедляет рост, ускоряет старение клеток, созревание и опадение плодов.

По хим. свойствам - типичный представитель олефинов, обладает высокой реакционной способностью, особенно в реакциях электрофильного присоединения. Этилен - исходное соединение для получения полиэтилена высокого и низкого давления и олигомеров этилена, являющихся основой ряда синтетич. смазочных масел. Сополимеризацией этилена с пропиленом на катализаторах Циглера-Натты получают этилен-пропиленовые каучуки, обладающие повышенной устойчивостью к окислению и истиранию. В промышленности получают также сополимеры этилена со стиролом и винилацетатом.

Основной метод получения этилена - пиролиз жидких дистиллятов нефти или низших парафиновых углеводородов. Реакцию обычно проводят в трубчатых печах при 750-900 °С и давлении 0,3 МПа. В России, Западной Европе и Японии сырьем служит прямогонный бензин; выход этилена около 30% с одновременным образованием значит. кол-ва жидких продуктов, в том числе ароматичных углеводородов. При пиролизе газойля выход этилена 15-25%. В США основное сырье - легкие алканы (этан, пропан, бутан), что обусловлено их высоким содержанием в природном газе месторождений Северной Америки; выход этилена около 50%.

Наиб. чистый этилен получают дегидратацией этанола при 400-450 °С над  $Al_2O_3$ ; этот метод пригоден для лабораторного получения этилена.

Применяют этилен в промышленном органическом синтезе (в ряде процессов он вытесняет ацетилен), а также как регулятор роста растений, для ускорения созревания плодов, дефолиации растений и снижения преждевременного опадания плодов.

Этилен взрывоопасен, КПВ 3-34% (по объему), т. всп. 136,1 °С, т. самовоспламеняется 540 °С, ПДК в атм. воздухе 3 мг/м<sup>3</sup>, в воздухе рабочей зоны 100 мг/м<sup>3</sup>.

## ***1.4 Свойства блок-сополимера***

### ***1.4.1 Физические свойства блок-сополимера***

**Взаимосвязь структуры и свойств.** Полипропилен обладает ценным сочетанием свойств, изучение которых привлекает внимание многих исследователей, работающих как в области теории макромолекулярной химии и физики, так и в области переработки и применения полимерных материалов.

Решающее влияние на свойства полипропилена и изделий из него оказывает молекулярная и надмолекулярная структура полимерной цепи.

Полипропилен характеризуется более сложной молекулярной структурой, чем большинство производимых промышленностью полимеров,

так как, помимо химического состава мономера, среднего молекулярного веса и молекулярновесового распределения, на его структуру оказывает влияние пространственное расположение боковых групп по отношению к главной цепи. В техническом отношении наиболее важен и перспективен изотактический полипропилен. В зависимости от типа и соотношения присутствующих стереоизомеров свойства полипропилена изменяются в широком диапазоне.

**Молекулярная масса.** Разные свойства полимера зависят от величины молекулярного веса в различной степени. Так, при механических нагрузках, связанных с малыми деформациями или малыми скоростями деформации, с изменением молекулярного веса (и то лишь у полимеров с низким молекулярным весом) такие свойства полимера, как предел текучести, модуль упругости или твердость, изменяются незначительно. Механические же свойства полимера, связанные с большими деформациями, с изменением молекулярного веса изменяются гораздо сильнее. Например, показатели предела прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве, ударная вязкость при изгибе и растяжении с уменьшением молекулярного веса снижаются.

Наибольшее влияние величина молекулярного веса оказывает на вязкость растворов и расплавов полипропилена, так как под действием растворителей или в результате теплового движения цепей происходит настолько значительное уменьшение интенсивности межмолекулярного взаимодействия, что каждая макромолекула может представлять собой более или менее самостоятельную кинетическую единицу.

**Механические свойства.** При оценке практической пригодности полипропилена для той или иной цели первостепенное значение приобретают его механические свойства. Очевидно, что полимер с низким модулем упругости, т. е. с малой жесткостью, нельзя рекомендовать для изготовления технических деталей, подвергающихся большим механическим нагрузкам, и, наоборот, полимер с большой жесткостью оказывается

непригодным там, где материал должен обладать свойством поглощать колебания с относительно высокой амплитудой.

Механические свойства полипропилена определяются его структурным составом. Атактическая фракция в чистом виде обладает свойствами аморфно-жидких полимеров, изотактическая — свойствами высококристаллических полимеров, а механические свойства стереоблокполимера занимают промежуточное положение. Промышленный полипропилен состоит в основном из макромолекул изотактического строения, чем и обусловлены его высокие механические характеристики.

**Диаграмма растяжения.** Важным показателем, характеризующим механические свойства полипропилена, является зависимость удлинения от напряжения которую определяют, подвергая испытываемый образец растяжению на разрывной машине. При этом испытании под напряжением понимают усилие, действующее на единицу площади первоначального сечения образца

$$\sigma = \frac{P}{F_0}$$

Зависимость относительного удлинения от напряжения для стереоблочного полипропилена принципиально отличается от таковой для изотактического полимера. Для достижения значительной деформации в данном случае достаточно небольшого напряжения, величина которого нарастает плавно (без скачков) вплоть до разрыва испытываемого образца. После снятия напряжения основная часть деформации быстро исчезает. Подобное поведение типично для каучукоподобных полимеров.

Наконец атактический полипропилен обнаруживает сильную пластическую (т. е. необратимую) деформацию при незначительном напряжении, величина которого почти не изменяется до разрушения образца.

Поведение полипропилена обычных марок при испытании на растяжение определяется содержанием кристаллического полимера. С увеличением содержания неизотактических фракций начальный модуль

упругости и предел текучести снижаются, относительное удлинение при разрыве, как правило, возрастает, а предел прочности при растяжении несколько падает.

С изменением величины молекулярного веса несколько изменяется форма кривой «напряжение—относительное удлинение» для полимеров с одинаковой степенью изотактичности. Предел текучести с уменьшением молекулярного веса повышается, а относительное удлинение при разрыве снижается, что связано с повышением степени кристалличности.

**Диэлектрические свойства.** Полипропилен, подобно большинству синтетических полимеров, является прекрасным диэлектриком. Благодаря ничтожному водопоглощению его электроизоляционные свойства практически не изменяются даже после длительной выдержки в воде.

Поведение полипропилена как диэлектрика в переменном электрическом поле во многом сходно с поведением полимера при воздействии на него динамической механической нагрузки. Индуцированные диполи звеньев цепей ориентируются по мгновенному направлению поля, в большей или меньшей степени отставая при этом от возбуждающей силы. Диэлектрическая проницаемость полипропилена почти не зависит от частоты поля и температуры.

Различие между значениями диэлектрической проницаемости изотактического ( $\epsilon = 2,28$ ) и атактического ( $\epsilon = 2,16$ ) полимеров не настолько велико, чтобы по этому показателю можно было, например, оценивать содержание атактических фракций в полипропилене.

**Поверхностные свойства.** Поверхность полипропиленовых изделий отличается относительно хорошей износостойкостью, близкой к износостойкости полиамидов. Стойкость к истиранию повышается с увеличением молекулярного веса и почти не зависит от стереоизомерного состава полипропилена.

Антифрикционные свойства при контакте полипропилена со сталью близки к аналогичным свойствам нейлона в сухом состоянии. При

применении смазки коэффициент трения полипропилена снижается в меньшей степени, чем в случае нейлона .

Неполярный характер полипропилена обуславливает плохую адгезию клеев к его поверхности. Поэтому в настоящее время нет надежных методов склеивания полипропиленовых деталей между собой и с другими материалами.

**Оптические свойства.** Степень прозрачности изделий из полипропилена определяется прежде всего размером сферолитов, на которых происходит рассеяние света. Если удастся воспрепятствовать образованию крупных сферолитов путем быстрого охлаждения тонкой пленки, то получается прозрачное изделие, которое даже в поляризационном микроскопе не обнаруживает двойного лучепреломления, типичного для сферолитной структуры. Чем меньше скорость охлаждения — а она при плохой теплопроводности полипропилена в значительной степени зависит также и от толщины изделия, — тем крупнее сферолиты и ниже прозрачность изделия. На прозрачность оказывают влияние и другие факторы, от которых зависят размеры сферолитов, в частности величина молекулярного веса и стереоизомерный состав полипропилена.

**Химическая стойкость.** Полипропилен благодаря своей парафиновой структуре обладает высокой стойкостью к действию различных химических реагентов, даже в высоких концентрациях. При нормальной температуре изотактический полипропилен очень хорошо противостоит действию органических растворителей даже при длительном пребывании в них. Однако любое нарушение правильности структуры цепей, проявляющееся в уменьшении степени кристалличности полипропилена, вызывает снижение стойкости к растворителям. Эту особенность полипропилена Натта использовал для определения содержания в нем атактической, стереоблочной и изотактической структур. Спирты, кетоны, сложные и простые эфиры имеют относительно малое сродство к парафиновой цепи и поэтому не способны сольватировать цепи, прочно связанные в кристаллических



участках. Однако они в большей или меньшей степени могут вызывать набухание или даже растворение атактических структур, особенно при высоких температурах. Углеводороды ввиду большего сродства к полипропилену растворяют атактические фракции уже при нормальной температуре. Интересное отклонение от такой закономерности обнаруживают сжиженные пропан и пропилен, растворяющая способность которых в области температур от  $-10$  до  $-20^{\circ}\text{C}$  выше, чем при нормальной температуре. По мере повышения температуры растворяющая способность высших углеводородов и их хлорпроизводных возрастает, так что ими можно экстрагировать и частично кристаллические стерео-блокполимеры. Наиболее эффективными растворителями являются ароматические и гидроароматические углеводороды, в которых при повышенных температурах растворяется изотактический полипропилен.

Из атмосферных влияний самым сильным оказывается действие кислорода, активированное солнечным светом.

**Токсикологические свойства.** Чистый полипропилен атактической и изотактической структуры физиологически безвреден. Однако необходимо иметь в виду, что промышленный полипропилен содержит целый ряд примесей, о действии которых на организм пока известно очень мало. Поэтому требуется тщательная проверка физиологической безвредности этих веществ, прежде всего остатков катализатора, а также стабилизаторов и цветных пигментов.

### ***1.4.2 Химические свойства блочного сополимера этилена с пропиленом.***

Химическая модификация полипропилена, т. е. направленное изменение его физических, механических или химических свойств введением в макромолекулу новых функциональных групп, сшиванием или сополимеризацией, представляет большой интерес с научной и практической точки зрения.

**Термическая деструкция.** Для правильного применения полипропилена в различных областях очень важно знать процессы его деструкции. При термической деструкции полипропилена в инертной атмосфере или вакууме снижается молекулярный вес и образуются летучие продукты .

Снижение молекулярного веса полимера зависит от температуры и продолжительности пиролиза .

Скорость образования летучих продуктов также является функцией температуры . Скорость термической деструкции полипропилена не зависит от его молекулярного веса .

В процессе деструкции уменьшается кристалличность полипропилена . В отличие от других полимеров, например поли-тетрафторэтилена или полиметилметакрилата, при пиролизе полипропилена получается лишь незначительное количество мономерного продукта, что объясняется низкой энергией активации изомеризации макрорадикала, образовавшегося при термической деструкции . Так, при превращении 50% полимера в газообразные продукты при 387° С образуется всего лишь 0,2% мономера . Газообразные продукты состоят в основном из 2-метилпропена-1, пентена-1 и пентена-2 . При разложении неразветвленного полипропилена газообразные продукты образуются гораздо быстрее, чем в случае полипропилена разветвленного строения .

**Окисление.** Половина углеродных атомов в полипропиленовой цепи связана с метильными группами, которые оказывают активирующее действие на атом водорода, соединенный с третичным атомом углерода. Поэтому атом водорода у третичного атома углерода оказывается более реакционноспособным, чем водород метиленовой или метильной группы, вследствие чего при повышенных температурах нестабилизированный полипропилен окисляется быстрее, чем полиэтилен.

Различная реакционная способность связей С—Н в полипропилене проявляется при радикальных реакциях передачи цепи.

**Окисление полипропилена воздухом и кислородом.** Для получения привитых полимеров из изотактического полипропилена и сополимеров пропилена с этиленом предложен также процесс пероксидации воздухом при температуре  $70^{\circ}\text{C}$  и давлении  $3\text{ кгс/см}^2$ , причем концентрация перекисей по истечении 5 ч достигает 0,03 вес.%. .

Окислительная деструкция полипропилена, предназначенного для переработки в волокно, может быть осуществлена при  $145^{\circ}\text{C}$  и повышенном давлении воздуха в суспензии порошкообразного полимера в метаноле, а также в растворах или суспензиях поли- $\alpha$ -олефинов (полученных нагреванием с водяным паром под давлением).

В результате глубокой окислительной деструкции изотактического или аморфного полипропилена получают воскообразные вещества. Окислительная деструкция проходит быстрее в присутствии ди-трет-бутилперекиси при  $160^{\circ}\text{C}$ , причем воскообразные эмульсии можно применять в лакокрасочной промышленности. Полимер с низким молекулярным весом (в пределах 900—30000) и температурой плавления не ниже  $100^{\circ}\text{C}$  можно получить при термообработке полипропилена при  $310$ — $480^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин. Известен процесс окисления поли- $\alpha$ -олефинов, диспергированных в водной фазе, при давлении воздуха до  $20\text{ кгс/см}^2$  и

температуре 90° С. Водные эмульсии лаурилсульфата натрия и окисленного сополимера пропилена с этиленом пригодны для шлихтования тканей, а также для производства красок и лаков.

**Другие способы окисления полипропилена.** Для пероксидации порошкообразного изотактического полипропилена при 40—100° С или волокон из него используется смесь воздуха и летучей органической перекиси (трет-бутилперекиси) .

Для поверхностного окисления пленок можно применять различные окислители, такие, как  $K_2Cr_2O_7$  ,  $KMnO_4$  в растворе серной кислоты . Перекисные группы образуются и при окислении полипропилена азотной кислотой или двуокисью азота . Представляет интерес метод получения пероксидированного полипропилена из бромированного полипропилена за счет реакции с 5,8%  $N_2O_3$  в среде простого эфира при добавке пиридина . Полипропилен в присутствии кислорода окисляется при любом физическом воздействии: как при механической деструкции под действием ультразвука или излучения высокой энергии, так и под влиянием электрической дуги или коронного разряда .

**Хлорирование полипропилена.** В последние годы много внимания уделялось изучению хлорирования кристаллических полиолефинов, имеющих более высокую температуру плавления, чем полиэтилен, поскольку можно было ожидать, что и их хлорированные производные будут отличаться высокой температурой плавления. В настоящее время применяются три метода хлорирования.

#### *Хлорирование в растворе*

В качестве растворителя при хлорировании в растворе используют галогенированные углеводороды, в особенности  $CCl_4$  ,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$  и дихлорбензол. Ускорению реакции способствует повышение температуры или облучение светом с длинами волн 2000— 6500 А. Каталитическое действие оказывают перекиси , азосоединения , четыреххлористый титан и т.

д. Хлорирование в растворе осуществляют при нормальном или повышенном давлении .

В макромолекулу полипропилена можно ввести до 70% хлора. Гомогенно хлорированный продукт удастся получить лишь изотактического полипропилена. Для кристаллического изотактического полипропилена данный метод не вполне приемлем из-за отсутствия хорошего растворителя этого полимера при температурах до 100° С. Кристаллический полимер в среде галогенированных углеводородов набухает, его поверхностный слой хлорируется, переходит в раствор; однородный продукт получается лишь при содержании в полимере более 40% хлора, в противном случае образуется гетерогенная смесь высокохлорированного полимера в растворе и частично хлорированного геля.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Общие закономерности ионно-координационной полимеризации пропилена

#### 2.1.1. Катализаторы стереоспецифической полимеризации

Открытие стереоспецифических катализаторов представляло большой промышленный интерес и вызвало целый ряд исследований в области полимеризации пропилена и других олефинов. Вскоре после появления первых сообщений о полимеризации этилена при низких давлениях фирмой Монтекати́ни и Циглером были взяты совместные патенты, в которых описаны основные группы веществ, применяемых в качестве катализаторов. Важнейшие из них следующие:

Соединения переходных металлов:  $TiCl_4$ ,  $TiCl_3$ ,  $TiCl_2$ , , ацетилацетонат хрома и т. д.

Металлорганические соединения:  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(C_3H_7)_3$ - $Al(C_{16}H_{33})_3$ , , алюминиды (например,  $Mg_3Al_2$ ) и т. п.

Детальное изучение различных каталитических систем позволило выявить новые типы катализаторов, однако принцип их действия тот же и заключается во взаимодействии металлов органических соединений I, II или III групп периодической системы с соединениями переходных металлов IV—VIII групп. В этой связи представляется интересным вспомнить метилтрихлортитан ( $CH_3TiCl_3$ ), являющийся, по мнению некоторых исследователей, эффективным катализатором. Однако более глубокое исследование указывает на то, что сначала происходит его разложение на треххлористый титан

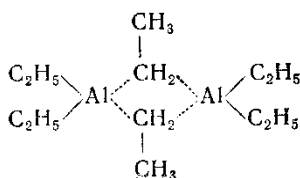


и катализатором служит, следовательно, система  $TiCl_3 + RTiCl_3$ .

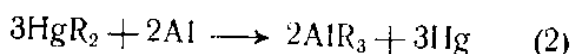
*Изотактический* полипропилен в настоящее время получают только на *гетерогенных каталитических системах*, в которых переходные металлы

находятся в нерастворимой, более или менее кристаллической форме, а металлорганическое соединение растворимо в углеводородной среде. Ниже приводится краткое описание получения металлорганических соединений алюминия, триэтилалюминия и диэтилалюминийхлорида, а также треххлористого титана, представляющих собой наиболее широко распространенные и технологически наиболее хорошо разработанные системы катализаторов.

**Триэтилалюминий.** Температура кипения  $194^{\circ}\text{C}$  при  $760\text{ мм рт. ст.}$  (с частичным разложением) и  $63^{\circ}\text{C}$  при  $1\text{ мм рт. ст.}$ , плотность  $0,84\text{ г/см}^3$ , показатель преломления  $n_{\text{д}}^{20}=1,480$ , с углеводородами смешивается в любых соотношениях. При нормальной температуре примерно на 90% ассоциируется с образованием димера :

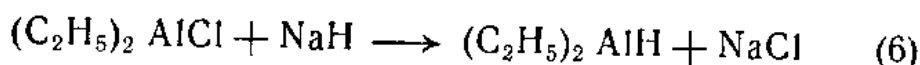


Алюминийорганические соединения могут быть получены по общему для металлорганических соединений методу, который заключается в обмене алкилов между диалкилпроизводными ртути и алюминием :



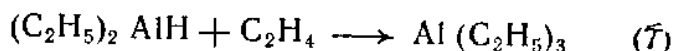
Реакция протекает с избытком алюминия при  $100\text{—}120^{\circ}\text{C}$  практически количественно. Для крупного производства, однако, этот метод не годится из-за трудности получения исходных алкилпроизводных ртути, с одной стороны, и их высокой токсичности, с другой.

Циглер модифицировал этот метод, предложив заменить натрий гидридом натрия :

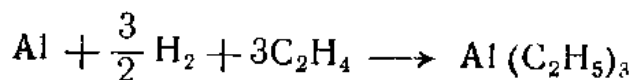


В результате реакции, которую можно осуществлять в углеводородной среде (например, в гексане или циклогексане), получается раствор диэтилалюминийгидрида. Этот раствор затем непосредственно

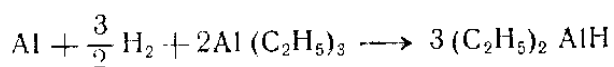
переводится в триэтилалюминий действием этилена при 70—80° С и повышенном давлении:



Данная реакция составляет сущность так называемого прямого синтеза триэтилалюминия, уравнение которого можно записать в виде:



При проведении реакции возникают известные трудности; особенно сложно приготовить алюминий в тонкоизмельченной активной форме без поверхностных оксидных пленок. Измельчение можно проводить на вибрационных мельницах в среде ≈50% раствора триэтилалюминия. Полученная суспензия активного алюминия затем вступает в реакцию с водородом в автоклаве при 10-120° С, давлении водорода 20—30 ат и в присутствии в качестве катализатора пористого титана:



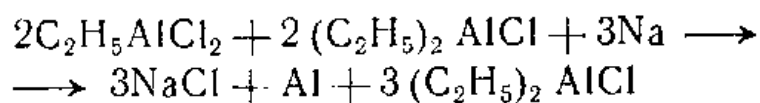
На следующей стадии проводится реакция (7), и весь цикл повторяется сначала.

Хотя в настоящее время в промышленности применяются оба рассмотренных метода синтеза триэтилалюминия, прямой синтез в будущем непременно получит преимущественное развитие, так как в этом случае практически отсутствуют трудно утилизируемые отходы производства.

**Диэтилалюминийхлорид.** Можно с успехом применять вместо триэтилалюминия в каталитических системах с  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -модификациями треххлористого титана. Физические свойства диэтилалюминийхлорида: температура кипения при 760 мм рт. ст. 208° С, при 0,9 мм рт. ст. 44° С; плотность 0,9736 г/мл; температура плавления —74° С; вязкость 1,45 сПз при 23° С. С алифатическими и ароматическими углеводородами смешивается в любом соотношении. Степень ассоциации до мостиковой димерной структуры выше, чем у триэтилалюминия и этилалюминийхлорида.



В производстве диэтилалюминийхлорид получают из этилалюминийсесквихлорида, однако вместо реакции с NaCl применяется частичное дегалогенирование металлическим натрием по схеме:



### 2.1.2. Влияние условий проведения реакции на процесс полимеризации

Основные параметры процесса полимеризации, а именно общая скорость процесса, стереоизомерный состав полимера и его молекулярный вес, зависят от химической и физической природы катализатора, полимеризационной среды и физических условий, а также степени чистоты отдельных компонентов системы и их концентрации.

Линейный полиэтилен на таких катализаторах может образовываться как в гомогенной, так и в гетерогенной фазе, поскольку он не имеет пространственных изомеров. Для получения же изо-тактического полипропилена предпочитают применять твердые хлориды титана (прежде всего  $\text{TiCl}_3$ ) в сочетании с алюминийорганическим компонентом. О роли твердой фазы говорит тот факт, что в присутствии каталитического комплекса металлорганического соединения с переходным металлом, адсорбированного на аморфном носителе, при полимеризации пропилена образуется атактический аморфный продукт. Тот же комплекс, адсорбированный на кристаллическом носителе (треххлористый титан), позволяет получить изотактический полимер. Следует отметить, что самой по себе регулярности решетки носителя еще недостаточно для того, чтобы катализатор приобрел высокую стереоспецифичность; носитель должен также удовлетворять определенным стерическим условиям, связанным с величиной его ионов и расстоянием между ними. Так, в присутствии трехбромистого или триодистого титана атактического полимера образуется больше, чем при применении треххлористого титана.

Льюисовский характер обоих каталитических компонентов предопределяет и выбор среды. Наиболее выгодной средой считаются

инертные углеводороды. Поскольку треххлористый титан действует как сильный адсорбент, наиболее предпочтительны алифатические углеводороды (гептан, гексан, пропан и т. п.), которые сорбируются в меньшей степени, чем ароматические.

### ***2.1.3. Влияние концентрации мономера и компонентов катализатора***

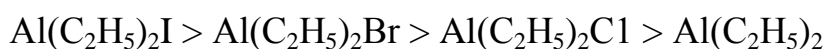
Из приведенных данных по механизму стереоспецифической полимеризации следует, что активные центры образуются при сорбировании алюминийорганического компонента на поверхности твердой фазы. Поэтому в первую очередь именно этот компонент будет оказывать влияние на скорость образования полимера и его стереорегулярность.

Наибольший выход изотактического полипропилена получается при использовании треххлористого титана с малой удельной поверхностью и хорошо развитыми кристаллами. Однако на таком катализаторе полимеризация протекает медленно. При увеличении удельной поверхности применяемого катализатора одновременно со скоростью реакции возрастает содержание атактической фракции и стереоблоков в полимере, что связано, очевидно, с увеличением дефектов в твердой фазе.

Очевидно, что на изломах и гранях кристаллов мономерные звенья могут присоединяться к растущей цепи из разных положений, вследствие чего образуются аморфные полимеры или—при более специфических условиях—в большей или меньшей степени регулярные стереоблоки (стереоизомерный сополимер). Чем мельче частицы твердой фазы, тем больше изломов относительно плоскостей, отличных от обычной плоскости 001 (обозначения индексами Миллера), и, как результат, часть поверхности имеет иные геометрические и химические свойства.

Алкилбериллий, содержащий металл с наименьшим ионным радиусом, в присутствии треххлористого титана дает самый высокий выход изотактического полипропилена при больших скоростях реакции полимеризации. На степень изотактичности и скорость реакции оказывают влияние также стерические и химические свойства заместителей

металлорганического соединения. При полимеризации пропилена в присутствии триметилалюминия образуется полимер с большим содержанием атактической фракции, чем при применении триэтилалюминия. Стереоспецифичность, однако, падает и при высших алкилах. Если один алкил алюминия заменить на галоген, то скорость реакции снижается в ряду  $F > Cl > Br > I$ ; в том же порядке увеличивается молекулярный вес. Натта в результате проведенных опытов по полимеризации пропилена с треххлористым титаном в среде толуола пришел к заключению, что стереорегулярность падает в ряду



Алюминийдигалогениды в присутствии треххлористого титана полимеризации уже не иницируют; при введении же в систему соответствующего донора (амины, пиридин) можно получить полимер с высокой стереорегулярностью. Донор и металлорганическое соединение лучше всего брать в соотношении 1 :2.

#### **2.1.4. Влияние температуры**

Суммарная энергия активации полимеризации пропилена на каталитической системе треххлористый титан — триэтилалюминий равна 14 ккал/моль, причем 4 ккал/моль приходится на долю теплоты растворения мономера в н - гептане .

В отличие от константы скорости молекулярный вес и стереоизомерный состав полимера, полученного на системе треххлористый титан—триэтилалюминий, при температурах ниже 80° С изменяются относительно мало. Повышение температуры, способствующее уменьшению молекулярного веса, вызывает также и заметное изменение содержания экстрагируемых фракций. Полимеры, синтезированные при 100° С, содержали лишь 3% аморфной фракции . На катализаторе  $TiCl_3-Al(C_2H_5)_2I$  и других известных каталитических системах полимеризация проходит с более низкой скоростью, чем в присутствии  $TiCl_3 - AlR_3$  или  $TiCl_3 - BeR_3$ .

### 2.1.5. Регулирование свойств продукта

Полученный в результате стереоспецифической полимеризации продукт наряду с изотактическим полимером содержит также некоторое количество атактической фракции и так называемые стереоблокполимеры, в макромолекулах которых чередуются на противоположных сторонах цепи не отдельные группы СН<sub>3</sub>, а целые изотактические участки этих групп. Катализатор находится в массе образовавшегося полимера, и поэтому его необходимо либо удалить, либо перевести в химически инертную форму, не вызывающую деструкции и нежелательного окрашивания полимера. Содержание аморфных и стереоблочных фракций оказывает влияние на способность полимера к переработке и свойства получаемых изделий и должно быть отрегулировано в соответствии с назначением полимера. Другим параметром, который необходимо варьировать в широких пределах в зависимости от назначения полимера, является величина молекулярного веса.

**Регулирование молекулярной массы.** Как уже упоминалось, увеличить молекулярный вес полимера можно с помощью различных добавок (например, аминов) или самих каталитических систем ( $AlR_2X—TiCl_3$  и др.). Снизить молекулярный вес можно тремя методами: а) выбором режима полимеризации (катализатор, температура, концентрация мономера и т. п.); б) добавлением веществ, вызывающих передачу цепи; в) направленной деструкцией готового полимера.

Об изменении величины молекулярного веса с изменением условий ведения процесса полимеризации достаточно подробно говорилось выше. На практике молекулярный вес полимера чаще всего регулируют с помощью агентов передачи цепи. Впервые для этой цели был применен водород. Его действие зависит от концентрации в жидкой фазе. При прочих равных условиях (концентрация катализатора и мономера, температура) снижение молекулярного веса в первом приближении пропорционально корню квадратному из парциального давления водорода. В низших углеводородах

(C<sub>3</sub>) растворимость водорода повышается с ростом температуры. Эта кажущаяся аномалия теоретически хорошо исследована.

Водород, применяемый в качестве агента передачи цепи, должен быть очень чистым (в противном случае происходит резкое снижение скорости реакции). Водород, полученный при пиролизе газов, обычно содержит CO, а электролитический водород—большое количество кислорода и воды (сотни частей на миллион). Однако и очень чистый водород, взятый в высоких концентрациях, снижает скорость реакции на 30—40%. Содержание аморфного полимера с уменьшением молекулярного веса повышается незначительно. Передачу цепи с помощью водорода можно с успехом использовать и для получения волокнообразующего полипропилена с  $[\eta] = 1$ .

Другим эффективным агентом передачи цепи является диэтилцинк . Его действие было открыто Натта при изучении металлоорганических соединений, способных образовывать активный каталитический комплекс с треххлористым титаном. В последнее время опубликовано большое число исследований, посвященных регулированию молекулярного веса полимера ; методом направленной деструкции. Деструкция углеводородных полимеров в теоретическом отношении тесно связана с процессами крекинга и пиролиза углеводородов .

## 3.1Характеристики 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
Пропилен	Газообразное вещество	1,92	t <sub>пл</sub> = -187,6 °С	t <sub>кип</sub> = -47,6 °С	Горючий газ. Вещество с наркотическим действием более сильным, чем у этилена. Класс опасности — четвертый
Этилен	Газообразное вещество	1,26			Горючий газ. Вещество с наркотическим действием более сильным, чем у этилена.
Гексан	Безцветная 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;
Диэтилалюминий хлорид (ДЭАХ) - $(C_2H_5)_2AlCl$	Прозрачная, слегка желтоватая жидкость.				

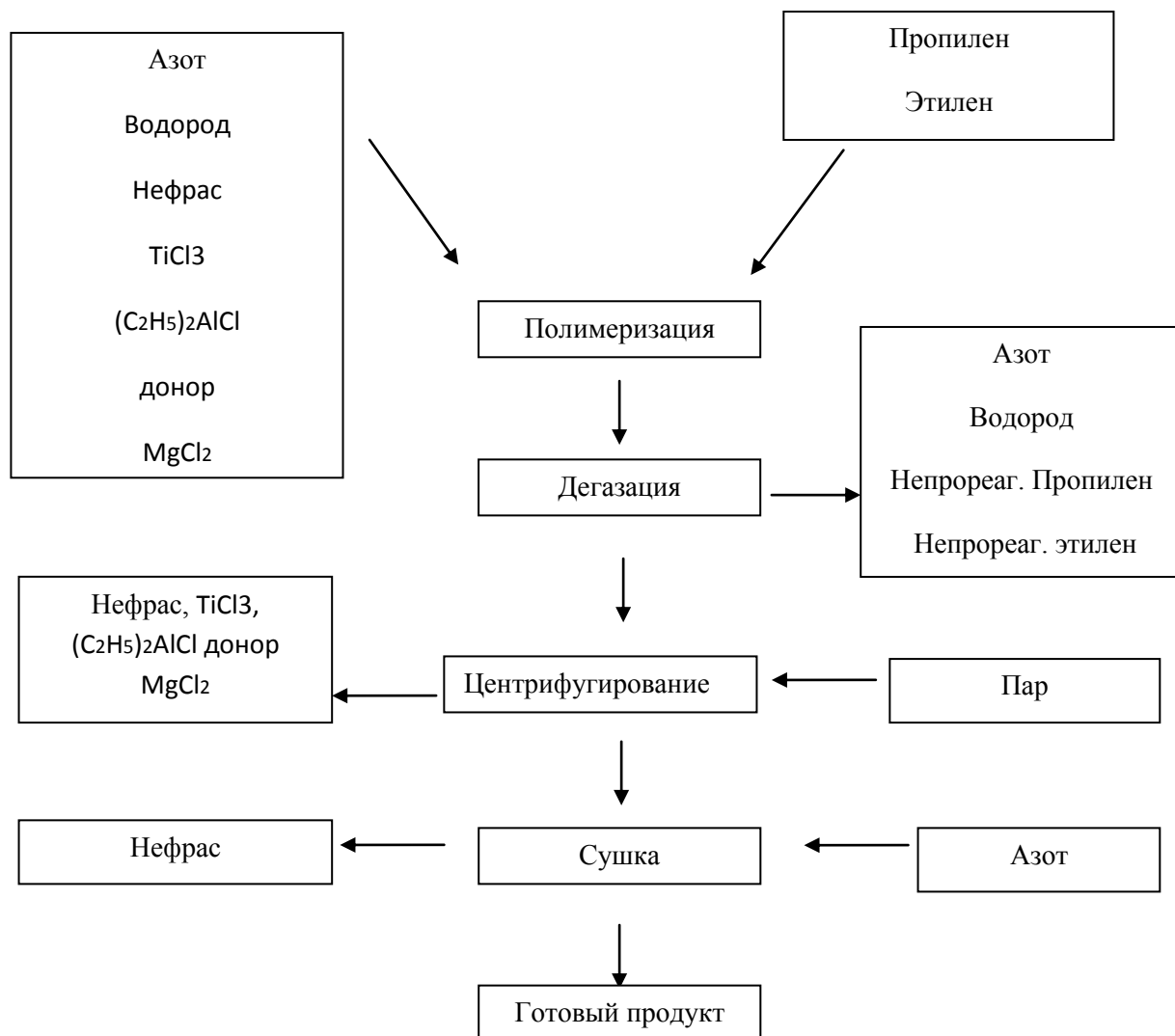
Производство может быть как периодическим, так и непрерывным. Технологическая схема стадии полимеризации непрерывного производства представляет собой видоизмененный стандартный процесс производства гомополипропилена с добавлением на заключительной стадии этилена или этилен-пропиленовой смеси, что приводит к образованию эластичных цепей. Реактор снабжен мешалкой, так как перемешивание способствует контакту мономера с катализатором и интенсифицирует процесс теплообмена реакционной массы с пароводяной рубашкой ( $Q_{пп} = 1385$  кДж/кг,  $Q_{пэ} = 3450$  кДж/кг). В реактор подают пропилен. Гомополимеризация продолжается 2 часа, после чего в реактор добавляют этилен (в соотношении пропилен 89%: этилен 11%) . После чего полимеризация продолжается еще 30 минут. Подаваемый в реактор гомополимеризации нефрас должен быть сухим и обескислороженным. Компоненты катализатора подают отдельно: монохлордиэтилалюминий в виде раствора, а треххлористый титан в виде суспензии в нефрасе. Ударопрочный полипропилен в общем выпуске полипропилена составляет свыше 40%, отличается не только повышенной ударной прочностью, но также высокой морозостойкостью и хорошими физико-механическими показателями, перерабатывается в изделия автомобильной и радиопромышленности в основном литьем под давлением и экструзией.



## 4. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

### 4.1 Материальные расчеты

#### 1. Блок-схема.



## 2. Материальный баланс

Годовая производительность цеха 10000 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:

$$P_c = \frac{10000}{341} = 1222,083 \text{ кг/ч}$$

Потери блок-сополимера по стадиям равны:

- потери при полимеризации – 0,7 %
- потери при дегазации – 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:

$$P_{\text{сп}} = \frac{1222,083}{1 - 1,5/100} = 1240,83 \text{ кг/ч}$$

Производительность в сутки без учета потерь на абсолютно сухой полимер (влажность готового продукта – 5 %):

$$P'_c = 1222,083 / \left(1 + \frac{5}{100}\right) = 1215,83 \text{ кг/ч}$$

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

$$P_c^{\text{п}} = 1222,083 / \left(1 - \frac{5}{100}\right) = 1234,58 \text{ кг/ч}$$

Общие потери составляют:

$$П = P_c^{\text{п}} - P'_c = 1234,58 - 1215,83 = 18,75 \text{ кг/ч}$$

Потери полимера по стадиям в весовых единицах составляет:

- полимеризация:  $18,75 * 0,7/1,5 = 8,75 \text{ кг/ч}$

- дегазация:  $18,75 * 0,3 / 1,5 = 3,75$  кг/ч
- промывка и центрифугирование:  $70 * 0,1 / 1,5 = 1,25$  кг/ч
- сушка:  $18,75 * 0,2 / 1,5 = 2,5$  кг/ч
- упаковка:  $18,75 * 0,2 / 1,5 = 2,5$  кг/ч

Таблица 6 – Материальный баланс стадии получения блок-сополимера. Стадия полимеризации

Приход	кг/ч	%	Расход	кг/ч	%
Мономеры	1260,88	51,6	Сополимер	1227,083	50,22
Пропилен	1122,18	45,93	Потери сополимера	8,75	0,36
Этилен	138,7	5,68	Непрореагировавший пропилен	22,287	0,91
Нефрас	480,93	19,68	Непрореагировавший этилен	2,76	0,11
Водород	63,044	2,58	Нефрас	480,93	19,68
Азот	630,44	25,8	Водород	63,044	2,58
TiCl <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl донор	5,33	0,22	Азот	630,44	25,8

MgCl <sub>2</sub>	2,665	0,11	TiCl <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl донор	5,33	0,22
			MgCl <sub>2</sub>	2,665	0,11
Всего	2443,28 9	100	Всего	24017,46	100

Таблица7 – Материальный баланс стадии получения блок-сополимера. Стадия дегазации

Приход	кг/ч	%	Расход	кг/ч	%
Сополимер	1227,083	50,4	Непрореагировавший пропилен	22,287	0,92
Непрореагировавший пропилен	22,287	0,92	Непрореагировавший этилен	2,76	0,11
Непрореагировавший этилен	2,76	0,11	Нефрас (5%)	24,046	0,99
Нефрас	480,93	19,75	Водород	63,044	2,59
Водород	63,044	2,59	Азот	630,44	25,9

Азот	630,44	25,9	Потери сополимера	3,75	0,15
TiCl <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl донор	5,33	0,22	Сополимер	1223,3 33	50,25
MgCl <sub>2</sub>	2,665	0,11	Нефрас (95%)	456,88 4	18,78
			TiCl <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl донор	5,33	0,22
			MgCl <sub>2</sub>	2,665	0,11
Всего	2434,539	100	Всего	2434,5 39	100

Таблица8– Материальный баланс стадии получения блок-сополимера. Стадия центрифугирования

Приход	кг/ч	%	Расход	кг/ч	%
Сополимер	1223,333	72,46	Сополимер	1222,083 6,85	72,39 0,41
Нефрас	456,884	27,06	Нефрас (1,5%)		
			Потери сополимера	1,25	0,07

TiCl <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl донор	5,33	0,32	Нефрас (98,5%)	450,034	26,66
MgCl <sub>2</sub>	2,665	0,16	TiCl <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl донор	5,33	0,32
			MgCl <sub>2</sub>	2,665	0,16
Всего	1688,211	100	Всего	1688,211	100

Таблица9– Материальный баланс стадии получения блок-сополимера.

Стадия сушки

Приход	кг/ч	%	Расход	кг/ч	%
сополимер	1222.083	99,44	сополимер	1219,583	99,24
нефрас	6,85	0,56	Потери сополимера	2,5	0,2
			нефрас	6,85	0,56
Всего	1228,933	100	Всего	1228,933	100

## 4.2 Технологический расчет реактора

### 4.2.1 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 гидродинамический режим движения взаимодействующих фаз, поддерживать необходимый теплообмен в процессе получения полимера, уровень активности инициатора и т.д. [3, 161].

Для получения блок-сополимера будем использовать емкостной аппарат. Они изготавливаются стальными, литыми, кованными и сварными. На рисунке представлен реактор емкостного типа.

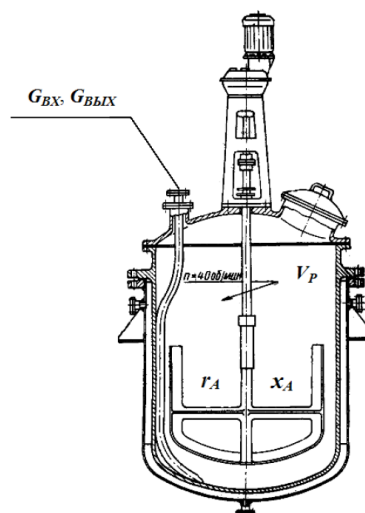


Рисунок1 – Эскиз реактора периодического действия емкостного типа с мешалкой.

#### 4.2.2. Выбор материала

Основным машиностроительным материалом являются конструкционные стали. Они подразделяются на две группы: углеродистые и легированные. Углеродистые применяют при отсутствии воздействия агрессивных сред. Для изготовления деталей и узлов, воспринимающих статические нагрузки, используют стали обыкновенного качества: Ст.0, Ст.1, Ст.3...Ст.7.

Легированные стали являются высококачественными конструкционными материалами. Их получают на основе углеродистых сталей добавлением определенного вида и количества легирующих компонентов. В стали X18H10T содержится: углерода – меньше 0,1 %, хрома – 18 %, никеля – 10 %, титана – меньше 1 %.

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
		$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_y$ , МПа	$\epsilon_y$ , %	
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	
40XH2M А 38XM10A					Гильзы и корпуса материальных цилиндров, червяки и наконечники шнеков литьевых 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].

### 4.2.3. Расчет размеров аппарата

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

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

где  $G$  – производительность аппарата по загрузке, кг/ч (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 2,83 ч.

Найдём плотность смеси:

$$1/\rho_{см} = x_1/\rho_{проп} + x_2/\rho_{этил} + x_3/\rho_{нефрас} + x_4/\rho_{кт} + x_5/\rho_{полимера},$$

где  $\rho_{см}$  – плотность смеси;

$$\frac{1}{\rho_{см}} = \frac{0,0091}{3} + \frac{0,0011}{1,26} + \frac{0,1968}{720} + \frac{0,0033}{974} + \frac{0,5022}{900} = 0,00474 \frac{\text{г}}{\text{см}^3};$$

$$\rho_{см} = 210,9 \text{ кг/м}^3$$

$$V_p = \frac{n \times G \times \tau}{\rho \times \varphi} = \frac{1,1 \times 2443,289 \times 2,83}{210,9 \times 0,8} = 4,508 \text{ м}^3;$$

Принимаем объем реактора 5 м<sup>3</sup>. По ОН 26-01-74-68.

Принимаем следующие геометрические размеры высота обечайки ( $H_{обеч}$ ) – 1599 мм, внутренний диаметр обечайки ( $D_в$ ) – 1800 мм, поверхность теплообмена ( $F_в$ ) – 10,5 м<sup>2</sup>, высота рубашки ( $H_{руб}$ ) – 1100 мм, диаметр рубашки ( $D_{руб}$ ) – 1900 мм.

### 4.3. Тепловой расчет

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

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

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

$Q_1$  – количество тепла, приходящее с сырьем

$Q_2$  – теплота полимеризации

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

#### 1. количество тепла, приходящее с сырьем

$$Q_1 = Q_{\text{пропилен}}^{85} + Q_{\text{этилен}}^{85} + Q_{\text{нефрас}}^{85} + Q_{\text{азот}}^{20} + Q_{\text{водород}}^{20};$$

$$Q_1^{20} = (C_p^{85} \times T \times G)_{\text{пропилен}} + (C_p^{85} \times T \times G)_{\text{этилен}} + (C_p^{85} \times T \times G)_{\text{нефрас}} + (C_p^{20} \times T \times G)_{\text{азот}} + (C_p^{20} \times T \times G)_{\text{водород}}$$

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

$G$  – масса, кг,

$T$  – температура, °С.

$$Q_1 = (1122,18 \times 85 \times 1810,4) + (138,7 \times 85 \times 1772,4) + (480,93 \times 85 \times 2495) + (63,044 \times 14414 \times 20) + (630,44 \times 1051 \times 20) = 327000,66 \text{ кДж} = 90833,5 \text{ кВт/ч}$$

## 2. Теплота полимеризации

$$Q_{x,p} = \Delta H^0 \cdot n = 93,2 \text{ кДж/моль} \cdot \frac{1260,8}{28 + 42} \text{ моль} = 1678,77 \text{ кДж}$$
$$= 466,1 \text{ кВт/ч};$$

## 3. Тепло вносимое мешалкой

$$Q_{\text{меш}} = Q_{\text{м}} \cdot 0,2$$

$$Q_{\text{меш}} = 1,47 \cdot 0,2 = 0,29 \text{ кДж} = 0,081 \text{ кВт/ч}$$

Количество тепла приходящее в процессе синтеза:

$$Q_{\text{прих.}} = Q_{\text{внос.}} + Q_{x,p} + Q_{\text{мешал.}} = 327000,66 + 1678,77 + 0,29$$
$$= 328679,72 \text{ кДж} = 91299,9 \text{ кВт/ч};$$

Количество тепла расходуемое рассчитываем по формуле:

$$Q_{\text{расх.}} = \sum G_i \cdot C_{pi} \cdot t_i,$$

где  $G_i$  – количество, кг;

$C_{pi}$  – теплоемкость, кДж/кг·С°;

$t_i$  – температура поступающая в реактор, С°.

Следовательно, количества тепла расходуемое составит:

$$Q_{\text{расх.}} = 312245,734 \text{ кДж} = 86734,9 \text{ кВт/ч}$$

Значит:

$$Q_{\text{нагр.}} = Q_{\text{расх.}} - Q_{\text{проц.}} = 16433,986 \text{ кДж} = 4565 \text{ кВт/ч};$$

Рассчитаем расход воды для разогревания реакционной массы:

$$G_{\text{воды}} = \frac{Q_{\text{нагр}}}{C_{\text{р воды}} \cdot \Delta t_{\text{ср.}}} = \frac{16433,986}{4,19 \cdot 10} = 392,2 \text{ кг},$$

где  $\Delta t_{\text{ср.}} = \frac{(40-20)}{2} = 10^{\circ}\text{C}$ ;  $C_{\text{р воды}} = 4,19 \text{ кДж/кг} \times \text{К}$ .

Площадь поверхности нагрева:

$$F = \frac{Q_{\text{изб.}}}{\Delta t_{\text{ср.}} \cdot K} = \frac{16433,986}{120 \cdot 10} = 4,35 \text{ м}^2$$

где  $K = 120 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$

По справочнику «Основы конструирования и расчета химической аппаратуры» А.А.Лашинский принимаю  $F = 10,5 \text{ м}^2$ , а следовательно  $V = 5 \text{ м}^3$ .

## **4.4 Аппаратурные расчеты**

### **4.4.1 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.

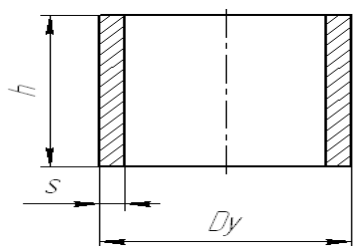


Рисунок 3 - Цилиндрическая обечайка.

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, $D_v$ , мм	Высота обечайки, $h$ , мм	Толщина стенки обечайки, $s$ , мм
Обечайка аппарата	1800	1900	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.

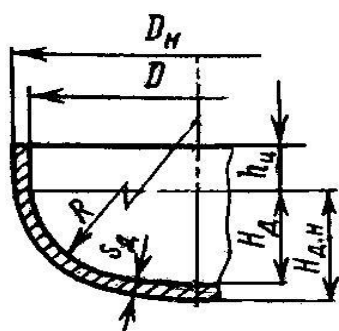


Рисунок 4 - Днище для стальных сварных аппаратов эллиптическое отбортованное

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
1800	10	500	40	3,74	0,865	297

### 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].



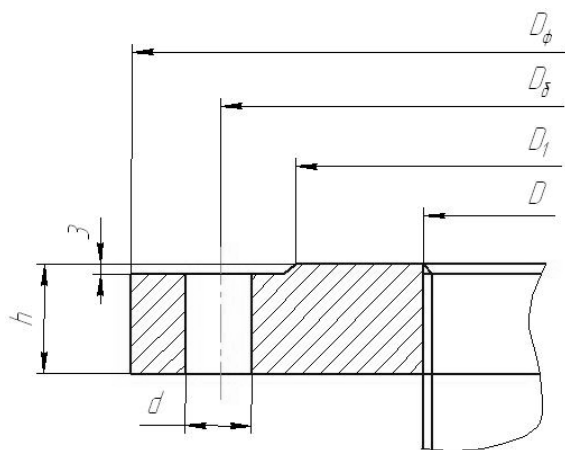


Рисунок 5 - Стальной плоский приварной фланец.

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>а</sub>	Высота фланца, h		
1800	1930	1890	40	20	64

### Выбор штуцеров

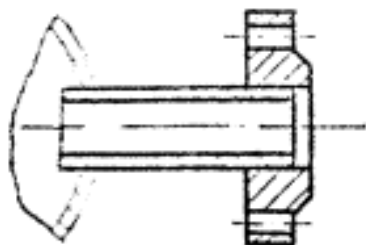


Рисунок 6 – Штуцер для стальных аппаратов

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/ч;

$w$  – скорость потока, м/с;

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

#### 1. Штуцер для ввода нефраса.

Примем, что скорость загрузки 2 м/с.

$$d = \sqrt{\frac{4 * 480,93}{3,14 * 720 * 2 * 3600}} = 0,011 \text{ м} = 11 \text{ мм}$$

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 полимера.

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

$$d = \sqrt{4 * 1688,212/(3,14 * 210,9 * 0,5 * 3600)} = 0,075 \text{ м} = 75 \text{ мм}$$

Примем штуцер с условным проходом  $D_y = 100$  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.

5. Штуцер для ввода пропилена/этилена .

Примем, что скорость загрузки 20 м/с.

$$d = \sqrt{4 * 1122,18 / (3,14 * 3 * 20 * 3600)} = 0,081 \text{ м} = 81 \text{ мм}$$

Примем штуцер с условным проходом  $D_y = 100$  мм.

6. Штуцер для ввода азота .

Примем, что скорость загрузки 20 м/с.

$$d = \sqrt{4 * 630,44 / (3,14 * 1,25 * 20 * 3600)} = 0,094 \text{ м} = 94 \text{ мм}$$

Примем штуцер с условным проходом  $D_y = 100$  мм.

7. Штуцер для ввода водорода .

Примем, что скорость загрузки 20 м/с.

$$d = \sqrt{4 * 63,044 / (3,14 * 0,09 * 20 * 3600)} = 0,111 \text{ м} = 111 \text{ мм}$$

Примем штуцер с условным проходом  $D_y = 125$  мм.

Исходя, из технологических соображений были приняты следующие диаметры штуцеров.

Таблица15 – Размеры штуцеров

Наименование	$D_y$ , мм	$D_T$ , мм	$S_T$ , мм	$H$ , мм	$h$ , мм
Вход нефраса	20	25	3	215	155
Вход пропилена/этилена	100	108	5	245	185
Вход азота	100	108	5	245	185
Вход водорода	125	133	6	245	185
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

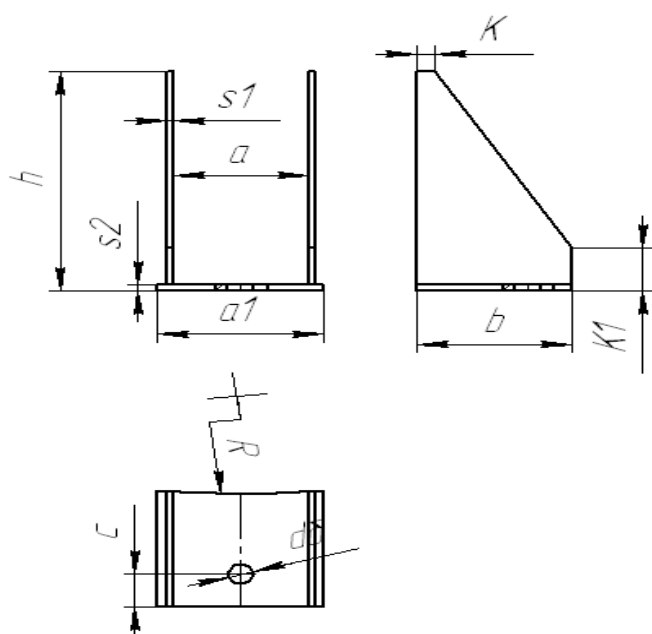


Рисунок 7 - Стандартная опора для стальных сварных вертикальных цилиндрических аппаратов.

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:

$$M_K = M_O + M_{кр} + M_\phi + M_{дн} + M_{руб};$$

где  $M_O$  – масса обечайки аппарата;

$M_{кр}$  – масса крышек аппарата;

$M_\phi$  – масса фланцев аппарата.

Масса обечайки:

$$M_O = H\pi(D_H^2 - D_B^2)\rho/4;$$

где  $H$  – высота обечайки аппарата, м;

$D_H$  – наружный диаметр обечайки, м;

$D_B$  – внутренний диаметр обечайки, м;

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

$$M_O = 1,599 \cdot 3,14 \cdot (1,820^2 - 1,8^2) \cdot 7900 / 4 = 718,3 \text{ кг};$$

$$M_{кр} + M_{дн} = 2 \cdot 297 = 594 \text{ кг};$$

$$M_{\phi} = 90 \text{ кг};$$

$$M_{руб} = 1,1 \cdot 3,14 \cdot (1,92^2 - 1,9^2) \cdot 7900 / 4 = 521,2 \text{ кг};$$

Тогда масса корпуса будет равна:

$$M_k = 718,3 + 594 + 90 + 521,2 = 1923,5 \text{ кг}$$

Масса жидкости:

$$\text{Объем аппарата: } V_a = 5 \text{ м}^3;$$

Масса воды в аппарате (при гидроиспытании):

$$M_{в1} = V_A \cdot \rho_B,$$

где  $\rho_B$  – плотность воды.

$$M_{в1} = 5 \cdot 1000 = 5000 \text{ кг}$$

Таким образом, суммарная масса аппарата (при гидроиспытании):

$$\Sigma M = M_k + M_{в1} = 1923,5 + 5000 = 6923,5 \text{ кг}$$

Вес всего аппарата:

$$G = \Sigma M \cdot g = 6923,5 \cdot 9,8 = 67850,3 \text{ Н}$$

Для установки аппарата используем четыре опоры, значит вес, приходящийся на одну опору – 16962,6 Н.

Таблица 16 – Основные параметры опоры.

Q кН	A, м	a <sub>1</sub> , м м	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	dB	f <sub>max</sub>
25	125	15 5	155	45	90	230	16	8	25	40	24	M20	40

## **Заключение.**

В ходе данной работы был разработан проект узла получения блочного сополимера этилена с пропиленом суспензионным методом.

Для обеспечения заданной производительности был использован непрерывный способ проведения процесса.

Выбран основной реактор полимеризации - реакторе емкостного типа с мешалкой и рубашкой. В результате выполненной работы можно сделать вывод, что синтез блочного сополимера этилена с пропиленом 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.

## Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. Химия и физика полимеров. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. - 90 с.
4. Лашинский А.А., Толчинский А.Р. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры: Справочник. – М.: ООО ИД «Альянс», 2008.-752 с.
5. 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.
6. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: Учеб. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1981 – 656 с.
7. Кабанов В.А., Акутин М.С. и др. Энциклопедия полимеров: том 2. – М.: Издательство «Советская энциклопедия», 1974.- 1032 с.
8. Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Ротарь О.В., Лыкова Е.Т. //Высокомолекул. сооедин.- 1981.- т .23 Б.- № I.- с. 16-19.
9. 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.
10. Гейлорд Н. Дж. Реакции полимеризации, инициируемые переносом электрона. //Успехи химии.-1972.- т., вып.6 .- с. 1070-1110.



11. Ван Кревелин Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. Голландия, 1972. Пер. с англ. Под ред. А.Я. Малкина. М: Химия, 1976. – 416 с.

12. Альперт Л. З. Основы проектирования химических установок: учебное пособие. – М.: Высш. шк., 1989. - 304 с.

13. Вацулин П. Химия мономеров. Т.1.-М.:Издательство.-1960-738с.