

6П7.54
Б 333
УДК 678.6/.8(075.32)

Рецензенты: начальник технического управления МНХП СССР В. В. Работнов; председатель предметно-цикловой комиссии Московского химико-технологического техникума МНХП СССР Г. А. Са-
винская.

УДК 678.6/.8(075.32)

Башкатов Т. В., Жигалин Я. Л.

Б 333 Технология синтетических каучуков: Учебник для техникумов. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1987. 360 с.

Во втором издании (1-е изд. — 1980 г.) с учетом современного состояния промышленности СК рассмотрены основы химии и технологии получения мономеров, каучуков и латексов, используемое оборудование. Охарактеризованы свойства и области применения каучуков, латексов и вулканизатов. Приводятся сведения по автоматизации производства СК, технике безопасности и противопожарной профилактики.

Для учащихся средних специальных учебных заведений.

Табл. 67. Ил. 104. Библиогр. список: 21 назв.

2803090200-103
Б 050(01)-87 103-87

6П7.54

© Издательство «Химия», 1980 г.

© Издательство «Химия», 1987 г.,
с изменениями

ПРЕДИСЛОВИЕ

Промышленность синтетического каучука (СК), организованная в первой пятилетке, является одной из ведущих отраслей химической и нефтехимической промышленности.

В настоящее время на предприятиях, производящих синтетический каучук, благодаря постоянному совершенствованию существующих и внедрению новых технологических процессов выпускается более 200 марок синтетических каучуков и латексов, что позволяет удовлетворять потребности шинной, резиновой, электротехнической, легкой и других отраслей промышленности. Характерной особенностью промышленности синтетического каучука на современном этапе являются значительные масштабы производства. Наша страна в 1983 году превзошла США по выпуску синтетических каучуков и латексов и значительно опережает другие развитые капиталистические страны, при этом ассортимент отечественной продукции наиболее прогрессивный.

Благодаря успехам в области химии и технологии, достигнутым в начале 60-х годов, было организовано производство новых типов синтетических каучуков, обладающих комплексом ценных эксплуатационных свойств. К ним в первую очередь следует отнести стереорегулярные изопреновый и бутадиеновый каучуки, полноценно заменяющие натуральный каучук (НК) при изготовлении основной массы шин и резинотехнической продукции. Следует отметить, что по производству изопренового каучука наша страна прочно занимает передовые позиции, выпуская его больше, чем все страны в мире вместе взятые.

В промышленности СК широко используются мономеры на основе наиболее экономичного и доступного нефтяного сырья. Современные производства мономеров и каучуков включают многочисленные технологические процессы, такие как нефтепереработка, органический синтез, выделение индивидуальных углеводородов из их смесей, дегидрирование, полимеризация и др.

В области производства мономеров за последнее десятилетие внедрены новые, более эффективные методы получения бутадиена — из пиролизной фракции C_4 и окислительным дегидрированием.

Предусматривается внедрение одностадийного способа получения изопрена из изобутилена и формальдегида, а также получение изопрена через диолы. В производстве изопрена из изопентана предусматривается внедрение метода окислительного дегидрирования изопентана в изоамилены.

Решениями XXVII съезда КПСС в нынешней пятилетке предусматривается увеличить производство синтетических кау-

чуков, заменяющих натуральный, доведя мощности по производству этих видов каучука к концу пятилетки до 70% от общего объема синтетического каучука. Производство синтетического каучука в целом к 1990 году предполагается довести до 2,7—2,9 млн. тонн.

В настоящее время особое внимание обращено на необходимость использования существующих резервов производства. В промышленности СК за последние годы значительно повысился удельный вес мощностей, введенных за счет реконструкции и расширения действующих производств, что позволило получить большую экономию капитальных вложений. В соответствии с решениями XXVII съезда КПСС, это же направление будет доминировать в XII пятилетке.

В 1980 г. вышло в свет первое издание учебного пособия «Технология синтетических каучуков», предназначенного для средних специальных учебных заведений химико-технологического профиля.

В новом издании, переработанном и дополненном с учетом современного состояния промышленности СК, как и в первом, описан синтез мономеров на основе использования углеводородов нефти и газа, в том числе новые методы синтеза бутадиена, изопрена, изобутилена и других мономеров.

В области теории синтеза каучуков даются основные понятия физико-химии полимеров, изложены современные представления о механизме полимеризации стереорегулярных синтетических каучуков. Описан синтез каучуков полимеризацией в эмульсиях, а также получение синтетических и искусственных латексов и некоторых каучуков специального назначения.

Добавлены главы, посвященные разработке и внедрению новых видов полимерных материалов, к которым относятся термоэластопласты, изопрен-бутадиеновые каучуки и др. Кроме того, в новом издании более полно освещены вопросы автоматизации технологических процессов, техника безопасности и противопожарные мероприятия.

Для лучшего усвоения материала учащимися и интенсификации их самостоятельной работы каждая глава завершается серией контрольных вопросов.

Авторы отдают себе отчет, что книга не лишена недостатков, и будут благодарны читателям за каждое замечание по ее содержанию.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность за оказанную помощь в подборе материалов и ценные советы сотрудникам Гипрокаучука и его Воронежского филиала Б. С. Короткевичу, И. В. Несмелову, Л. Ф. Берлину, В. А. Андрееву, К. П. Максимова, Э. М. Ривину, Е. В. Пауценко, Н. А. Скачковой, Г. И. Киселевой, сотрудникам Воронежского филиала ВНИИСК Г. С. Тихомирову, а за участие в подготовке отдельных глав С. Т. Башкатовой (гл. 9), Г. Я. Жигалину (гл. 19), А. М. Окнеру (гл. 20).

ВВЕДЕНИЕ

Каучук и резины на его основе обладают уникальным комплексом свойств: эластичностью в широком диапазоне температур, высоким сопротивлением истиранию, низкой газопроницаемостью, хорошими диэлектрическими свойствами, стойкостью ко многим деформациям и ко многим средам. Области применения резин очень обширны и постоянно увеличиваются. Ассортимент резиновых изделий включает десятки тысяч наименований. Около 60% производимого каучука расходуется на резины для механизированного транспорта: автомашин, самолетов, кораблей и др. Помимо этого каучук и резины применяются сейчас практически во всех отраслях народного хозяйства: для обуви, кабелей, резинотехнических и других изделий.

Долгое время единственным продуктом, из которого получали резины, был натуральный каучук (НК).

Впервые об НК стало известно в конце XV века от мореплавателя Колумба — он сообщил, что индейцы Гаити, подсекая дикорастущие деревья, добывают из них млечный сок, обрабатывают его дымом и получают упругое эластичное твердое вещество, которое называют *caucho*. (Сейчас мы сказали бы, что *свертыванием* или *коагуляцией* латекса они получали каучук.)

В Европе свойства, состав и структуру НК стали изучать в начале XIX века. Было установлено, что хотя НК можно получать из млечного сока многих дикорастущих каучуконосов, но НК наилучшего качества может дать только бразильская гевея, растущая в тропиках. В связи с этим с начала XX века в ряде стран Юго-Восточной Азии были основаны плантации этого каучуконоса.

Учитывая водостойкость НК, из его растворов в Европе в XIX веке начали делать непромокаемые плащи (в честь их изобретателя Ч. Мак-Интоша их называли макинтошами) и другие изделия. Недостатком этих изделий была их нестойкость к перемене атмосферной температуры: летом изделия становились липкими, а зимой — хрупкими. Этот недостаток был устранен после открытия Ч. Гудьера (1839 г.): оказалось, что при нагревании НК с серой получается эластичный, прочный и нелипкий материал. Этот материал назван *резиной*, а сам процесс — *вулканизацией*.

Каучук в натуральном латексе содержится в виде небольших частиц (*глобул*) диаметром 0,14—6,0 мкм. На плантациях каучук выделяют из латекса коагуляцией кислотами (уксусной, щавелевой или муравьиной). Основные торговые сорта НК: смокед-шит и креп. Химический состав товарных сортов НК приведен в табл. 1.

В связи с развитием транспорта и техники в конце XIX и начале XX века в Европе резко возросла потребность в НК. Соответственно расширились плантации; основными производителями и экспортерами НК стали Малайзия, Индонезия, Таиланд, Индия и Шри-Ланка.

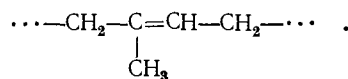
Таблица 1. Химический состав товарных сортов НК

Состав	Смокед-шнт	Креп
Каучук	91,0—96,0	91,0—95,0
Белки	2,18—3,5	2,37—3,76
Зола	0,20—0,85	0,10—0,90
Ацетоновый экстракт	1,5—4,0	2,3—3,6
Вода	0,3—1,2	0,18—0,90
Сахар	0,28—0,30	0,30—0,35
Водный экстракт	0,85	0,20—0,40

С развитием новой техники постоянно увеличивается потребность в новых специализированных резинах, а следовательно, и в каучуках с новыми свойствами. Учитывая это, а также стратегическое значение НК, в Европе с XIX века стали уделять много внимания изучению структуры и свойств НК, а также методов получения синтетического каучука, способного частично или полностью заменить НК в резинах.

В 1826 г. М. Фарадей на основании элементарного анализа установил, что НК является продуктом на основе вещества, которое соответствует формуле C_5H_8 . Это он ввел в научный обиход термин *изопрен* — так назвал он натуральный каучук. Позднее, когда было установлено полимерное строение каучука, это имя перешло к мономеру — углеводороду 2-метил-1,3-бутадиену $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ и стало его тривиальным названием.

Химик А. Бушарда в 1879 г. установил возможность превращения изопрена в каучукоподобный материал полимеризацией в присутствии соляной кислоты. Русский химик И. Кондаков в 1900 г. получил гомолог изопрена 2,3-диметил-1,3-бутадиен и доказал возможность получения из него каучукоподобного материала. Из этого вещества в Германии во время первой мировой войны стали изготавливать так называемый *метилкаучук*. Однако из-за низких технологических свойств и высокой стоимости к концу войны производство метилкаучука в Германии было прекращено. Во второй половине XIX века русские химики А. Бутлеров, А. Фаворский, М. Кучеров, Н. Мариуца, Б. Бызов и другие начали работы по синтезу соединений с двойными и тройными связями, пригодных для получения синтетического каучука (СК), близкого по свойствам к натуральному. Для этого нужно было установить структуру НК. В 1924 г. немецкий химик Т. Штаудингер озонированием НК получил озонид $C_{10}H_{16}O_6$ и установил, что молекула НК состоит из изопентеновых (метилбутеновых) групп



В 1909—1914 гг. С. Лебедев с группой сотрудников установил, что каучукоподобные материалы можно получать из разных диенов, в том числе из бутадиена (1,3-бутадиена) $CH_2=CH-CH=CH_2$. В 1927 г. С. Лебедев с сотрудниками разработал, во-первых, методы получения бутадиена из этилового спирта в присутствии катализатора, обладающего дегидратирующими и дегидрирующими свойствами и, во-вторых, метод полимеризации бутадиена в присутствии другого катализатора — металлического натрия. В результате этого процесса был получен натрий-бутадиеновый каучук (СКБ).

Б. Бызов с группой сотрудников с 1913 г. занимался получением бутадиена пиролизом нефтепродуктов. В 1926 г. был объявлен конкурс на разработку наилучшего способа получения СК. В Ленинграде в 30-е годы были организованы опытные заводы «Литер А» — для освоения способа Б. Бызова и «Литер Б» — для проверки предложенного С. Лебедевым на конкурс процессов получения бутадиена из спирта и каучука СКБ из бутадиена. В дальнейшем завод «Литер Б» был преобразован во Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева (ВНИИСК).

В первой пятилетке были построены и введены в эксплуатацию три завода для производства СКБ по методу С. Лебедева. Четвертый завод по производству СКБ вступил в строй в 1936 г.

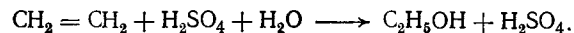
Существенным недостатком способа С. Лебедева было то, что бутадиен получался из пищевого сырья, так как до 50-х годов спирт получали только брожением зерна, картофеля или свеклы. (Правда, их расход на 1 т бутадиена после окончательного усовершенствования катализатора Лебедева снизился вдвое: 11, 30 и 45 т вместо первоначальных 20, 60 и 90 т.) Тем не менее строительство этих заводов следует считать обоснованным, так как оно ограничивало нашу потребность в НК и зависимость от экспортеров НК.

В 1940 г. в Ленинграде на основании разработок А. Клебанского и И. Долгопольского был получен СК из хлоропрена C_4H_5Cl , получаемого из ацетилена и хлороводорода. Производство нового каучука было организовано на опытном заводе «Литер С» в Ленинграде. Эти же ученые разработали процесс получения каучука «совпрен» (через винилацетилен, его гидрохлорирование в хлоропрен и полимеризацию хлоропрена в массе).

Благодаря тому, что в предвоенные годы было организовано промышленное производство отечественного СК, удалось заметно сократить импорт НК, что имело огромное значение для нашей страны во время Великой Отечественной войны 1941—1945 гг.

Чтобы исключить расход пищевого сырья для получения бутадиена, в СССР велись работы по получению этанола и бутадиена из нефтепродуктов. На опытном заводе в Баку М. Да-

лин с сотрудниками разработали в 1933 г. процесс получения этанола сернокислотной гидратацией этилена по схеме



Фактически реакция идет в две стадии: на первой получается этилсерная кислота, а на второй при добавлении воды она образует этанол и выделяет серную кислоту.

На этом же заводе был разработан также метод прямой гидратации этилена в присутствии катализаторов, который был внедрен на заводах синтетического спирта в 50-х годах. Себестоимость спирта из нефтехимического сырья в 3 раза ниже себестоимости спирта из пищевого сырья, не говоря уже об экономии громадных количеств пищевых продуктов.

Следующим большим шагом по пути исключения пищевого сырья в промышленности СК была разработка процессов дегидрирования бутана в *n*-бутилены (бутены) и *n*-бутиленов в бутadiен. Этой проблемой занимались с 1940 г. Академия наук СССР, Институт имени Карпова, ВНИИСК. С 1948 г. эти работы проводились в Ярославле на опытном заводе Научно-исследовательского института мономеров для синтетического каучука (НИИМСК). Одновременно эту проблему разрабатывал ИНХС АН АзССР. В результате в 1963 г. было организовано промышленное производство бутadiена двухстадийным дегидрированием бутана.

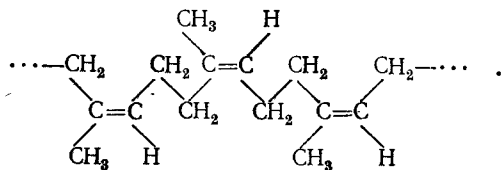
Большую роль в развитии мировой промышленности СК сыграла разработка процесса эмульсионной полимеризации диенов (Ф. Гофман, 1912 г.).

Производство эмульсионных СК началось в Германии в 1938 г., а в США — в 1942 г.

В послевоенные годы в нашей стране на основе отечественных разработок было налажено производство эмульсионной полимеризацией бутadiен-нитрильных каучуков СКН и бутadiен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков СК(М)С.

Синтетические каучуки СКБ, СКН, хлоропеновый и СК(М)С по комплексу физико-механических свойств уступают натуральному, хотя по отдельным показателям, таким как масло-, бензо- и озоустойкость, каучуки СКН и хлоропеновый превосходят НК.

Как показали исследования, проведенные после 1940 г., НК на 97—99% является *цис*-полиизопреном с пространственной структурой



цис-Расположение групп CH_2 обуславливает ценные свойства НК. Учитывая это, ученые ряда стран начали исследования

по получению стереорегулярного СК *цис*-формы, для чего необходимы соответствующие стереоспецифические катализаторы. Открытие К. Циглером (ФРГ) и Дж. Натта (Италия) катализаторов для стереоспецифической полимеризации позволило нашим химикам во ВНИИСК найти оптимальный состав катализаторов для получения стереорегулярных изопреновых и бутadiеновых каучуков. Во ВНИИСК под руководством А. Короткова был разработан процесс получения *цис*-1,4-полиизопрена СКИ-3, который был внедрен в производство в 1964 г., а под руководством Б. Долгопоска — процесс получения *цис*-1,4-полибутadiена СКД, внедренного в производство в 1965—1966 гг.

Внедрение в промышленность производств СКИ-3 и СКД, практически заменяющих НК в изготовлении основных типов шин и других резиновых изделий, позволило свести до минимума импорт НК и дало большую экономию валюты.

Необходимо отметить, что современному развитию промышленности СК способствовало быстрое развитие нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, так как нефтяные и углеводородные газы (этилен, пропилен, бутан, изобутан, бутилены, изоамилены, пентаны) являются теперь основным сырьем для производства мономеров, необходимых для получения СК. С 1964 г. все СК вырабатываются только из непищевого сырья.

Каучуки СКИ-3 и СКД получают полимеризацией в растворе.

Ведутся работы по химической модификации стереорегулярных каучуков для улучшения их качества и получения новых эластомеров. Выпускается в промышленном масштабе *цис*-полиизопрен, модифицированный *n*-нитрозодифениламином. Невулканизованные резиновые смеси на его основе обладают высокой когезионной прочностью, а резины — комплексом улучшенных физико-механических показателей и усталостных характеристик.

Стереоспецифическая полимеризация открывает новые пути синтеза СК с улучшенными характеристиками. Среди новых эластомеров можно указать на *транс*-полипентенамер, который получают из доступного сырья — циклопентена. Этот продукт обладает целым комплексом ценных свойств.

В настоящее время наша промышленность СК производит примерно 200 марок каучуков и латексов. По назначению СК условно разделяют на каучуки общего и специального назначения. Каучуки общего назначения способны полностью или частично заменить НК в производстве всех видов шин и массовых резинотехнических изделий. К ним относятся стереорегулярные изопреновые и бутadiеновые каучуки, а также бутadiен-стирольные (α -метилстирольные) каучуки. Каучуки специального назначения придают резинам на их основе специфические свойства: повышенную масло-, бензо-, термо-, морозостойкость,

газонепроницаемость, стойкость к агрессивным средам и др. К этой группе относятся хлоропреновые, бутадиен-нитрильные каучуки, полисилоксановые, уретановые каучуки, бутилкаучук, полиизобутилены, фторкаучуки, тиокولات и др.

Производство каучука СКБ в настоящее время резко сокращено ввиду того, что новые каучуки общего назначения превосходят его по комплексу физико-механических показателей. Каучук СКБ, получаемый жидкофазным методом, используется в небольших количествах в производстве обуви, абразивов и асботехнических изделий. Запланировано к 1990 г. полностью прекратить производство каучука СКБ и вместо него для указанных потребителей вырабатывать каучук СКД-1,2.

Производство всех синтетических каучуков в XI пятилетке составило 113,6% по сравнению с их производством в X пятилетке. «Основными направлениями экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 г.», утвержденными XXVII съездом КПСС, производство синтетических каучуков в 1990 г. намечено увеличить до 2,7—2,9 млн. тонн.

Из капиталистических стран СК и латексы для собственных нужд и для экспорта производят США, Канада, Япония, ФРГ, Англия и др.

В социалистических странах производство СК имеется в ГДР, ПНР, СРР, ЧССР, НРБ и КНР.

Следует отметить, что проекты заводов СК для социалистических стран были выполнены в нашей стране, равно как и поставки основного оборудования. В то же время часть оборудования для наших заводов мы получили по импорту.

Начиная с 1964 г., у нас постоянно увеличивается производство *цис*-1,4-полиизопрена.

Данные о потреблении всех каучуков (НК и СК) в мире в 1985 г. и прогноз на 1990 г. приводятся в табл. 2.

Шестидесятые — семидесятые годы отмечены рядом успехов в отечественной промышленности СК:

1. Разработано и освоено производство бутадиена дегидрированием бутана и бутиленов.

2. Освоены два способа производства изопрена: из изобутилена и формальдегида по процессу, разработанному во

ВНИИнефтехиме, и двухстадийным дегидрированием фракции углеводородов C_5 (в частности изопентена) по процессу, разработанному НИИМСК.

3. Разработано и освоено производство стереорегулярных полиизопрена и полибутадиена.

4. Освоено производство стирола алкилированием бензола этиленом с последующим дегидрированием полученного этилбензола, а также производство α -метилстирола алкилированием бензола пропиленом с последующим дегидрированием полученного изопропилбензола.

5. Освоено производство высококонцентрированного изобутилена, необходимого для получения бутилкаучуков и полиизобутиленов путем дегидрирования изобутана, а также извлечением его из пиролизных фракций C_4 на ионитных катализаторах.

6. Разработаны и внедрены на некоторых заводах СК автоматизированные системы управления предприятиями (АСУП) и технологическим процессом (АСУТП), что позволило стабилизировать технологические процессы, повысить качество каучуков, сократить расход сырья и энергии и за счет этого улучшить технико-экономические показатели производства.

«Основные направления экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года» помимо увеличения мощностей имеющихся и строящихся предприятий СК предусматривают разработку и внедрение мероприятий по повышению эффективности производства, улучшению качества мономеров и каучуков на их основе, а также по снижению материальных, энергетических и трудовых затрат на их получение. Основными мономерами останутся изопрен, бутадиен, стирол и α -метилстирол. Для дальнейшей интенсификации производства бутадиена намечаются следующие направления: 1) изыскание и применение более эффективных катализаторов двухстадийного и одностадийного дегидрирования; 2) увеличение выработки бутадиена комплексной переработкой фракции C_4 ; 3) получение этилена и пропилена пиролизом бензинов. Производство изопрена будет расти за счет изомеризации пентанов в изопентан и переработки изобутилена, а также фракции C_5 пиролиза нефтепродуктов в этилен при усовершенствовании уже освоенных промышленностью процессов получения изопрена. Дальнейший рост производства СК в основном планируется за счет увеличения выработки каучуков общего назначения, главным образом стереорегулярных.

Обеспечение промышленности СК экономичной и стабильной на длительный срок базой является надежным условием развития отрасли. Основными видами сырья на ближайшие годы будут продукты нефтеперерабатывающих и газоперерабатывающих заводов. Кроме того, для пополнения этих ресурсов ведутся научно-исследовательские и опытные работы по

Таблица 2. Мировое потребление НК и СК, тыс. тонн

Каучук	1985 г.	1990 г. (план)
Синтетический	9805	10500
Натуральный	4452	≤5000
Всего каучука	14257	15500
% СК	61,7	≥67,7

использованию каменного угля и других твердых ископаемых, из которых может быть получено сырье для промышленности СК.

Новым видом СК, вероятно, будет *транс*-1,4-полипентенамер.

Для снижения стоимости мономеров и получаемых из них каучуков необходимо сделать следующее:

1) заменить двухстадийное дегидрирование бутана и изопентана на одностадийное, как более рентабельное;

2) освоить и внедрить окислительное дегидрирование фракций C_4 и C_5 , как более рентабельное, чем обычное дегидрирование;

3) усовершенствовать основное оборудование и все стадии отдельных процессов;

4) увеличить единичные мощности основного оборудования заводов СК;

5) разработать способы утилизации всех побочных продуктов, т. е. практически сделать все производства безотходными;

6) использовать все имеющиеся углеводороды нефтепродуктов и газов для обеспечения заводов СК мономерами.

Безусловно, реализация перечисленных мероприятий потребует много времени и средств на исследовательские работы и усовершенствование принятых в настоящее время процессов и оборудования.

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ

ГЛАВА I

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ И ГАЗА ДЛЯ СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ

Мономерами называют низкомолекулярные соединения, из которых получают высокомолекулярные вещества — *полимеры*, в том числе *эластомеры*.

В качестве мономеров применяют олефины (алкены — этилен и др.), диолефины (алкадиены, диены — бутадиен, изопрен), ацетилены (алкины), полифункциональные и другие соединения. Общей характерной особенностью этих соединений является наличие в молекуле двойных и тройных связей.

Различают *основные мономеры* (около 60% и более состава СК) и *вспомогательные* — их называют также *сомономерами* или *дополнительными мономерами*. Основные мономеры образуют главную цепь молекулы полимера. Использование сомономеров позволяет придавать полимерам дополнительные ценные свойства.

1.1. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОМЕРОВ ДЛЯ МНОГОТОННАЖНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

Важнейшими мономерами для производства каучуков общего назначения являются бутадиен, изопрен, стирол и α -метилстирол. Для синтеза многотоннажных специальных каучуков используются также хлоропрен — для хлоропреновых СК это основной мономер, нитрил акриловой кислоты (акрилонитрил, НАК) — в качестве сомономера для производства бутадиен-нитрильных каучуков СКН, и изобутилен (метилпропен) — для получения бутилкаучука и полиизобутиленов. Для производства остальных каучуков специального назначения используются этилен (этен), пропилен (пропен), алифатические диалогенпроизводные, диорганохлорсиланы, непредельные фторорганические соединения, простые и сложные олигоэфиры, эфиры акриловой кислоты.

Перспективные для промышленности методы получения мономеров должны отвечать ряду требований. Главные из них следующие: 1) доступность и низкая цена исходного сырья (ведь 60—70% от стоимости СК приходится на долю мономера); 2) простое оформление технологических процессов; 3) низкий расход сырья; 4) постоянство качества и высокая чистота получаемых продуктов.

В настоящее время основные мономеры для СК получают следующими методами.

Бутадиен получают двухстадийным и одностадийным дегидрированием бутана или бутансодержащих фракций нефтестабилизационных установок (ЦГФУ), газофракционирующих установок (ГФУ), имеющих в составе газобензиновых заводов (ГБЗ) и на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах.

Двухстадийное дегидрирование бутана уже давно освоено на ряде заводов СК, однако затраты на получение бутадиена этим методом все еще велики. Пути к усовершенствованию метода в настоящее время видят в поиске более эффективных катализаторов для обеих стадий дегидрирования и в увеличении производительности реакторов.

На отдельных заводах уже внедрен метод окислительного дегидрирования *n*-бутиленов (бутенов) и проводятся работы по усовершенствованию также внедренного метода одностадийного дегидрирования бутана под вакуумом. Внедряется процесс выделения бутадиена из пиролизных фракций C_4 с установок пиролиза нефтепродуктов на этилен. Подробнее о новых способах получения бутадиена говорится в гл. 2.

Изопрен получают:

- 1) дегидрированием **изопентана (метилбутана)** или **изоамиленов (метилбутенов)**;
- 2) из **изобутилена** и **формальдегида** через **диметилдиоксан**;
- 3) извлечением из **пиролизных фракций C_5** .

Существуют и другие методы получения **изопрена** — о них см. гл. 4.

Хлоропрен получают двумя способами:

- 1) димеризацией **ацетилена** в **винилацетилен** с последующим присоединением **хлороводорода** к **винилацетилену**;
- 2) **хлорированием бутадиена**, с последующей **изомеризацией** получаемых **хлорорганических продуктов** и **дегидрохлорированием** выделенного **изомера**.

Стирол и α -метилстирол получают алкилированием **бензола**: для **стирола** — **этиленом**, для **α -метилстирола** — **пропиленом (пропен)**, дегидрированием полученных **этилбензола** и **изопропилбензола** и последующей **ректификацией** продукта дегидрирования — так называемого *печного масла*.

Изобутилен получают каталитическим дегидрированием **изобутана** с применением **алюмохромового катализатора**. Этот процесс аналогичен процессам получения *n*-бутиленов из бутана или **изоамиленов** из **изопентана**. Значительные требования предъявляются к исходному сырью. Особенно недопустимы заметные примеси **изобутилена**, так как в процессе дегидрирования **изобутилен** частично разлагается с образованием **кокса**.

Высококонцентрированный изобутилен получают либо поглощением **серной кислотой**, либо гидратацией на **катионообменных смолах**.

Методы получения **бутадиена**, **изопрена**, **хлоропрена**, **стирола**, **α -метилстирола**, **изобутилена** и **НАК**, используемых для производства многотоннажных каучуков, подробно описаны в гл. 2—8.

О способах получения остальных мономеров вкратце написано в гл. 19 «Синтез малотоннажных каучуков специального назначения», а более детально с ними можно ознакомиться в рекомендуемой литературе (см. [1, 3—6]).

1.2. СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ

Производство мономеров для получения СК требует большого расхода углеводородного сырья (не менее 2 т на 1 т СК). Поэтому важно, чтобы промышленность СК была обеспечена на длительный срок недорогим и качественным сырьем.

Сырьем для синтеза основных мономеров служат углеводородные и нефтяные газы. К ним относятся природные и попутные газы, газы стабилизации нефти, нефтезаводские газы и газы деструктивной переработки нефтепродуктов и др.*.

1.2.1. Природный газ

Природными называют газы, получаемые из чисто газовых месторождений. Основными месторождениями у нас являются Уренгойское, Медвежье, Вуктыльское, Оренбургское, Газлинское, Шебекинское и Ставропольское. Состав этих газов колеблется в широких пределах. Средний объемный состав: метан 80—99%, этан 0,2—8,7%, пропан 0,1—3,9%, C_4 и выше 0,5—8,2%, диоксид углерода 0,1—0,3%. Ввиду небольшого содержания фракции C_4 и выше эти газы пока используются в основном как топливо. Природные газы можно будет использовать для синтеза мономеров СК при условии подбора соответствующих катализаторов и режимов переработки.

1.2.2. Попутные газы

Сырая нефть содержит много примесей: газ, воду, водные растворы солей и поверхностно-активных веществ, применяемых для более полного извлечения нефти, а также песок, глину и др.

После отделения неиспользуемых примесей в нефти остаются газообразные фракции углеводородов — попутные или нефтепромысловые газы. При высоком давлении на большой глубине эти газы в нефти растворяются, а в результате резкого снижения давления при добыче нефти снова выделяются.

* Подробнее о сырье для получения мономеров можно прочесть в книге: Кирпичников П. А., Лиакумович А. Г., Победимский Д. Г. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков. — Л.: Химия, 1981. — 264 с.

Состав попутных газов зависит, во-первых, от месторождения нефти и, во-вторых, от условий сепарации газа от нефти. Они содержат бутаны и пары жидких углеводородов.

Средний объемный состав попутных газов: метан 40—75%, этан 5—20%, бутан 1—7%, пентан 0,5—5%, инертные газы 5—18%. Газы, содержащие фракции C_2 и выше, поступают на газобензиновые заводы, где из них выделяют нестабильный газовый (легкий) бензин. Полученный бензин поступает на стабилизацию и фракционирование, причем из него выделяют индивидуальные углеводороды (C_2 и выше) или их фракцию и получают стабильный газовый бензин. Бутан, изобутан, пентан используют в качестве сырья на заводах СК (рис. 1.1). Среднее содержание попутных газов в нефти составляет около $100 \text{ м}^3/\text{т}$, хотя в отдельных месторождениях нефти оно может быть значительно больше.

Схема стабилизационной установки для нестабильного бензина показана на рис. 1.2.

Нестабильный бензин нагревается до 50°C в теплообменнике 1 и поступает в среднюю часть колонны 3. Погон колонны 3 является пропан-бутановая смесь, из куба колонны отбирается стабильный бензин. Погон конденсируется в аппарате 4, собирается в сборнике 5, откуда часть его насосом 6 подается на колонну в виде флегмы, а избыток направляется на склад.

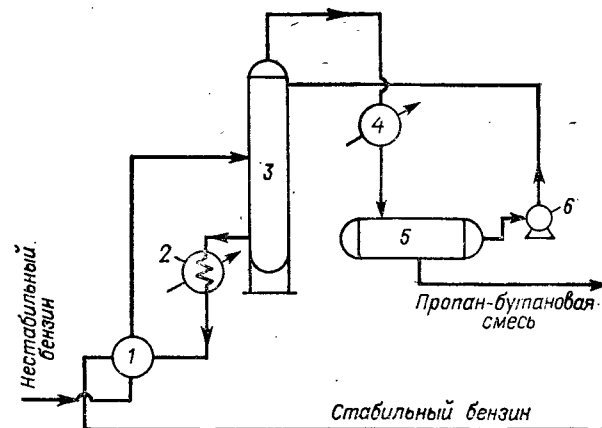


Рис. 1.2. Стабилизационная установка для нестабильного бензина:

1 — теплообменник; 2 — подогреватель; 3 — колонна (стабилизатор); 4 — конденсатор-холодильник; 5 — сборник; 6 — насос для флегмы.

1.2.3. Газы стабилизации нефти

После отделения попутных газов и других примесей нефть поступает на стабилизацию для более полного выделения легких углеводородов. Стабилизация может осуществляться ректификацией или отгонкой легких углеводородов, нагреванием или же под вакуумом. Полученная стабильная нефть направляется на нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ), а газы стабилизации — так называемая *широкая фракция*, содержащая бутан, изобутан, пентан и изопентан, — на центральную газотракционную установку. На ЦГФУ из них выделяют индивидуальные компоненты, являющиеся ценным сырьем для промышленности СК (см. рис. 1.1).

Средний объемный состав газов стабилизации нефти: метан 5%, этан 10%, пропан 20—30%, бутан 30—40%, пентан 15—25%.

Разделение широкой фракции на ЦГФУ. Газотракционная установка различается по числу ректификационных колонн, числу тарелок в колоннах, разделяющих одинаковые смеси, по общему количеству тарелок в установке и по принятой очередности выделения требуемых фракций. В производственном объединении «Нижекамскнефтехим» такая установка состоит из шести ректификационных колонн (рис. 1.3).

В колонне 1 погонном является фракция $C_2—C_3$, которая разделяется в колонне 2. Кубовая жидкость колонны 1 поступает в колонну 3, где погонном является фракция C_4 , направляемая в колонну 6. Там верхним продуктом является изобутан, а нижним — бутан. Кубовая жидкость колонны 3 (фракция $C_5—C_6$) поступает в колонну 4, где сверху отбирается фракция C_5 , а кубовая жидкость, содержащая углеводороды C_6 и кипящие вы-

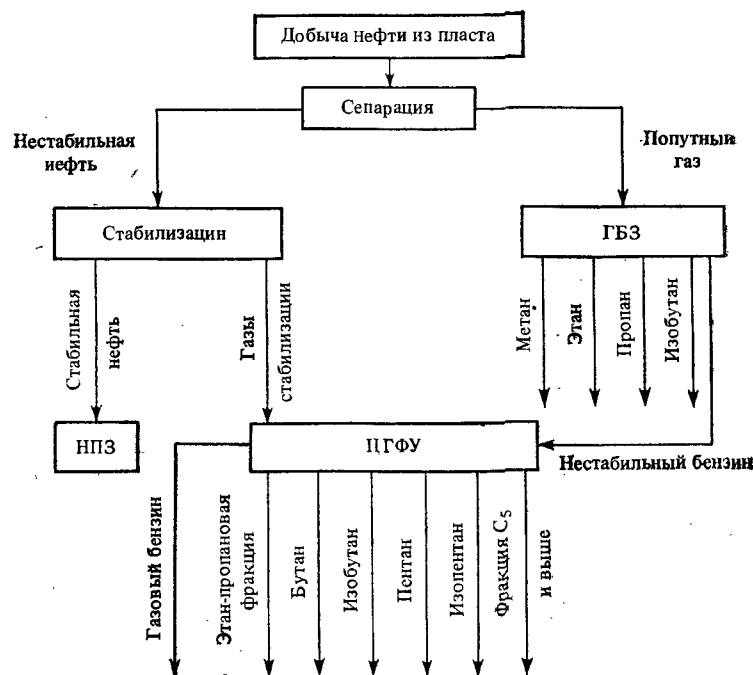


Рис. 1.1. Принципиальная схема промышленной подготовки нефти.

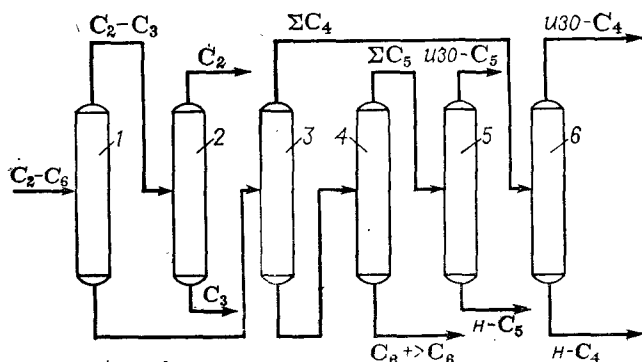


Рис. 1.3. Газофракционирующая установка для выделения индивидуальных углеводородов C_4-C_5 из широкой фракции стабилизации нефти.

ше C_6 , поступает на склад. Верхний продукт колонны 4 (фракция C_5) поступает в колонну 5, где в качестве погона отбирается изопентан, а кубовой жидкостью является пентан. Установка работает удовлетворительно, причем затраты на разделение широкой фракции на ней меньше, чем на установках с большим числом ректификационных колонн.

1.2.4. Нефтезаводские газы

Так называются газы, получаемые при деструктивной переработке нефтепродуктов и газообразных углеводородов. Их состав зависит от исходного сырья и режима его переработки.

Ввиду сложного состава нефти выделить из нее отдельные углеводороды обычной перегонкой невозможно. Первичная переработка нефти осуществляется при атмосферном давлении, при этом получают отдельные фракции, являющиеся сложными смесями углеводородов. При перегонке нефти отбираются следующие фракции:

Бензиновая	40—200 °C
Лигроиновая	150—230 °C
Керосиновая	180—300 °C
Газойлевая	250—360 °C
Мазутная	Выше 360 °C

При дальнейшей их обработке получают товарные бензин, керосин и другие нефтепродукты.

Деструктивная переработка нефтепродуктов приводит к изменению структуры углеводородных молекул исходного сырья. Она осуществляется в основном крекингом, пиролизом и изомеризацией.

Процессы крекинга можно условно разделить на несколько групп:

термический крекинг — расщепление нефтепродуктов под действием высоких температур (480—850 °C);

Таблица 1.1. Массовый состав газов, полученных при крекинге и пиролизе некоторых нефтепродуктов (в %)

Компоненты	Термический крекинг		Каталитический крекинг		Пиролиз	
	керосин	мазут	легкое сырье	тяжелое сырье	керосин	газойль
Водород	0,2—0,3	0,2	1,40	1,69	1,0	3,4
Метан	10,0—16,0	19,8	2,8	8,4	34,0	49,7
Этилен	1,5—3,0	3,3	1,2	2,52	21,5	23,0
Этан	12—19	13,7	4,6	8,4	13,2	19,2
Пропилен	6—10	8,7	8,4	16,9	16,7	2,56
Пропан	17—25	20,0	20,0	15,1	4,0	1,28
Изобутилен	1,3—2,1	13,5	2,1	2,52	1,3	0,42
Бутилен	4,5—6,0	—	—	14,0	1,7	—
Изобутан	3,5—6,0	10,2	36,0	21,0	0,8	0,42
Бутан	6—11	14,5	16,5	9,3	—	—

пиролиз — высокотемпературный крекинг (650—850 °C) при низком давлении;

каталитический крекинг — расщепление нефтепродуктов под действием температуры ≈ 480 °C в присутствии катализатора;

гидрокрекинг — каталитическое расщепление высококипящих углеводородов, при котором одновременно протекают реакции крекинга, гидрирования и изомеризации с получением низкомолекулярных продуктов изостроения. Процесс проводится при температуре около 450 °C и давлении до 20 МПа в присутствии катализаторов, в избытке водорода.

При термическом крекинге помимо жидких продуктов (бензина, керосина и др.) получается газ, содержащий непредельные углеводороды. Для выделения требуемых для синтеза мономеров фракций используются, в зависимости от состава полученного при крекинге газа (табл. 1.1) и физических свойств отдельных его компонентов, следующие методы.

Таблица 1.2. Массовый состав отдельных фракций, полученных на ГФУ (в %)

Компоненты	Фракция		
	пропан-пропиленовая	бутан-бутиленовая	сухой газ
Водород	—	—	1—1,5
Метан	—	—	32—33
Этан	2—3	—	5—6
Пропилен	32—33	—	12—13
Пропан	50—60	—	19—20
Бутилен	5—6	5—7	2—3
Бутан	—	90—95	—

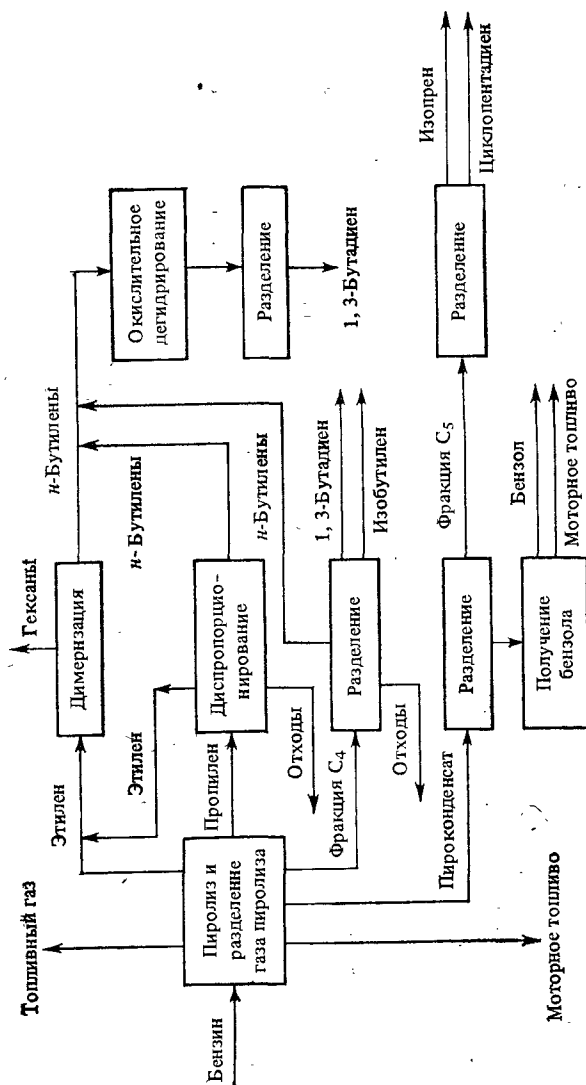


Рис. 1.4. Принципиальная схема получения бутадиена на базе пиролиза бензина.

Фракционная конденсация — ступенчатое последовательное охлаждение сжатого до 2 МПа газа разными хладагентами с отбором нескольких фракций, в зависимости от температуры их конденсации. В случае, если газ конденсируется целиком, отдельные фракции выделяют дополнительной ректификацией конденсата на нескольких колоннах.

Абсорбция — поглощение из газа требуемых компонентов жидкими абсорбентами с последующей ректификацией поглощенных углеводородов.

Адсорбция — поглощение требуемых компонентов из газа твердыми адсорбентами с последующей десорбцией и ректификацией для получения индивидуальных углеводородов.

Изопентан, необходимый для получения изопрена, получается дополнительно путем *каталитической изомеризации* (гл. 4).

Получаемые при деструктивной переработке нефтезаводские газы очищают от сероводорода и других вредных примесей (воды, диоксида углерода, механических примесей) и разделяют на газофракционирующих установках на фракции: пропан-пропиленовую, бутан-бутиленовую и так называемый *сухой газ* (табл. 1.2). Пропан-пропиленовую направляют на химическую переработку, бутан-бутиленовую используют как сырье для мономеров на заводах СК, сухой газ после освобождения от фракций C_3 и C_4 либо используют как топливо, либо направляют на повторный пиролиз.

Пиролиз углеводородов является наиболее перспективным методом получения мономеров для СК, и предполагается, что он станет преобладающим.

Согласно расчетам специалистов, на установках пиролиза бензина мощностью порядка 500 тыс. т в год, при выделении бутадиена из фракции C_4 и использовании получаемых этилена (путем его димеризации) и пропилена (диспропорционированием в *n*-бутилены) с последующим окислительным дегидрированием *n*-бутиленов суммарный выход бутадиена должен составить до 500 тыс. т в год.

На рис. 1.4 показана принципиальная схема получения бутадиена на мощных установках пиролиза бензина на этилен, при комплексном использовании получаемых фракций C_4 , этилена и пропилена.

Состав пиролизной фракции C_4 зависит от состава исходного сырья и от режима пиролиза. При пиролизе утяжеленных нефтепродуктов и среднем режиме пиролиза выход фракции C_4 составляет 4,6% от количества сырья. При разбавлении бензина водяным паром в отношении 1:1 и температуре выше 800 °C выход фракции C_4 составляет около 8%, а фракции C_5 — до 16% от количества сырья. Из фракции C_5 можно выделить изопрен, циклопентадиен и пиперилен. Для выделения бутадиена и изопрена из фракций C_4 и C_5 на установках пиролиза или на заводах СК должны быть организованы агрегаты экстрактивной дистилляции (см. гл. 3).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Виды мономеров, их назначение.
2. Какие мономеры используются для производства многотоннажных СК?
3. Вспомогательные мономеры для получения специальных СК.
4. Способы получения основных мономеров в промышленности СК.
5. Основные источники сырья для синтеза мономеров для многотоннажных СК.
6. Жидкие и газообразные углеводороды, получаемые при добыче и переработке нефти.
7. Способы разделения углеводородов стабилизации нефти.
8. Выделение индивидуальных углеводородов из широкой фракции стабилизации нефти.
9. Какие продукты можно получить при пиролизе бензинов?

ГЛАВА 2

ПОЛУЧЕНИЕ БУТАДИЕНА

2.1. СВОЙСТВА БУТАДИЕНА

1,3-Бутадиен (бутадиен, дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ — второй после изопрена многотоннажный мономер, используемый для синтеза каучуков.

При нормальных условиях бутадиен — это бесцветный газ с характерным запахом, плохо растворяется в воде, метаноле и этаноле, хорошо растворяется в бензоле, эфире, тетрахлориде углерода и хлороформе. При высоких концентрациях в воздухе оказывает токсическое действие, при малых — вызывает раздражение слизистых оболочек. Согласно действующим санитарным нормам, предельно допустимая концентрация (ПДК) паров бутадиена в воздухе рабочих помещений 100 мг/м³. Бутадиен — горючий, взрывоопасный газ*.

Ниже охарактеризованы некоторые свойства бутадиена:

Молекулярная масса	54,09
Плотность	
газ, г/л	2,435
жидкость, при -6 °С, г/см ³	0,627
Температура, °С	
кипения	-4,54
плавления	-108,9
вспышки	-40
самовоспламенения	430
Теплота	
испарения при 0 °С, кДж/кг	463
полимеризации при 5—50 °С, кДж/моль	72,85
сополимеризации при 5—50 °С, кДж/моль	71,6—72,85
Концентрационные пределы воспламенения в смеси с воздухом, % (по объему)	1,37—11,47

Благодаря наличию двойной сопряженной связи в молекуле бутадиена он способен к гомо- и сополимеризации.

* Технологические процессы получения мономеров и синтетических каучуков связаны с переработкой многочисленных огне- и взрывоопасных продуктов. Вопросы техники безопасности и противопожарные мероприятия на заводах СК подробно рассмотрены в гл. 21.

Впервые промышленное производство бутадиена по методу С. В. Лебедева (каталитическое разложение этанола) было освоено в СССР в 1932 г. За рубежом производство бутадиена было организовано позднее.

Бутадиен производится почти во всех промышленно развитых странах. Советский Союз по мощности и объему производства бутадиена занимает второе место в мире после США.

В нашей стране, располагающей мощной нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленностью, основным методом производства бутадиена является дегидрирование бутана, ресурсы которого достаточно велики.

Процесс дегидрирования *n*-бутиленов (бутенов) имеет лучшие технико-экономические показатели по сравнению с процессом дегидрирования бутана. Однако его развитие сдерживается недостаточными ресурсами *n*-бутиленов.

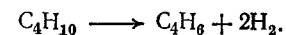
За последние годы наблюдается увеличение производства бутадиена из фракций C_4 , получаемых при пиролизе.

2.2. ПОЛУЧЕНИЕ БУТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ ДЕГИДРИРОВАНИЕМ БУТАНА

Одним из наиболее распространенных промышленных методов получения бутадиена является двух- или одностадийное дегидрирование бутана.

Работы по получению бутадиена дегидрированием бутана и *n*-бутиленов начали проводиться в СССР с 1940 г. (Н. Д. Зелинский, А. А. Баландин и др.). В 1960—1963 гг. был внедрен в промышленность двухстадийный метод, разработанный ИНХС АН АЗССР совместно с НИИМСК и Гипрокаучуком.

Суммарный процесс дегидрирования бутана в бутадиен может быть описан уравнением

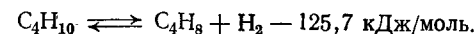


Эндотермический эффект реакции составляет 4600 кДж на 1 кг бутадиена. Наряду с основной реакцией дегидрирования протекает ряд побочных реакций: термическое и каталитическое разложение, изомеризация, димеризация и полимеризация образовавшихся алкенов и диенов.

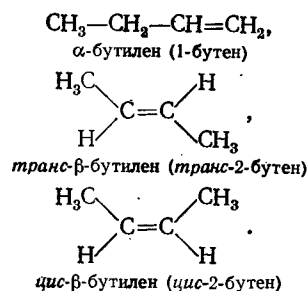
2.2.1. Двухстадийное дегидрирование бутана

Общие сведения о процессе дегидрирования углеводородов. Дегидрирование и гидрирование углеводородов — обратимые реакции. Все реакции дегидрирования — эндотермические, а обратные им реакции гидрирования — экзотермические.

Первую стадию — дегидрирование бутана в *n*-бутилены — можно описать следующим уравнением:



При дегидрировании бутана получают смесь трех изомеров бутилена:



Бутан — исходное сырье для получения бутадиена — горючий взрывоопасный газ. ПДК в рабочих зонах составляет 300 мг/м³. Основные свойства его приведены ниже:

Плотность	
газа, г/л	2,672
жидкости, г/см ³	0,6
Температура, °C	
плавления	-138,3
кипения	-0,6
вспышки	-60
самовоспламенения	405
Концентрационные пределы воспламенения в смеси с воздухом, % (по объему)	1,9—9,1

Примерный массовый состав *n*-бутиленов, получающихся при дегидрировании бутана: α -бутилен 34%, β -бутилены 66%, в том числе транс-бутилен 38% и цис-бутилен 28%.

Соотношение выхода изомеров практически не зависит от условий процесса дегидрирования.

Бутилены представляют собой горючие взрывоопасные газы.

Ниже приведены некоторые свойства *n*-бутиленов:

Плотность	
газа, г/л	1,93
жидкости, г/см ³	0,67
Температура, °C	
плавления	-185,3
кипения	-6,3
самовоспламенения	384
Концентрационные пределы воспламенения в смеси с воздухом, % (по объему)	1,6—9,4

Поскольку дегидрирование углеводородов является обратной эндотермической реакцией, приводящей к увеличению объема газообразных продуктов реакции, то для сдвига реакции в сторону образования целевых продуктов необходимо:

- повышать температуру реакции;
- снижать парциальное давление углеводородов;
- повышать концентрации исходных продуктов;
- уменьшать концентрации одного из продуктов реакции (например, водорода).

Однако чрезмерное повышение температуры может привести к заметному глубокому расщеплению (крекингу) исходных углеводородов. Поэтому необходимо применять хорошо подобранные катализаторы, позволяющие вести процесс при оптимальной температуре.

Катализаторы дегидрирования должны обладать хорошей механической прочностью, термической стойкостью и изготавливаться из доступного и недорогого сырья. Хорошие катализаторы дегидрирования должны обладать высокой активностью, избирательностью действия (селективностью), стабильностью при продолжительной работе и полной регенерируемостью.

Активность катализатора определяется выходом (в %) целевого продукта из сырья при стандартных условиях. Избирательность действия (селективность или выход на разложенное сырье) — способность катализатора направлять реакцию в сторону образования целевого продукта — определяется отношением (в %) массы полученного целевого продукта (*n*-бутилена) к массе разложившегося исходного сырья (бутана). Чем выше избирательность действия, тем меньше выход побочных продуктов. Стабильность катализатора — способность сохранять высокую активность, селективность и способность к регенерации.

Глубина протекания основной и побочных реакций определяется селективностью, конверсией и выходом на пропущенное сырье.

Конверсия — отношение (в %) массы вступившего в реакцию сырья к массе исходного сырья, пропущенного через катализатор. Выход на пропущенное сырье — отношение (в %) массы полученного целевого продукта к массе исходного пропущенного сырья.

Зависимость между указанными характеристиками процесса дегидрирования можно выразить уравнением:

$$\text{выход} = \text{конверсия} \times \text{селективность}.$$

На выход целевых и конечных продуктов при дегидрировании углеводородов помимо катализатора, температуры и давления процесса большое влияние оказывает также продолжительность контакта углеводородов с катализатором.

Оптимальное время контакта или обратная ему величина — объемная скорость зависят от температуры процесса.

Объемная скорость (в ч⁻¹) — отношение объема сырья (бутана, *n*-бутиленов или их смеси), проходящего в парообразном состоянии через реактор в единицу времени, к объему, занимаемому катализатором в реакторе. С повышением температуры время контакта уменьшается, а объемная скорость увеличивается.

Зависимость содержания *n*-бутиленов в контактном газе от продолжительности и температуры дегидрирования бутана показана на рис. 2.1. Зная зависимость констант равновесия от температуры (рис. 2.2), можно определить конверсию бутана в *n*-бутилены и *n*-бутиленов в бутадиен.

Влияние давления и температуры на конверсию бутана в *n*-бутилены и *n*-бутиленов в бутадиен видно на рис. 2.3.

Таблица 2.1. Молярный состав контактного газа дегидрирования бутана в *n*-бутилены

Давление атмосферное.

Компоненты	Молярный состав (в %) при температуре дегидрирования (в °С)				
	327	427	527	627	727
Бутан	97,2	83,29	47,5	12,9	2,0
<i>n</i> -Бутилены	1,4	8,26	24,9	35,5	26,0
Бутадиен	0,003	0,08	0,9	5,4	15,3
Водород	1,4	8,42	26,7	46,2	56,7

Так, для 40%-ной конверсии бутана в *n*-бутилены при атмосферном давлении необходимо, чтобы температура была примерно 560 °С, а при давлении 0,01 МПа — только 450 °С.

Соответственно, для 40%-ной конверсии *n*-бутиленов в бутадиен при атмосферном давлении требуется температура выше 700 °С, а при давлении 0,01 МПа — только 610 °С. Отсюда следует, что для достижения одинаковой конверсии температура дегидрирования *n*-бутиленов должна быть значительно выше температуры дегидрирования бутана. Наглядно видно также, что для достижения высокой конверсии как при атмосферном, так и при пониженном давлении требуются высокие температуры. В связи с тем, что при температурах выше 500 °С начинается значительный термический крекинг углеводородов, прихо-

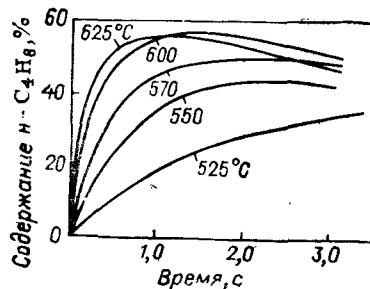


Рис. 2.1. Зависимость содержания *n*-бутиленов в контактном газе от продолжительности и температуры дегидрирования бутана.

Рис. 2.2. Константы равновесия при дегидрировании бутана и *n*-бутиленов при разных температурах и атмосферном давлении.

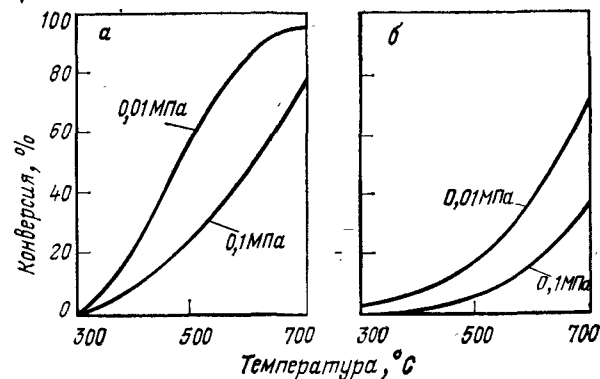
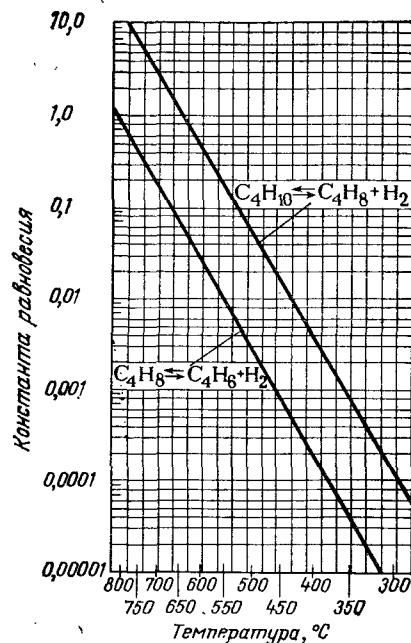
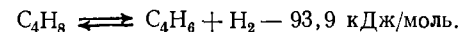


Рис. 2.3. Зависимость конверсии бутана в *n*-бутилены (а) и *n*-бутиленов в 1,3-бутадиен (б) от давления и температуры.

дится ограничиваться примерно 35%-ной конверсией исходных углеводородов — в этом случае равновесие достигается при кратковременном пребывании газа над катализатором и более низкой температуре, чем для 40%-ной конверсии. Состав контактного газа дегидрирования в зависимости от температуры дан в табл. 2.1, из которой видно, что при атмосферном давлении оптимальной является температура около 627 °С.

При дегидрировании *n*-бутиленов в бутадиен все три изомера превращаются в бутадиен по реакции



Равновесие реакции и выход бутадиена зависят от температуры и абсолютного давления паров *n*-бутиленов:

Температура, °С	500	500	600	600	700	700
Давление, МПа	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1	0,01
Конверсия <i>n</i> -бутиленов, %	5,5	17,1	15,9	45,4	35,6	76,9
Объемное содержание бутадиена в контактном газе, %	5,2	14,6	13,7	31,2	26,2	43,5

Очевидно, что для получения максимального выхода бутадиена дегидрирование *n*-бутиленов следует проводить при высоких температурах и небольшом парциальном давлении бутиленов.

Обычно этот процесс проводят при 600—700 °С и парциальном давлении бутиленов 9—13 кПа. Выше 700 °С температуру не следует применять во избежание заметного пиролиза исходного сырья и продуктов реакции, а также термической полимеризации образовавшегося бутадиена.

В связи с высокой температурой при дегидрировании *n*-бутиленов неизбежно отложение на катализаторе значительных количеств углерода в виде кокса, что дезактивирует катализатор. Поэтому дегидрирование *n*-бутиленов проводят циклами: контактирование — регенерация катализатора — контактирование и т. д.

Оптимальные температуры дегидрирования бутана и *n*-бутиленов находятся в определенной зависимости от продолжительности контакта паров этих углеводородов с катализатором: чем выше температура дегидрирования, тем меньше должна быть продолжительность контакта во избежание распада целевых продуктов реакции.

Катализаторы дегидрирования бутана в *n*-бутилены. Как уже говорилось, катализаторы дегидрирования углеводородов должны длительное время обладать высокой активностью, селективностью и способностью к регенерации. В настоящее время разработаны способы изготовления таких катализаторов нанесением их на носитель, например на оксиды алюминия, магния или кремния.

Для дегидрирования низших парафинов (алканов) наиболее эффективны алюмохромовые катализаторы (оксид хрома, нанесенный на активный оксид алюминия; массовое содержание Cr_2O_3 3—60%). В отечественной промышленности дегидрирование алканов: бутана в *n*-бутилены, изобутана в изобутилен (метилпропен), изопентана в изоамилены (метилбутены) — проводят непрерывно во взвешенном (кипящем, псевдоожигенном) слое мелкозернистого (пылевидного) катализатора. За рубежом эти процессы проводят в реакторах периодического действия на неподвижном слое катализатора. Проведение дегидрирования во взвешенном слое выдвигает ряд дополнительных требований к катализатору: он должен обладать высоким сопротивлением истиранию и не изменять показателей при истирании частиц.

Наиболее известные промышленные катализаторы охарактеризованы в табл. 2.2.

Катализаторы дегидрирования *n*-бутиленов в бутадиев. В промышленных условиях дегидрирование олефинов (алкенов) фракций C_4 , т. е. бутиленов, в бутадиев осуществляется в адиабатических реакторах на неподвижных катализаторах

Таблица 2.2. Характеристики промышленных катализаторов дегидрирования бутана в *n*-бутилены

Показатели	К-5 (СССР)	ИМ-2201 (СССР)	«Филиппс» (США)	«Гудри» (США)
Массовый химический состав, %				
Cr_2O_3	—	—	20	20
Al_2O_3	—	—	78 (+2% промотора)	80
Температура дегидрирования, °С	570—600	560—600	580—600	565—620
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	150—200	150—400	400	400—450
Массовый выход <i>n</i> -бутиленов, %	30—32	33—35	32	36,5
	(псевдоожигенный слой)			
Массовая селективность, %	72—76	74—79	80	85

Таблица 2.3. Параметры процессов дегидрирования *n*-бутиленов при использовании различных катализаторов

Показатели	К-16У	КНФ*	ИМ-2204	К-26
Температура дегидрирования, °С	580—640	600—650	580—620	600—640
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	600	150—170	150—250	600
Разбавление водяным паром, моль/моль	—	1:20	1:20	1:12
Продолжительность дегидрирования	4—12 ч	5—15 мин	5—15 мин	Непрерывный процесс
регенерации	1 ч	5—15 мин	5—15 мин	—
Массовый выход бутадиев, %	16—20	33—40	34	—
Массовая селективность катализатора, %	74—80	85	85	—
Срок службы катализатора	5000 ч	5000 ч	8000 ч	2 года

* Массовый химический состав катализатора КНФ (в %): Са 32,0±0,5; Ni 5,0±0,2; Cr 3,0±0,2; PO₄ 58,0±0,7; графит 2,0.

при разбавлении алкенов перегретым водяным паром для снижения парциального давления и подвода теплоты.

В НИИМСК были созданы усовершенствованные катализаторы К-16У, К-22, ИМ-2204, ИМ-2206. В настоящее время на новых установках применяется кальций-никель-фосфатный катализатор ИМ-2204. При использовании катализаторов дегидрирования бутиленов выход бутадиев существенно повышается (табл. 2.3).

Основные стадии процесса. Двухстадийное получение бутадиев из бутана в промышленности состоит из следующих основных операций:

- 1) предварительная очистка исходной бутановой фракции;
- 2) дегидрирование бутана в *n*-бутилены (1-я стадия);
- 3) выделение бутан-бутиленовой фракции из контактного газа дегидрирования бутана;
- 4) выделение *n*-бутиленов из бутан-бутиленовой фракции;
- 5) дегидрирование *n*-бутиленов в бутадиев (2-я стадия);
- 6) выделение бутилен-бутадиевовой фракции из контактного газа дегидрирования *n*-бутиленов;
- 7) выделение бутадиев из бутилен-бутадиевовой фракции.

Очистка исходной бутановой фракции. Сжиженная бутановая фракция (бутан-сырец), выделенная из нефтяных газов, поступает на заводы СК в цистернах или по трубопроводу и хранится в цистернах вместимостью по 600 м³.

Массовый состав (в %) исходной бутановой фракции приведен ниже:

Бутан, не менее	97,5
Углеводороды C_2 , C_3 , изобутан, не более	2,0
Углеводороды C_5 и выше, не более	0,5
Серусодержащие соединения, не более	0,005
Влага	Отсутствие

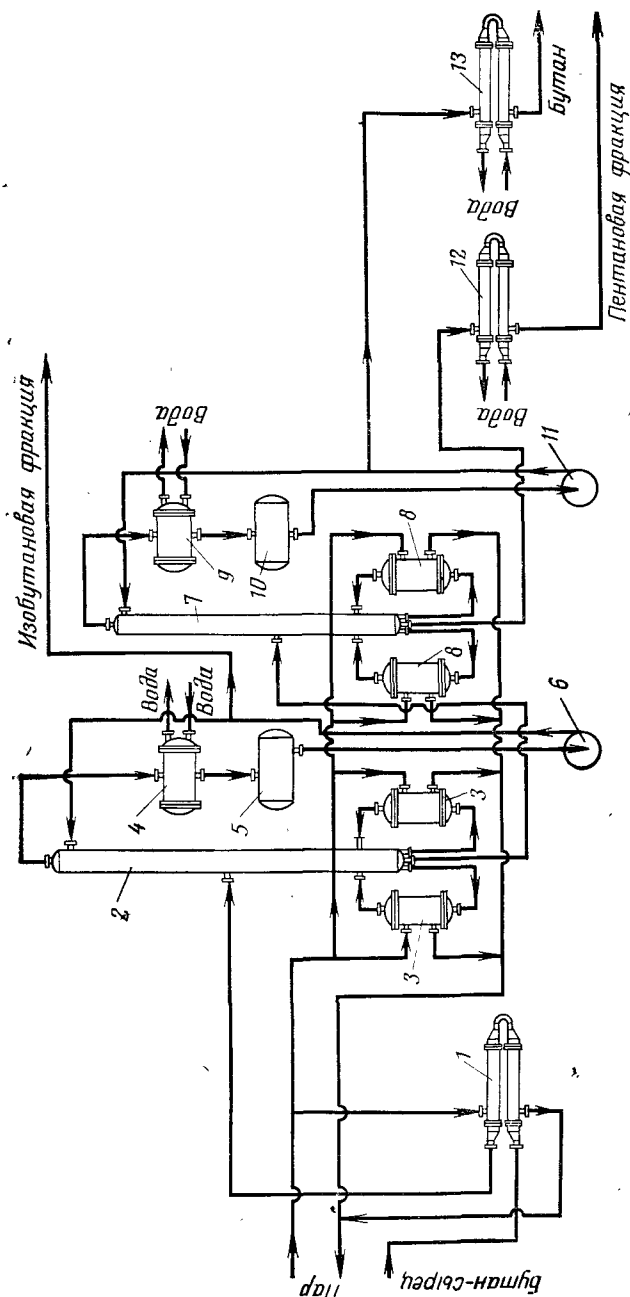


Рис. 2.4. Схема предварительной очистки исходной бутановой фракции:
1 — теплообменник; 2, 7 — ректификационные колонны; 3, 8 — кипятильники; 4, 9 — конденсаторы; 5, 10 — сборники; 6, 11 — насосы;
12, 13 — холодильники.

Изобутан, содержащийся в бутане-сырце, при дегидрировании превращается в изобутилен, который на второй стадии дегидрирования при крекинге увеличивает отложение кокса на катализаторе, что снижает выход бутадиена. Углеводороды C_5 и выше также вызывают коксообразование и снижают активность катализатора.

На рис. 2.4 приведена схема предварительной очистки бутановой фракции от изобутана и пентанов. Исходный бутан-сырец подается через подогреватель 1 в ректификационную колонну 2, обогрев которой производится глухим паром в выносных кипятильниках 3. Пары изобутановой фракции выводятся из верхней части колонны 2 и сжижаются в конденсаторе 4, охлаждаемом водой. Конденсат поступает в сборник 5. Насосом 6 часть конденсата возвращается в колонну 2 в виде флегмы, остальная часть направляется на склад для последующего использования изобутана.

Кубовая жидкость колонны 2 поступает самотеком (за счет разности давлений) в среднюю часть ректификационной колонны 7, обогреваемой выносными кипятильниками 8.

Из верхней части колонны 7 пары бутана подаются в конденсатор 9, охлаждаемый водой. Конденсат поступает в сборник 10, откуда насосом 11 часть конденсата возвращается в виде флегмы в колонну 7, а остаток поступает в холодильник 13 и направляется на дегидрирование или на склад бутана-ректификата. Кубовая жидкость из колонны 7 (пентановая фракция) за счет разности давлений через холодильник 12, охлаждаемый водой, направляется на склад.

Кипятильники 3 и 8 к колоннам 2 и 7 обогреваются глухим паром.

По своему массовому составу (в %) бутан-ректификат высшей марки должен отвечать следующим требованиям:

Углеводородный состав	
пропан, не более	0,1
изобутан, не более	0,9
сумма бутиленов, не более	0,5
бутан, не менее	98,6
сумма углеводородов C_5 и выше, не более	0,4
Сера (сероводород + меркаптаны), не более	0,005
Свободная влага	Отсутствие
Щелочь	Отсутствие

Дегидрирование бутана в *n*-бутилены. Как уже говорилось, в отечественной промышленности дегидрирование бутана в *n*-бутилены осуществляется в псевдоожигенном слое пылевидного катализатора в реакторах без внешнего обогрева.

Для процессов дегидрирования на движущемся катализаторе характерно следующее:

агрегат дегидрирования состоит из двух основных аппаратов: реактора и регенератора; в реакторе происходит каталитическое дегидрирование углеводородов, а в регенераторе — химическая и термическая регенерация катализатора;

катализатор постоянно циркулирует из реактора в регенератор и обратно;

катализатор выполняет не только свои основные, каталитические функции, но является также и теплоносителем, необходимым для проведения эндотермической реакции дегидрирования;

масса циркулирующего катализатора, определяемая тепловым балансом данного процесса, обычно весьма значительна (до 20 т на 1 т сырья).

В нашей стране процесс дегидрирования алканов осуществлен в двух вариантах, различающихся транспортировкой катализатора в агрегате реактор — регенератор. На первых установках (типа «Ортофлоу») регенератор установлен на реакторе в едином кожухе, а катализатор транспортируется по прямым линиям внутри обоих аппаратов (рис. 2.5).

Усовершенствованный вариант процесса («Модель 4») дегидрирования алканов (бутана, изобутана, изопентана) отличается от установки типа «Ортофлоу» тем, что реактор и регенератор расположены на одном уровне, причем катализатор в оба аппарата транспортируется в одинаковых U-образных трубах: из реактора в регенератор — воздухом, а обратно — азотом.

Оптимальная температура процесса дегидрирования бутана в *n*-бутилены 560—600 °С, оптимальная объемная скорость 150—200 ч⁻¹, давление в верхней части реактора 0,13—0,15 МПа. При этом массовый выход бутиленов и бутадиена составляет 30—34% при селективности 74—79%.

В процессе дегидрирования катализатор постепенно теряет свою активность из-за отложения кокса. Для восстановления активности катализатора его регенерируют; при этом происходит выжигание кокса и окисление части трехвалентного хрома до шестивалентного, а также перегрев катализатора примерно на 50 °С выше температуры дегидрирования. Перегретый катализатор возвращается на дегидрирование и одновременно подводит тепло, необходимое для эндотермической реакции. Масса катализатора, циркулирующего в системе реактор — регенератор, составляет 15—17 т на 1 т получающегося бутадиена.

Принципиальная схема узла дегидрирования алканов в алкены, и в частности бутана в *n*-бутилены, в кипящем слое пылевидного катализатора приведена на рис. 2.6.

Исходный углеводород — бутановая фракция — проходит через змеевик, находящийся над кипящим слоем катализатора в реакторе 2, частично подогревается контактными газами, затем нагревается в печи 1, обогреваемой топливным газом, и поступает в нижнюю часть реактора 2. Реактор (рис. 2.7) представляет собой вертикальный полый цилиндрический аппарат диаметром 5 м и высотой 29 м. Корпус его выполнен из углеродистой стали, внутри он футерован жароупорным кирпичом, покрытым жаростойкой сталью. В нижней части реактора

имеется газораспределительная решетка 10, над которой помещены 8—12 секционных горизонтальных решеток провального или колосникового типа 9. В средней части реактора установлен змеевик 12 для быстрого охлаждения («закалки») контактных газов. В верхней части реактора установлены циклоны 2 для освобождения контактного газа от основной массы уносимой им катализаторной пыли.

Перегретые пары бутановой фракции из перегревательной печи поступают под газораспределительную решетку 10 и затем через секционные решетки 9 в нижнюю зону реактора. В нижней зоне в кипящем слое пылевидного катализатора при 570—600 °С происходит дегидрирование бутана в бутилен. После

закалки в змеевике 12 и обеспыливания в циклонах 2 контактный газ с температурой около 580 °С из верхней части реактора направляется в котел-утилизатор, а затем на установку разделения бутан-бутиленовой фракции.

Давление в верхней части реактора около 0,15 МПа. Закискованный катализатор с температурой около 500 °С из нижней части кипящего слоя катализатора поступает в отпарную часть

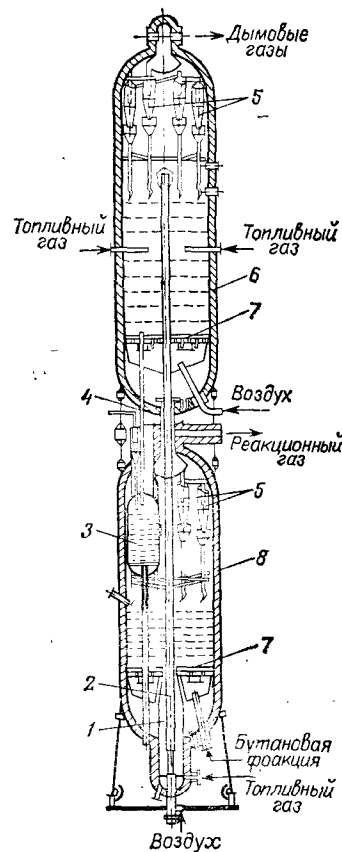


Рис. 2.5. Аппарат типа «Ортофлоу» для дегидрирования бутана в кипящем слое пылевидного катализатора:

1 — отпарная секция; 2 — транспортная линия для катализатора; 3 — десорбер; 4 — стояк; 5 — циклоны; 6 — регенератор; 7 — газораспределительные решетки; 8 — реактор.

Рис. 2.6. Узел дегидрирования бутана в *n*-бутилены в кипящем слое пылевидного катализатора:

1 — печь для перегрева углеводородов; 2 — реактор для дегидрирования; 3 — регенератор; 4 — котел-утилизатор; 5 — электрофильтр; 6 — топка.

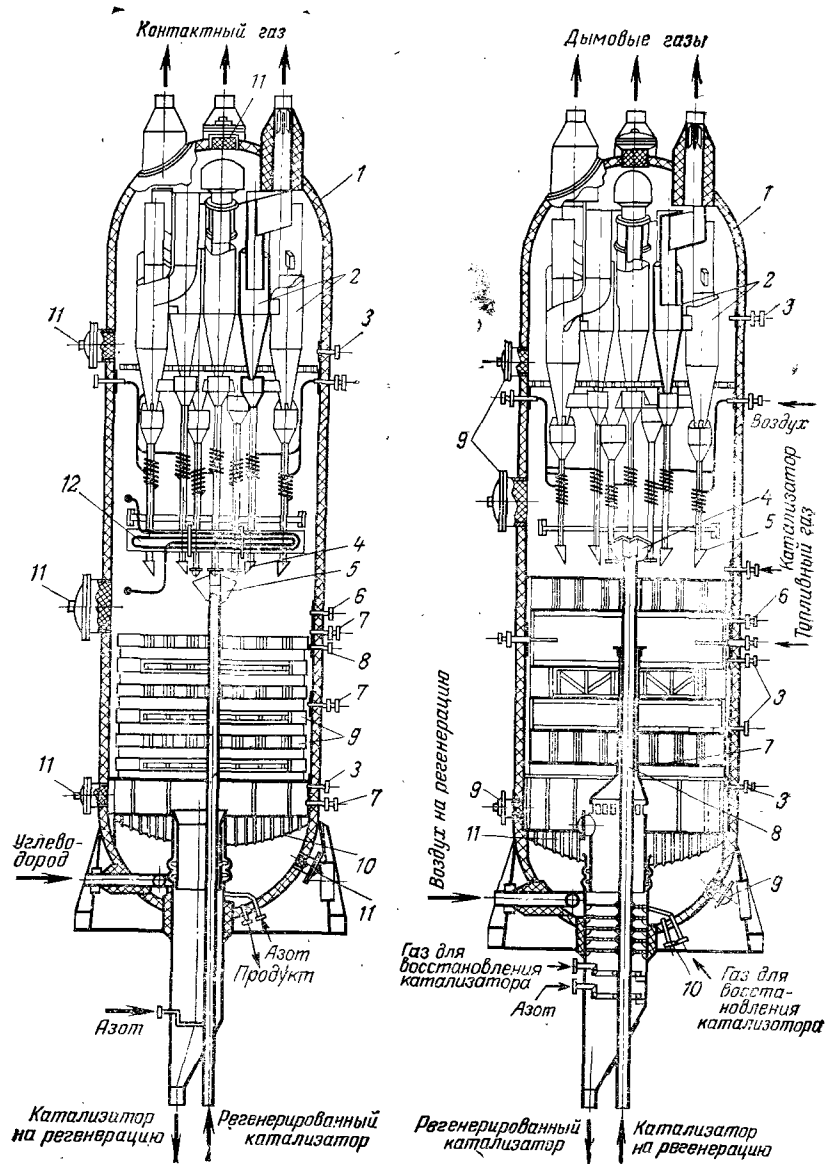


Рис. 2.7. Реактор для дегидрирования углеводородов в кипящем слое пылевидного катализатора:

1 — корпус; 2 — циклоны; 3, 8 — штуцеры для дифманометра; 4 — клапаны для сыпания катализатора; 5 — отражатель потока катализатора; 6 — штуцер для отбора проб; 7 — штуцер для термометра; 9 — секционирующие решетки; 10 — газораспределительная решетка; 11 — люк; 12 — эжектор для закалки контактного газа.

Рис. 2.8. Регенератор для восстановления активности катализатора:

1 — корпус; 2 — циклоны; 3 — штуцеры для термометра; 4 — отражатель потока катализатора; 5 — клапаны для сыпания катализатора; 6 — штуцер для дифманометра; 7 — секционирующие решетки; 8 — транспортная линия катализатора; 9 — люки; 10 — штуцер для опорожнения; 11 — газораспределительная решетка.

реактора, куда подается азот для удаления из катализатора продуктов реакции. Из нижней части реактора закоксованный катализатор по трубопроводу подается сжатым воздухом в регенератор. Скорость движения пылевидного катализатора в реакторе около 0,3—0,5 м/с. От температуры и объема циркулирующего катализатора зависит температурный режим реакции.

Назначение регенератора (рис. 2.8) — восстановление активности катализатора и его дополнительная подготовка. По размерам и материалу регенератор аналогичен реактору, конструкции различаются несущественно. В нижнюю часть регенератора под газораспределительную решетку 11 подается сжатый воздух, необходимый для псевдооживления слоя катализатора, выжигания кокса и окисления трехвалентного компонента катализатора (хрома) до шестивалентного.

Регенератор секционирован шестью решетками 7 для предотвращения попадания нерегенерированного катализатора в реактор. Катализаторный слой в регенераторе состоит из двух зон: в нижней происходит окисление и десорбция катализатора (удаление воды, оксида и диоксида углерода), а в верхней — выжигание кокса и нагрев катализатора до 620—650 °С за счет теплоты сгорания кокса и топливного газа, подаваемого между верхней и нижней зонами. Окисленный и освобожденный от кокса катализатор подвергается дополнительной обработке углеводородным газом в нижней части регенератора (стакане) и в трубопроводе (в процессе транспортировки в реактор). Цель операции — восстановление шестивалентного хрома в трехвалентный. Газ подается под решетку 11.

Вернемся теперь к рис. 2.6. Воздух для регенерации катализатора нагревается за счет сжигания топливного газа в топке 6 и подается в регенератор под давлением. Полученные в регенераторе дымовые газы частично освобождаются от катализаторной пыли в системе циклонов, находящихся в верхней части регенератора, затем проходят котел-утилизатор 4, где за счет охлаждения дымовых газов получается пар, используемый на производстве, и для окончательного обеспыливания проходят через электрофильтр 5, после чего выводятся в атмосферу.

Условия дегидрирования на этом катализаторе могут изменяться в больших пределах: объемная скорость подачи бутана 150—400 ч⁻¹ на единицу объема плотного катализатора, температура 560—600 °С.

Достоинствами данного способа дегидрирования бутана являются его простота и высокие выходы *n*-бутиленов. К недостаткам относятся большой расход катализатора — 1% на сырье или до 35 кг массы на 1 т *n*-бутиленов; трудности улавливания и утилизации отработанного катализатора.

Схема непрерывного дегидрирования алканов в алкены показана на рис. 2.9.

Свежая и рецикловая фракции алканов (например, бутана) поступают в испаритель 1, обогреваемый паром, откуда пары

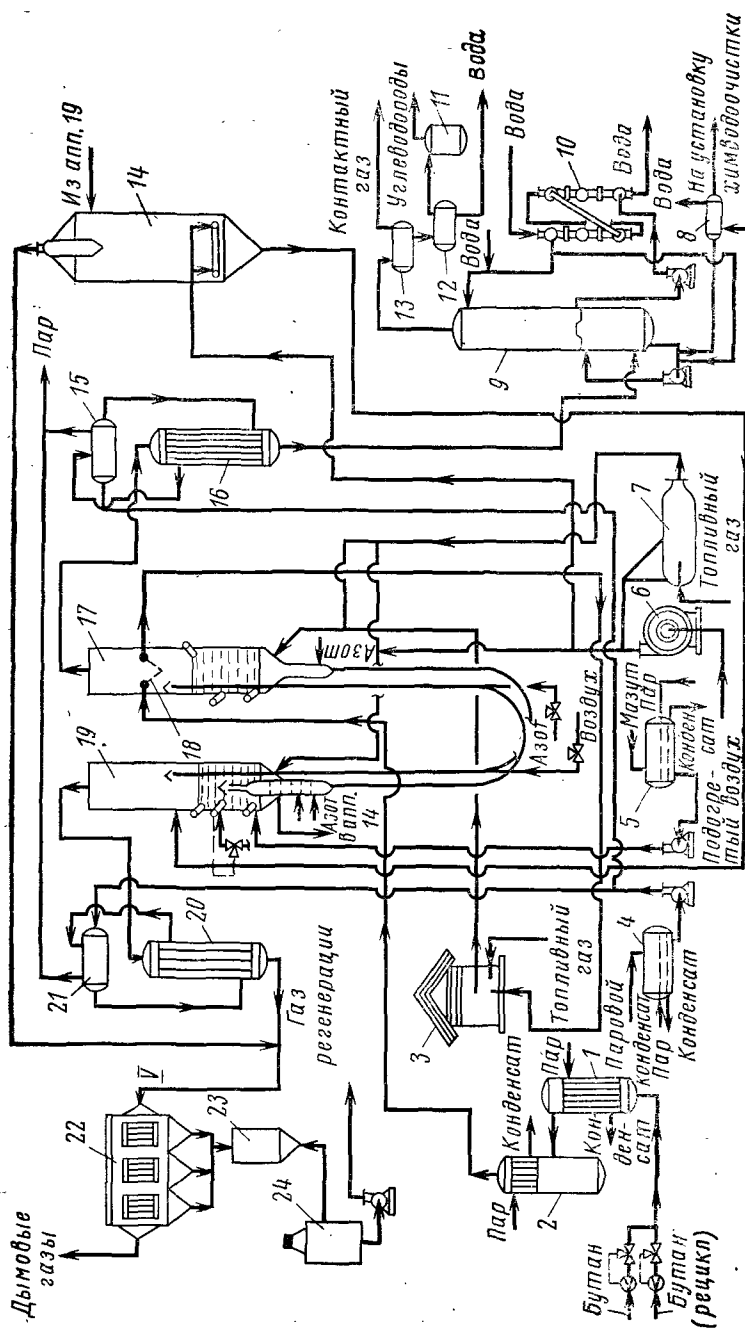


Рис. 2.9. Схема непрерывного дегидрирования углеводородов на пылевидном катализаторе:

1 — испаритель; 2 — сепаратор с перегревателем; 3 — печь; 4, 5 — емкости; 6 — воздушники; 7 — тонка; 8, 10 — холодильники; 9 — та-
рельчатый скруббер; 11 — сборник; 12 — флорентийский сосуд; 13 — сепаратор; 14, 23 — бункеры; 15, 21 — паросборники; 16, 20 — кот-
лы-утилизаторы; 17 — реактор; 18 — закалочный змеевик; 19 — регенератор; 22 — электрофильтр; 24 — установка химической водоочистки.

бутана при температуре около 90°C поступают на перегрев в сепаратор 2, в верхней части которого находится перегреватель, также обогреваемый паром. В сепараторе происходит разделение парожидкостной фракции. Из сепаратора 2 пары бутановой фракции поступают в закалочный змеевик 18 реактора 17, где они нагреваются контактным газом, а затем — в трубчатую печь 3 для перегрева примерно до 580°C за счет сгорания топливного газа. Из печи 3 пары бутановой фракции поступают на дегидрирование в нижнюю часть реактора 17. Получающиеся в результате дегидрирования контактные газы с температурой около 600°C немного охлаждаются, пройдя закалочный змеевик 18, частично освобождаются от катализаторной пыли в циклонах, установленных под крышкой реактора, и при $560\text{--}580^{\circ}\text{C}$ поступают в трубное пространство котла-утилизатора 16, где за счет их теплоты испаряется паровой конденсат, поступающий из емкости 4 через паросборник 15. Полученный водяной пар поступает в заводскую сеть.

Выходящий из котла-утилизатора 16 контактный газ охлаждается при абсолютном давлении $0,12\text{ МПа}$ до 45°C в скруббере 9, в верхнюю часть которого подается вода, циркулирующая с помощью насоса через холодильник 10. Часть воды через холодильник 8 выводится на установку химической водоочистки.

Выходящий из скруббера 9 контактный газ поступает в сепаратор 13 для отделения от воды и сконденсировавшихся углеводородов, а затем направляется на выделение бутан-бутиленовой фракции. Вода и сконденсировавшиеся углеводороды из сепаратора 13 поступают во флорентийский сосуд 12 для отделения углеводородов от воды. Углеводороды собираются в сборнике 11, откуда следуют на выделение фракции C_4 , а вода — на установку химической водоочистки.

Реактор 17 соединен трубопроводом с регенератором 19, в котором при $600\text{--}650^{\circ}\text{C}$ происходит регенерация катализатора. Реактор и регенератор расположены на одном уровне. Катализатор из нижней части реактора 17 по трубопроводу транспортируется сжатым воздухом в регенератор 19, а регенерированный катализатор из регенератора транспортируется обратно в реактор сжатым азотом. Скорости газовых потоков в реакторе и регенераторе не превышают $0,5\text{ м/с}$. Катализатор в регенераторе обогревается топливом: после остановок — мазутом, подаваемым насосом из емкости 5, а по достижении требуемой температуры — топливным газом.

Газы после регенерации катализатора (дымовые газы из регенератора 19) при температуре около 650°C поступают в котел-утилизатор 20, питаемый паровым конденсатом из емкости 4 через паросборник 21. Получающийся в котле-утилизаторе водяной пар поступает в заводскую сеть, а дымовые газы освобождаются от основной массы катализаторной пыли, увлекаемой ими из регенератора 19, в электрофильтре 22 и выводятся

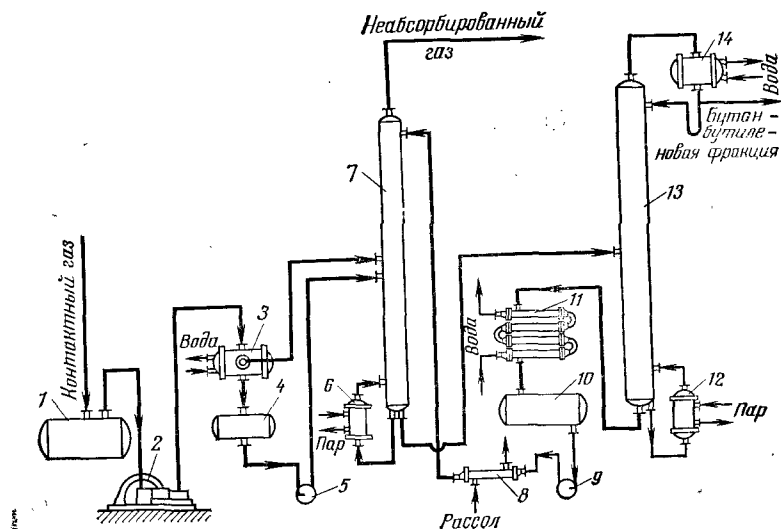


Рис. 2.10. Схема выделения бутан-бутиленовой фракции из контактного газа, получаемого при дегидрировании бутана:
1 — буфер; 2 — компрессор; 3, 14 — конденсаторы; 4, 10 — емкости; 5, 9 — насосы; 6, 12 — кипятильники; 7 — абсорбционно-отпарная колонна; 8, 10 — холодильники; 13 — десорбционная колонна.

в атмосферу. Пыль из электрофилтра собирается в бункере 23, откуда поступает в сборник 24 и далее на утилизацию.

Воздух в регенератор 19 подается воздуходувкой 6. Продолжительность пребывания катализатора в регенераторе — около 30 мин.

Выделение бутан-бутиленовой фракции из контактного газа дегидрирования бутана. Принципиальная схема выделения бутан-бутиленовой фракции из контактного газа дегидрирования показана на рис. 2.10.

Контактный газ из цеха дегидрирования поступает в буфер 1, откуда компрессором 2 под давлением 1,3 МПа подается в конденсатор 3, охлаждаемый водой. Конденсация контактного газа осуществляется при давлении 1,25 МПа и 40°C. Конденсат собирается в емкости 4, откуда насосом 5 подается в отпарную часть абсорбционно-отпарной колонны 7. Несконденсированный газ из конденсатора 3 направляется в абсорбционную часть колонны 7. Абсорбентом служит фракция углеводородов C_5 — C_6 , получающаяся на этом производстве в качестве побочного продукта. Неабсорбированный в колонне 7 газ, состоящий из водорода, метана, диоксида углерода, углеводородов C_2 и C_3 , поступает в топливную сеть, а насыщенный абсорбент — в десорбционную колонну 13. Бутан-бутиленовая фракция, отбираемая сверху колонны 13, сжижается в конденсаторе 14, охлаждаемом водой, часть конденсата возвращается в колонну в виде флегмы, а остальная часть направляется на

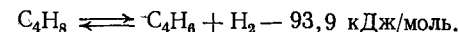
разделение бутан-бутиленовой фракции и выделение *n*-бутиленов. Абсорбент из куба десорбционной колонны 13 поступает в холодильник 11, охлаждаемый водой, собирается в емкости 10 и насосом 9 через холодильник 8, охлаждаемый рассолом, подается на абсорбцию бутан-бутиленовой фракции в абсорбционно-отпарную колонну 7.

Выделение *n*-бутиленов из бутан-бутиленовой фракции. Бутан-бутиленовая фракция, выделяемая из контактного газа дегидрирования бутана имеет следующий массовый состав (в %):

Бутан	55—60	Бутадиен	2,0—2,7
<i>n</i> -Бутилены	35—38	Другие углеводороды	2—3

Температуры кипения этих углеводородов очень близки, и поэтому при обычной ректификации они перегоняются практически полностью все вместе. По этой причине для разделения бутан-бутиленовой фракции применяют метод экстрактивной дистилляции. О методах разделения углеводородов C_4 см. в гл. 3.

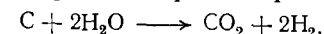
Дегидрирование *n*-бутиленов в бутадиен. На второй стадии процесса дегидрирования все три изомера *n*-бутилена превращаются в бутадиен по реакции



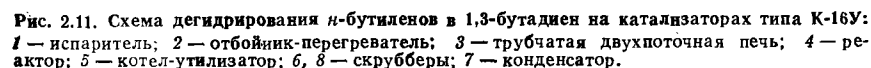
Для получения максимального выхода бутадиена процесс дегидрирования следует проводить при высоких температурах и небольшом парциальном давлении бутиленов. Для снижения парциального давления и подвода необходимой для реакции теплоты бутилены перед подачей на дегидрирование смешивают с перегретым водяным паром. Ввиду эндотермичности реакции температура в слое катализатора по ходу газа уменьшается, что приводит к снижению выходов бутадиена по сравнению с изотермическими условиями. Поэтому слой катализатора в адиабатических реакторах для дегидрирования бутиленов сравнительно невелик (1,8—2,2 м); уменьшение температуры газа, проходящего через катализатор, не превышает 30—40°C.

Подача большого количества перегретого водяного пара дает возможность регулировать продолжительность контакта бутиленов с катализатором.

Кроме того, подача перегретого водяного пара позволяет снизить температуру перегрева бутиленов, что уменьшает опасность их разложения и зауглероженность катализатора, так как углерод частично реагирует с паром по реакции



Процесс осуществляют в реакторах адиабатического типа (без внешнего обогрева) со стационарным слоем катализатора. На дегидрирование поступают бутиленовые фракции, получаемые при разделении бутан-бутиленовых и бутилен-бутадиено-



Пропан	0,1	Бутадиен	1,0
Изобутилен	6,0—8,0	n-Бутилены, не менее	78,0
Углеводороды C ₅ и выше	0,4	Бутан, не более	15,0

Исходное сырье с массовым содержанием *n*-бутиленов $\approx 78\%$ поступает в трубное пространство испарителя 1 и от бойника-перегревателя 2, обогреваемых горячей водой. Испарение происходит при 50°C и избыточном давлении 0,5 МПа. Затем пары *n*-бутиленов поступают в первый змеевик трубчатой двухпоточной печи 3, где они перегреваются топливным газом до $430\text{--}440^\circ\text{C}$. Во втором змеевике перегревается водяной пар до $750\text{--}780^\circ\text{C}$.

В реакторе паргазовая смесь проходит сверху вниз через слой катализатора высотой до 2,2 м. Температура контактного (реакционного) газа на выходе из реакционной зоны 580—590 °С. Во избежание термического разложения продуктов реакции контактный газ на выходе из реактора 4 «закаливает», впрыскивая паровой конденсат под решетку с катализатором через специальные форсунки в днище реактора. Количество впрыскиваемого конденсата регулируют по температуре (примерно 530 °С) выходящего из реактора контактного газа. Теплоу контактного газа используют для получения водяного пара с избыточным давлением 0,5 МПа. Для этого контактный газ пропускают через трубное пространство котла-утилизатора

Контактный газ, состоящий из продуктов дегидрирования исходного сырья и водяного пара, после котлов-утилизаторов 5 при температуре около 250°C поступает в нижнюю часть скруббера 6, орошаемого оборотной (циркулирующей) водой. Объем подаваемой в скруббер 6 воды регулируется по температуре выходящего из него газа. Выводимая горячая вода используется как теплоноситель, после чего снова подается на орошение этого аппарата. Парогазовая смесь из скруббера 6 поступает в конденсатор 7, охлаждаемый промышленной водой. Здесь происходит конденсация водяного пара, и полученный конденсат используется для закалки контактных газов и питания котлов-утилизаторов 5. Промышленная вода, нагретая в конденсаторе 7, используется как теплоноситель. Из конденсатора 7 контактный газ и несконденсировавшийся водяной пар ($t \approx 90^\circ\text{C}$) поступают в скруббер 8, орошаемый циркулирующей водой с заводской градирни. В скруббере газ охлаждается до 45°C, после чего направляется на разделение, т. е. на выделение бутадиена и возвратных (рецикловых) бутиленов. Массовый выход бутадиена в этом процессе в расчете на разложенные *n*-бутилены составляет $\approx 80\%$, на пропущенные — до 20%.

Тридцатиминутный цикл распределяется между отдельными операциями следующим образом:

При продолжительности цикла 20 мин дегидрирование ведется 8, а регенерация — 6 мин. Все операции переключения задвижек для всех технологических потоков осуществляются автоматически от командного прибора, установленного на каждом агрегате. Предусматривается также автоматическая блокировка агрегата, исключающая возможность создания взрывоопасных смесей воздуха с углеводородами.

Пары *n*-бутиленов перегреваются в двухпоточной трубчатой печи 1, смешиваются с перегретым водяным паром и при температуре около 630 °С поступают поочередно в один из реакторов 2 на дегидрирование. В другом реакторе в это время идет регенерация катализатора. Температура контактного газа на выходе из реакционной зоны снижается до 580—590 °С, а после

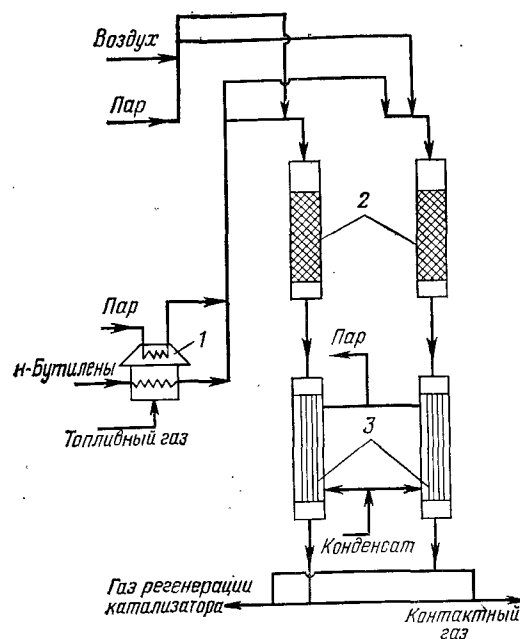


Рис. 2.12. Схема дегидрирования *n*-бутиленов в 1,3-бутадиен на кальций-никель-фосфатном катализаторе:
1 — печь для перегрева бутиленов и водяного пара; 2 — реакторы; 3 — котлы-утилизаторы.

закалки — до 530 °С. Из реактора 2 контактный газ поступает в котел-утилизатор 3, где охлаждается до 250 °С за счет испарения парового конденсата. Пар, полученный в котлах-утилизаторах, используется на производстве, а контактный газ перерабатывается дальше как показано на рис. 2.11.

После стадии дегидрирования реактор продувается паром для удаления углеводородов, затем катализатор регенерируют воздухом и перегретым паром. Получаемые при этом дымовые газы (газы регенерации катализатора) используются для получения водяного пара в котлах-утилизаторах (на рис. 2.12 не показанных). По окончании регенерации реактор снова продувают паром.

рируют воздухом и перегретым паром. Получаемые при этом дымовые газы (газы регенерации катализатора) используются для получения водяного пара в котлах-утилизаторах (на рис. 2.12 не показанных). По окончании регенерации реактор снова продувают паром.

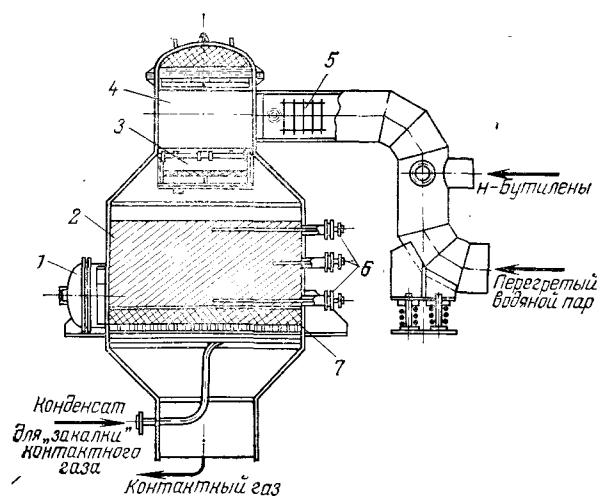
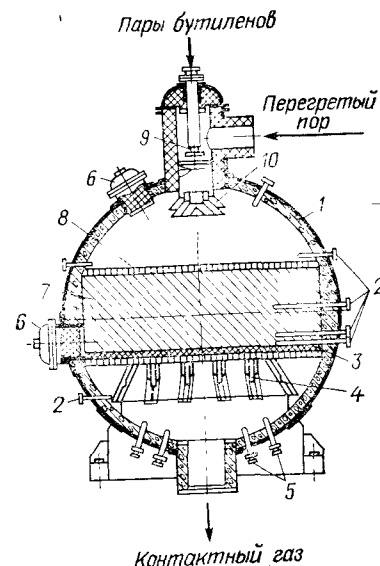


Рис. 2.13. Вертикальный реактор для дегидрирования *n*-бутиленов:
1 — люк для загрузки катализатора; 2 — слой катализатора; 3 — распределитель газового потока; 4 — люк для загрузки катализатора; 5 — устройство для смешения *n*-бутиленов с водяным паром; 6 — термпары; 7 — слой насадочных колец.

Рис. 2.14. Шаровой реактор для дегидрирования *n*-бутиленов:

1 — корпус; 2 — гильзы для термпар; 3 — решетка со слоем насадки (кольца Рашига); 4 — опорные конструкции; 5 — форсунки для подачи конденсата; 6 — люк; 7 — слой катализатора; 8 — защитная решетка; 9 — завихритель; 10 — распределитель потока газа.



Основным аппаратом для дегидрирования *n*-бутиленов в бутадиен является реактор с неподвижным слоем катализатора. В производственных условиях применяются вертикальный и шаровой реакторы.

Вертикальный реактор (рис. 2.13) представляет собой цилиндрический аппарат диаметром 4,8 м. Корпус реактора изготовлен из стали Ст20, внутри он футерован торкрет-бетоном.

В нижней части реактора на решетке находится слой катализатора высотой 1,8—2,2 м. Перегретые пары бутиленов и водяного пара смешиваются в специальном устройстве 5 и через распределитель потока 3 проходят через слой катализатора сверху вниз. В нижнюю часть реактора под решетку с катализатором подается паровой конденсат для «закалки» контактного газа. Давление в реакторе 0,2 МПа, линейная скорость газа 0,3 м/с.

Шаровой реактор (рис. 2.14) выполнен в форме шара диаметром около 6 м с решеткой для катализатора, высота слоя которого примерно 2,2 м. Корпус из стали Ст20 внутри футерован слоем торкрет-бетона толщиной 0,25 м. Условия и цикл работы шаровых реакторов такие же, как у вертикальных.

Выделение бутилен-бутадиеновой фракции из контактного газа дегидрирования *n*-бутиленов. На этой стадии производится следующие основные операции:

- 1) компримирование и частичная конденсация газа;
- 2) абсорбция углеводородов C_4 (бутиленов и бутадиена) из несконденсированного газа тяжелыми углеводородами с последующей десорбцией поглощенных углеводородов;
- 3) отгонка легких углеводородов $C_1—C_3$ из углеводородного конденсата;
- 4) отгонка бутилен-бутадиеновой фракции от углеводородов C_5 и выше.

Схема выделения бутилен-бутадиеновой фракции из контактного газа дегидрирования *n*-бутиленов показана на рис. 2.15.

Из буфера 1 газ забирается компрессором 2, где сжимается до 1,3 МПа. Сжатый газ конденсируется последовательно в

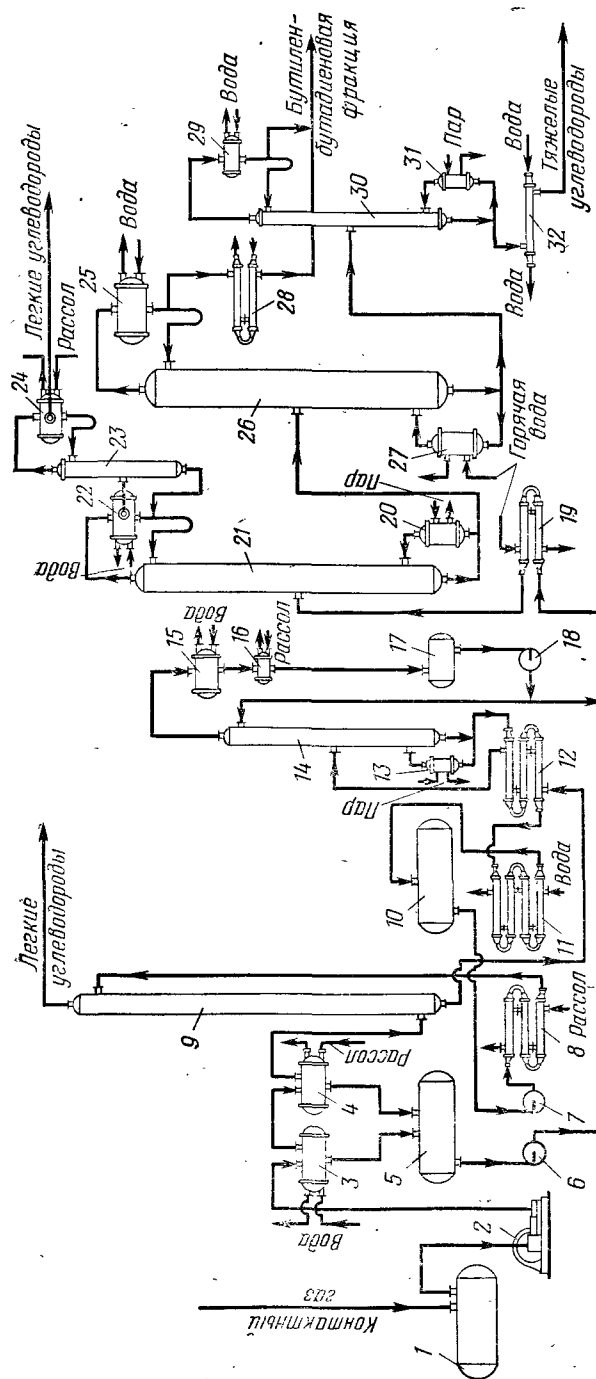


Рис. 2.15. Схема выделения бутлен-бутадиеновой фракции из контактного газа дегидрирования *n*-бутиленов: 1 — буфер; 2 — компрессор; 3, 4, 15, 16, 22, 24, 29 — конденсаторы; 5, 10, 17 — емкости; 6, 7, 18 — насосы; 8, 11, 28, 32 — холодильники; 9 — абсорбционная колонна; 12 — теплообменник; 13, 20, 21, 27, 31 — кипятильники; 14 — десорбционная колонна; 19 — подогреватель; 21, 23, 26, 30 — ректификационные колонны.

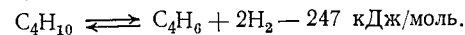
аппаратах 3 и 4, охлаждаемых водой и рассолом при температуре соответственно 40 и 10 °С. Конденсат поступает в емкость 5. Несконденсированный газ направляется на абсорбцию бутленов, бутадиена и тяжелых фракций в абсорбер 9, который орошается охлажденным кубовым остатком десорбционной колонны 14. Неабсорбированные газы из абсорбера 9 (легкие углеводороды C_1-C_3) направляются в топливную линию, а насыщенный абсорбент после теплообменника 12 поступает в десорбционную колонну 14. Из верхней части колонны 14 отбираются углеводороды фракций C_4 и выше, которые конденсируются в двух последовательных конденсаторах 15 и 16, охлаждаемых соответственно водой и рассолом. Конденсат собирается в емкость 17. Конденсаты из емкостей 5 и 17 подвергаются ректификации в четырех последовательно работающих колоннах 21, 23, 26 и 30. В колоннах 21 и 23 отгоняются легкие углеводороды C_1-C_3 . Кубовый остаток колонны 21 поступает в колонну 26, из верхней части которой отбирается бутлен-бутадиеновая фракция; кубовый остаток колонны 26 поступает в колонну 30, из верхней части которой отбирается остаток бутлен-бутадиеновой фракции. Бутлен-бутадиеновая фракция с массовым содержанием бутадиена 15–20% направляется на разделение. Бутадиен, выделенный одним из указанных методов, направляется в производство СК. Кубовый остаток колонны 30, содержащий тяжелые углеводороды (C_5 и выше), идет на склад.

2.2.2. Одностадийное дегидрирование бутана в бутадиен под вакуумом

Процесс получения бутадиена двухстадийным дегидрированием состоит из многих операций и связан с большими затратами энергии и пара. При этом суммарный выход бутадиена на применяемых в настоящее время катализаторах достаточно высок и составляет около 65%. При таком выходе расход бутана на 1 т бутадиена должен составить 1,6 т, но фактически, из-за потерь на отдельных стадиях, составляет примерно 2,0 т.

Одностадийный процесс проводится под вакуумом на неподвижном катализаторе с адиабатическим регенеративным циклом. Впервые этот процесс был внедрен в США (фирма «Гудри»), а затем в СССР, ПНР, Японии и других странах.

Суммарная реакция этого процесса выражена уравнением



Здесь фактически протекают две последовательные реакции: дегидрирование бутана до *n*-бутиленов и дегидрирование *n*-бутиленов до бутадиена.

При одностадийном процессе в системе бутан — *n*-бутилены — бутадиен — водород устанавливается определенное равновесие компонентов, зависящее от температуры и давления. Равновесный состав контактного газа приведен в табл. 2.4. Очевидно, что для увеличения выхода бутадиена процесс необходимо

Таблица 2.4. Равновесный состав контактного газа при одностадийном дегидрировании бутана в зависимости от условий процесса

Компоиенты	Молярное содержание (в %) при температуре (в °C)									
	327		427		527		627		727	
	и давлении (в МПа)									
	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025	0,1	0,025
Бутан	97	96	72	58	42	20	20	2,0	1	1
n-Бутилены	1,5	2	14	20	27	34	29	30	22	9
Бутадиен	—	—	—	1	1	4	7	13	18	21
Водород	1,5	2	14	21	30	42	44	55	59	69

проводить при небольшом парциальном давлении реагентов или при разрежении и высоких температурах. Температура процесса, однако, не должна заметно превышать 600 °C — температуры разложения бутана и n-бутиленов.

При одностадийном процессе применяются алюмохромовые катализаторы (см. табл. 2.5), которые обеспечивают непрерывную работу установки в течение 1—2 лет. При этом применение водяного пара для разбавления бутана исключается, так как водяной пар «отравляет» алюмохромовые катализаторы, а требуемое для хороших выходов небольшое парциальное давление бутана и n-бутиленов достигается за счет дегидрирования в условиях вакуума.

Одностадийное дегидрирование осуществляется по регенеративному принципу: затраты теплоты на реакцию дегидрирования (т. е. на каждый цикл контактирования) практически полностью возмещаются теплотой, выделяющейся на стадии регенерации при сгорании углерода, отложившегося на катализаторе при дегидрировании. Однако при осуществлении этого процесса предпочитают, чтобы количество теплоты, подводимой для эндотермической реакции, несколько превышало количество теплоты, выделяющейся при сгорании углерода в процессе регенерации катализатора. Подвод недостающего количества теплоты и температура процесса регулируются температурой подаваемого сырья, а также температурой и количеством подаваемого на регенерацию воздуха.

Чтобы повысить способность катализатора аккумулировать теплоту, к нему добавляют инертный материал — теплоноситель. Обычное соотношение теплоносителя и катализатора составляет: 3:1 по массе, 2:1 по объему. При таком соотношении аккумуляция теплоты катализатором увеличивается в 3—4 раза. Применяемый в данном процессе алюмохромовый катализатор имеет форму таблеток размером 3×3 или 4×4 мм, насыпной плотностью 1,12 г/см³. В качестве теплоносителя служат обожженные гранулы оксида алюминия (алунда) цилиндрической формы размером 5×7 мм, насыпной плотностью 2 г/см³, теплоемкостью 1,4 кДж/(кг·°C). Для равномерного

Таблица 2.5. Состав катализаторов и параметры процесса одностадийного дегидрирования бутана в бутадиен

Показатели	Катализатор	
	фирмы «Гудри» (США)	ДВ-3М (СССР)
Массовый химический состав, %		
Cr ₂ O ₃	18—23	14—16
Al ₂ O ₃	77—82	84—86
Продолжительность, мин		
дегидрирования	6—9	5—7
регенерации	6—9	5—7
Давление, кПа	16—20	16,7
Массовый выход бутадиена (в пересчете на бутан), %	13—14	13—14
Массовая селективность (по бутадиену), %	50—60	50—60
Расход катализатора, кг на 1 т бутадиена	1—1,5	1—1,5
Срок службы катализатора	Не менее 1 года	

распределения температур в контактном слое важно, чтобы таблетки катализатора и гранулы теплоносителя были тщательно смешаны.

Для повышения выхода бутадиена желательно, чтобы теплообмен между контактной массой и реакционными газами протекал при минимальных колебаниях температуры в начале и конце стадии дегидрирования. Ввиду эндотермичности процесса понижение температуры катализатора зависит от продолжительности дегидрирования. При продолжительности дегидрирования 9 мин температура контактной массы (и реакции) понижается на 30 °C, а при 5 мин — всего на 10—15 °C. Поэтому, чтобы повысить выход бутадиена, процесс осуществляют короткими циклами дегидрирования.

Батарея дегидрирования бутана состоит из нескольких реакторов, число которых зависит от продолжительности отдельных стадий и всего цикла работы реакторов. Обычно батарея состоит из пяти-восьми реакторов. При этом стадии дегидрирования и регенерации катализатора продолжаются 5—9 мин, а стадия продувки паром и перехода 1,5—2,5 мин. Ниже приведен полный цикл работы для батареи из шести реакторов (в мин):

Дегидрирование (контактирование)	5
Продувка паром	2,5
Регенерация катализатора	5
Переход (переключение)	2,5

Всего 15

Параметры процесса охарактеризованы в табл. 2.5.

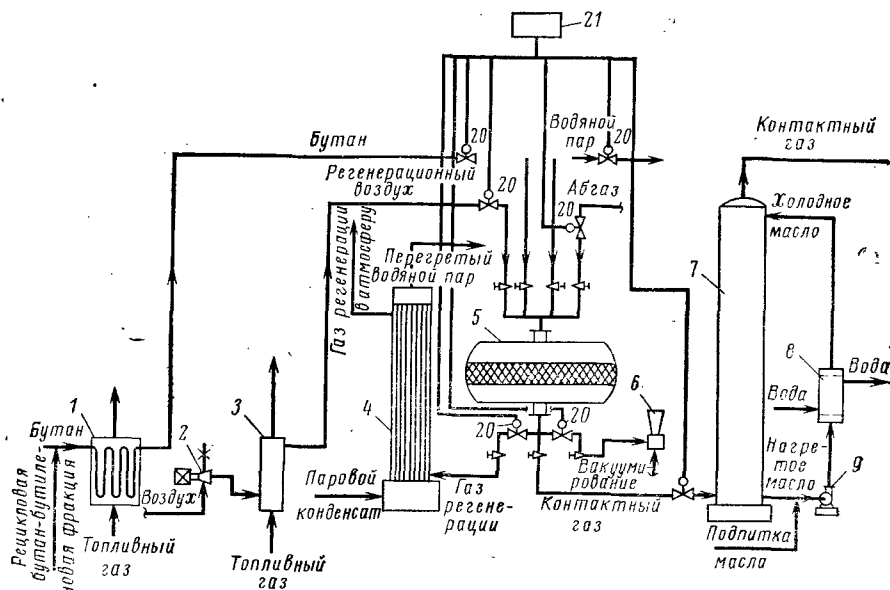


Рис. 2.16. Схема одностадийного дегидрирования бутана: 1 — перегреватель бутана; 2 — трубовоздуховка; 3 — топка для перегрева воздуха; 4 — газ; 8, 15 — холодильники; 9, 12, 13 — насосы; 10 — турбовакуум-компрессор; 11 — абсорбер; 14 — теплообменник; 16 — десорбер; 17 — депропанатор; 18, 19 — кипятильники; 20 — электроза

Одностадийное дегидрирование бутана в бутadiен состоит из следующих основных операций:

- 1) предварительная очистка исходной бутановой фракции (ректификация, осушка и очистка от сернистых соединений);
- 2) каталитическое дегидрирование бутана в бутadiен под вакуумом;
- 3) компримирование контактного газа и выделение из получаемого газа фракции C_4 ;
- 4) разделение фракции C_4 на бутadiен и бутан-бутиленовую фракцию.

Принципиальная схема процесса одностадийного дегидрирования бутана в бутadiен под вакуумом приведена на рис. 2.16.

Объединенный поток свежего бутана и рециклового бутан-бутиленовой фракции из цеха выделения бутadiена из бутан-бутилен-бутadiеновой фракции, получающейся в результате дегидрирования бутана, испаряется и перегревается в печи 1 примерно до $600^\circ C$, а затем попеременно подается в один из реакторов 5 на дегидрирование, проходя сверху вниз через слой контактной массы. Дегидрирование проводится при давлении 10—25 кПа, начальной температуре около $600^\circ C$ и конечной температуре (на выходе газа) $585^\circ C$. Высота слоя катализатора (контактной массы) на решетке в реакторе составляет 0,9—1,2 м. Реакторы работают циклически, что обеспечивает непре-

рывное поступление технологических потоков на все стадии процесса.

Вакуум для дегидрирования создается и поддерживается турбовакуум-компрессором 10 с приводом от электромотора или от турбины (паровой или газовой).

В течение пятиминутного периода дегидрирования контактная масса охлаждается на $10-15^\circ C$, причем на катализаторе отлагается значительное количество кокса. Контактный газ из реактора 5 поступает на охлаждение (до $40^\circ C$) в скруббер 7, охлаждаемый холодным маслом, циркулирующим в системе скруббер 7 — насос 9 — водяной холодильник 8. Охлажденный контактный газ после скруббера 7 поступает в турбовакуум-компрессор 10, создающий вакуум в батарее реакторов и сжимающий газ от абсолютного давления 0,08 МПа до 1,2 МПа, а затем в абсорбер 11 для отделения от легкой фракции (C_1 , C_2 , H_2 и др.). Абсорбентом служат углеводороды C_3 и выше, являющиеся побочным продуктом производства. Неабсорбированная легкая фракция используется в качестве топливного газа. Насыщенный углеводородами C_3 и C_4 абсорбент насосом 12 подается через теплообменник 14 в десорбер 16. Отгонка фракции C_3-C_4 осуществляется за счет нагрева абсорбента в кипятильнике 18. Абсорбент из десорбера 16 насосом 13 подается через теплообменник 14 и водяной холодильник 15 на орошение абсорбера 11. Подпитка абсорбента производится у всасывающей линии насоса 13.

Фракция C_3-C_4 из верхней части десорбера 16 поступает в депропанизатор 17, где она освобождается от пропана. Получающаяся в депропанизаторе фракция C_4 с массовым содержанием бутадиена 11—13% направляется на выделение бутадиена (см. гл. 3); при этом также получается рецикловая бутан-бутиленовая фракция, возвращаемая на дегидрирование.

После стадии дегидрирования реактор 5 продувается водяным паром при атмосферном давлении для вытеснения углеводородов в линию контактного газа. После продувки следует стадия регенерации катализатора продолжительностью около 5 мин. Регенерация производится при давлении до 0,15 МПа и температуре 620—630 °С.

Воздух на регенерацию катализатора подается турбовоздуходувкой 2 через топку 3, обогреваемую топливным газом. Регенерационный воздух с температурой 600—620 °С из топки 3 поступает в реактор 5. В результате выжигания кокса контактный слой катализатора нагревается и выделяются газы регенерации («дымовые газы») с температурой 620—630 °С. Теплота дымовых газов используется в котле-утилизаторе 4 для получения из парового конденсата (или умягченной воды) пара высокого давления. Дымовые газы после котла-утилизатора выводятся в атмосферу.

После окончания стадии регенерации катализатора следует стадия перехода: реактор 5 подключается к эжектору 6 для эвакуации воздуха и создания требуемого вакуума. Затем в реактор подается малоценный углеводородный газ (абгаз) для восстановления активности катализатора и дополнительной продувки реактора от кислорода.

Заданная цикличность отдельных стадий обеспечивается электропневматическим командным прибором 21 (таймером), который управляет переключением задвижек 20 с гидро- или электроприводами на всех технологических линиях (подачи сырья, водяного пара, регенерационного воздуха, абгаза, газа регенерации, контактного газа, вакуумирования).

Батарея реакторов работает непрерывно: часть реакторов (два—три) находится в стадии дегидрирования, часть — на регенерации, часть — на продувке паром, часть — на переходной стадии (см., например, рис. 2.17).

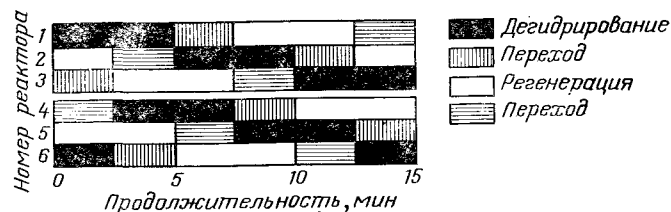


Рис. 2.17. График работы батареи из шести реакторов при одностадийном дегидрировании бутана в 1,3-бутадиен под вакуумом.

Фирма «Гудри» применяет для одностадийного процесса дегидрирования бутана горизонтальные реакторы из углеродистой стали, футерованные внутри огнеупорным материалом. Диаметр реактора 6 м, длина 12—14 м. Смесь катализатора с теплоносителем помещается в средней части реактора на решетке из перфорированных керамических плиток, опирающихся на кирпичные опоры.

Оптимальные условия процесса приведены ниже:

Стадия дегидрирования

Температура, °С	565—650
Абсолютное давление, кПа	16
Объемная скорость подачи паров бутана, ч ⁻¹	250—350
Продолжительность дегидрирования, мин	5
Соотношение катализатор: теплоноситель (по массе)	1:(3÷4)

Стадия регенерации

Температура, °С	620
Объемная скорость подачи регенерационного воздуха (на объем катализатора), ч ⁻¹	4000—5000
Продолжительность регенерации, мин	5
Соотношение катализатор: теплоноситель (по массе)	15—18

Ниже приведены основные показатели процесса одностадийного дегидрирования бутана под вакуумом:

Массовое содержание бутадиена в контактном газе, %	11—13
Массовая селективность, % (в расчете на исходный бутан)	50—60
Расход бутана на 1 т бутадиена, т	2,1

Для создания вакуума при дегидрировании и сжатии контактного газа до 1,2 МПа применяются мощные многоступенчатые турбовакуум-компрессоры с большой степенью сжатия (порядка 130). Для подачи регенерационного воздуха применяются мощные турбовоздуходувки производительностью до 150 000 м³/ч.

При сопоставлении сравнительной рентабельности разных методов получения бутадиена необходимо учитывать как их достоинства, так и недостатки.

К достоинствам одностадийного дегидрирования под вакуумом следует отнести:

- 1) значительное сокращение расхода водяного пара;
- 2) осуществление регенерации катализатора одним воздухом;
- 3) отсутствие сложного теплообменного оборудования;
- 4) отсутствие второй стадии дегидрирования и процесса разделения бутан-бутиленовой фракции.

Недостатками этого процесса являются:

- 1) короткие циклы работы реакторов, необходимость сложной автоматизации процесса;

2) пониженный выход бутадиена на пропущенное и разложенное сырье.

Несмотря на указанные недостатки, удельные капиталовложения с учетом затрат на топливно-энергетические средства, себестоимость, приведенные затраты и энергоемкость производства бутадиена дегидрированием бутана в одну стадию под вакуумом значительно рентабельней двухстадийного дегидрирования.

2.3. ПОЛУЧЕНИЕ БУТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ ПРИ ПИРОЛИЗЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ

При пиролизе жидких нефтепродуктов на этилен и пропилен (пропен) одновременно получается фракция C_4 (бутан, *n*-бутилены, изобутан, изобутилен, бутадиен), которая выводится из газов пиролиза. Повышению выходов этих углеводородов, в особенности бутадиена и *n*-бутиленов, в последние годы уделяется значительное внимание.

При пиролизе низкооктановых бензинов выход бутадиена и *n*-бутиленов значительно выше, чем при пиролизе газообразных углеводородов. Получение бутадиена и *n*-бутиленов при пиролизе нефтепродуктов снижает себестоимость получаемых пиролизом этилена и пропилена.

Стоимость бутадиена, получаемого пиролизом нефтепродуктов, ниже его стоимости при выделении другими методами благодаря наличию во фракции C_4 значительных количеств *n*-бутиленов, изобутилена, изобутана и бутана, которые также можно использовать на заводах СК. Учитывая большие масштабы производства в Советском Союзе этилена и пропилена для получения разных химикатов, пластмасс и эластомеров, можно рассчитывать, что производство бутадиена из фракции C_4 пиролиза жидких нефтепродуктов будет непрерывно расти.

Для получения оптимальных выходов бутадиена пиролиз бензинов нужно проводить при этиленовом режиме, т. е. при

Таблица 2.6. Выход углеводородов C_4 при разных режимах пиролиза прямогонного бензина

Режим	Параметры процесса			Массовый выход углеводородов C_4 , % на пропущенное сырье				
	температура, °C	массовый расход пара, % в пересчете на сырье	длительность реакции, с	изобутилен	<i>n</i> -бутилены	бутадиен	бутан	ΣC_4
Этиленовый	780	50	1	1,63	1,11	2,76	0,9	6,4
Пропиленовый	750	30	0,8—1,0	2,4	2,9	3,1	1,0	9,4
Бутиленовый	725—730	30	1,0	2,7	4,4	3,0	1,0	11,1

Таблица 2.7. Состав фракции C_4 при разных режимах пиролиза прямогонного бензина и бензина рафината

Режим	Массовое содержание индивидуальных углеводородов во фракции C_4 , %			
	<i>n</i> -бутилены	изобутилен	бутадиен	бутан и изобутан
Прямогонный бензин				
Этиленовый	17,3	25,5	43,6	13,6
Пропиленовый	30,3	26,5	33,3	9,4
Бутиленовый	39,6	24,3	27,2	8,9
Бензин-рафинат				
Этиленовый	17,9	40,5	36,8	4,8
Пропиленовый	26,7	35,2	35,8	5,0
Бутиленовый	34,7	31,4	30,3	3,6

температуре около 780°C (табл. 2.6). Процесс пиролиза осуществляют в радиантных трубчатых печах при разбавлении углеводородов водяным паром для снижения их парциального давления. Продолжительность реакции — около 1 с.

Наиболее перспективным сырьем для пиролиза являются прямогонные бензины и бензины-рафинаты*. При прочих равных условиях, выход компонентов фракции C_4 зависит от режима пиролиза (табл. 2.7).

Из табл. 2.6 видно, что выход бутилен-бутадиеновой фракции в расчете на исходный бензин в зависимости от режима пиролиза составляет 6—11%, причем выход бутадиена составляет примерно 3% от выхода бензина.

О выделении фракции C_4 из газов пиролиза см. в гл. 1, а о выделении бутадиена из фракции C_4 — в гл. 3.

2.4. ПОЛУЧЕНИЕ БУТАДИЕНА ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ДЕГИДРИРОВАНИЕМ БУТАНА И *n*-БУТИЛЕНОВ

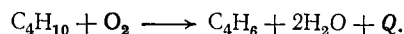
Реакции каталитического дегидрирования бутана и *n*-бутиленов при условии незначительной доли крекинга исходных и целевых углеводородов отличаются сравнительно невысокой конверсией. В последние годы в Советском Союзе и за рубежом проводятся исследования с целью преодолеть термодинамические ограничения при проведении реакций каталитического дегидрирования. Из таких исследований наибольший интерес представляют работы по каталитическому окислительному

* Прямогонные бензины получают фракционированием нефти при атмосферном давлении ($t_{кип}=35 \div 200^\circ\text{C}$); бензины-рафинаты — фракция углеводородов, полученная при риформинге прямогонных бензинов, очищенная от ароматических соединений методом экстракции ($t_{кип}=180 \div 200^\circ\text{C}$).

дегидрированию углеводородов кислородом (воздухом), который связывает водород, образующийся в процессе дегидрирования.

Реакции окислительного дегидрирования могут протекать при более низких температурах, чем обычное (прямое) дегидрирование на оксидных (например, алюмохромовых) катализаторах. При этом понижение температуры реакции до некоторого предела приводит к повышению селективности.

Трудность достижения высоких выходов целевых продуктов за проход при прямом дегидрировании бутана обусловлена обратимостью реакции. Равновесное состояние (при равной скорости прямой и обратной реакций) зависит от ряда факторов: температуры, парциального давления, катализатора и др. В обычной практике при двухстадийном процессе примерно 30% бутана превращается в бутадиен. Добавка кислорода сильно сдвигает равновесие вправо, т. е. в сторону образования бутадиена:



Выходы целевых продуктов при окислительном каталитическом дегидрировании теоретически могут быть количественными. В отличие от реакций прямого дегидрирования реакции окислительного дегидрирования являются экзотермическими, что обуславливает их меньшую энергоемкость.

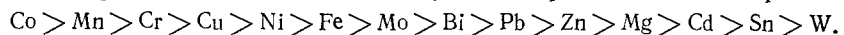
Наибольшие успехи достигнуты в разработке катализаторов процессов окислительного дегидрирования *n*-бутиленов. Катализаторы на основе молибдатов висмута, ферритов некоторых металлов, фосфатов олова позволяют получать из *n*-бутиленов бутадиен с высоким выходом и селективностью.

Окислительное дегидрирование бутана является более трудной проблемой, чем окислительное дегидрирование *n*-бутиленов.

Катализаторы, приготовленные из чистых компонентов, не обладают достаточной механической прочностью, а некоторые компоненты катализатора дороги. Поэтому активную массу (т. е. собственно катализатор) наносят на носитель, в качестве которого обычно применяется силикагель.

2.4.1. Окислительное дегидрирование бутана

По каталитической активности в реакции окислительного дегидрирования *n*-бутана в бутилены и бутадиен исследованные оксиды различных металлов могут быть расположены в ряд:



В состав сложного катализатора должны входить оксиды, наиболее селективные в реакции окислительного дегидрирования бутана. Наиболее эффективными оказались никель-молибденовый и магний-молибденовый оксидные катализаторы.

Выход бутадиена при окислительном дегидрировании бутана на катализаторе К-612 составляет 33,2% при селективности

50,3%. В качестве исходного сырья могут использоваться как бутан, так и его смеси с *n*-бутиленами, очищенные от изобутана и изобутилена. Источником кислорода служит воздух. Объемная скорость подачи сырья 20—200 ч⁻¹, температура процесса 550—650 °С. Процесс проводится в присутствии водяного пара. Молярное соотношение бутан : кислород : водяной пар составляет 1 : (1,4 ÷ 1,8) : (5 ÷ 10). Процесс может проводиться при нормальном давлении, а скорость дегидрирования бутана прямо пропорциональна его парциальному давлению.

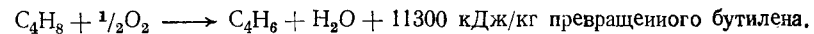
Получение бутадиена окислительным дегидрированием бутана состоит из следующих стадий:

- 1) подготовка исходного сырья;
- 2) окислительное дегидрирование бутана в бутадиен;
- 3) охлаждение и отмывка контактного газа, конденсация из него водяного пара;
- 4) компримирование контактного газа и выделение из него фракции C₄;
- 5) выделение и очистка бутадиена из фракции C₄ экстрактивной дистилляцией;
- 6) выделение побочного продукта — фурана или тетрагидрофурана (выход этого ценного продукта составляет 50 кг на 1 т бутадиена).

Себестоимость бутадиена, получаемого по данному способу, на 15% ниже, чем при одностадийном дегидрировании бутана под вакуумом и на 85% ниже, чем при двухстадийном процессе. При этом расход энергосредств в 2,5 раза ниже, чем при двухстадийном процессе, и в 1,5 раза ниже, чем при одностадийном дегидрировании под вакуумом. Однако до промышленного внедрения этот процесс должен еще дорабатываться.

2.4.2. Окислительное дегидрирование *n*-бутиленов

Окисление *n*-бутиленов может производиться кислородом воздуха или чистым кислородом. Процесс этот выражается уравнением



Реакция протекает при 450—500 °С и молярном соотношении *n*-бутилены : водяной пар : кислород 1 : 15 : 1,5, при конверсии *n*-бутиленов до 94% (по массе) и селективности 85%, причем продукты термического распада бутиленов практически отсутствуют. В процессе применяется оксидный магний-молибденовый катализатор. Пока процесс внедрен на одном комбинате СК и будет внедряться на других предприятиях. Сравнение этого метода получения бутадиена с другими дано в п. 2.6.

В опытных условиях испытывается процесс окислительного дегидрирования *n*-бутиленов (и других алкенов) на других катализаторах. Реакцию проводят в реакторе со стационарным

слоем катализатора и секционной подачей кислорода, что исключает возможность проскока кислорода с контактным газом. Дегидрирование проводят при 590—640 °С при разбавлении бутиленов водяным паром в молярном соотношении 1 : 20. При этом массовый выход бутадиена составляет 56%, а селективность 74%. Недостатком этого способа является необходимость применения чистого кислорода.

2.5. ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ БУТАДИЕНА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЭМУЛЬСИЯХ И РАСТВОРАХ

Требования к содержанию основного продукта и примесей в бутадиене, предназначенном для производства эмульсионных каучуков, менее строги, чем в случае растворных бутадиеновых каучуков. При получении растворного стереорегулярного каучука применяются металлорганические катализаторы, чувствительные к примесям, и поэтому в качестве сырья пригоден только бутадиен марки А и с Государственным знаком качества (табл. 2.8).

Таблица 2.8. Технические требования к 1,3-бутадиену различных марок

Показатели	ГЗК	А	Б
Внешний вид	Бесцветная или желтоватая жидкость		
Массовый состав, %			
1,3-бутадиена, не менее	99	99	98
примесей, не более			
легколетучих (углеводородов C ₂ , C ₃)	0,1	0,2	0,4
азотистых соединений (в пересчете на азот)	0,003	0,003	0,02
в том числе аммиака	(0,001)	(0,001)	(0,02)
циклопентадиена	0,001	0,001	Не нормируют
карбонильных соединений	0,005	0,005	0,006
монозамещенных ацетиленовых углеводородов	0,005	0,005	0,02
алкеновых углеводородов	0,03	0,03	Не нормируют
тяжелого остатка метилэтилового эфира	0,01	0,1	0,3
	0,003	0,005	Не нормируют
меди	0,00005	0,00005	0,00005
перекисных (в пересчете на активный кислород)	0,0003	0,001	0,001
сернистых соединений ингибитора	0,001	0,001	Не нормируют
n-трет-бутилпирокатехина или	0,005—0,001	0,005—0,001	0,005—0,001
древесно-смоляного	0,01—0,03	0,01—0,03	0,01—0,03
влаги	Отсутствие взвешенной влаги		

Таблица 2.9. Экономическая оценка наиболее перспективных методов получения бутадиена

Метод	Показатели, %			
	капиталовложения	себестоимость	энергоёмкость	расход сырья
Двухстадийное дегидрирование бутана	100	100	100	100
Одностадийное дегидрирование бутана под вакуумом	198,1	107,8	46,4	109,1
Окислительное дегидрирование	79,2	57,8	32,1	113,2
Выделение из пиролизной фракции C ₄ при экстрактивной ректификации с ацетонитрилом	6,7	34,7	10,1	61,9
Синтез из низших алкенов				
диспропорционирование пропилена с последующим окислительным дегидрированием n-бутиленов	51,5	48,6	30,8	79,7
димеризация этилена с последующим окислительным дегидрированием	58,3	54,7	28,9	78,6
комплексная переработка алкенов пиролиза в бутадиен	54,71	52,36	29,28	15,13 (пропилен) 63,24 (этилен)

2.6. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ БУТАДИЕНА

С экономической точки зрения наиболее перспективные отечественные и зарубежные методы получения бутадиена охарактеризованы в табл. 2.9. Из процессов, внедренных в промышленность в СССР, самыми экономичными являются выделение бутадиена из пиролизной фракции C₄ и окислительное дегидрирование. По сравнению с двухстадийным и одностадийным дегидрированием бутана эти методы характеризуются меньшими капиталовложениями, пониженной себестоимостью выпускаемой продукции и меньшими затратами сырья и энергоресурсов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Свойства бутадиена.
2. Области применения бутадиена в промышленности СК.
3. Способы получения бутадиена из бутана и из n-бутиленов.
4. Основные стадии двухстадийного дегидрирования бутана.
5. Принципиальная схема одностадийного дегидрирования бутана.
6. Какие способы получения бутадиена, кроме дегидрирования бутана, вы знаете?
7. Исходное сырье для получения бутадиена.
8. Какие углеводородные газы и нефтепродукты используются для получения бутадиена?
9. Дайте сравнительную оценку отечественных методов получения бутадиена.
10. Катализаторы для дегидрирования алканов и алкенов (бутана и n-бутиленов).

РАЗДЕЛЕНИЕ БУТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ

Методы выделения бутадиена применяют в промышленности для извлечения бутадиена из пиролизных фракций, а также для разделения бутилен-бутадиеновых смесей, получаемых в процессах дегидрирования, поскольку выделение или концентрирование отдельных углеводородов (бутана, *n*-бутиленов и бутадиена) из фракции C_4 обычной ректификацией крайне сложно вследствие близости их температур кипения (табл. 3.1).

Для разделения углеводородов каждой из фракций C_4 используются следующие химические и физические методы:

- 1) хемосорбция;
- 2) экстрактивная дистилляция;
- 3) азеотропная дистилляция;
- 4) очистка ионообменными смолами.

3.1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА БУТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ C_4

Предварительная подготовка фракций C_4 зависит от используемых методов выделения бутадиена. Например, при использовании хемосорбции наличие в отдельных фракциях C_4 более 0,05% ацетиленовых соединений не допускается, так как эти соединения реагируют с компонентами хемосорбента, что

Таблица 3.1. Температура кипения и состав продуктов дегидрирования бутана, *n*-бутиленов и фракции C_4 пиролиза бензина

Компоненты	Температура кипения, °C	Массовое содержание, %			
		в продуктах дегидрирования			в фракции C_4 пиролиза бензина при 760 °C
		бутана до <i>n</i> -бутиленов	бутана до бутадиена*	<i>n</i> -бутиленов до бутадиена	
Углеводороды C_1-C_3	—	9,48	4,75	2,45	1,1
Изобутан	—11,7	22,45	2,05	0,40	2,5
Бутан	—0,6	50—60	47,35	7,30	9,3
Изобутилен	—6,9	1,90	5,50	8,55	29,0
α -Бутилен	—6,3	10,40	9,90	18,30	14,0
β -Бутилены					
цис-	3,5	23,30	15,75	29,32	10,0
транс-	0,9				
1,3-Бутадиен	—4,5	1,50	14,00	32,95	32,70
Углеводороды C_5	—	0,31	0,63	0,50	0,50
Метилацетилен	—	0,001	0,005	0,013	0,24
Этилацетилен	—	0,005	0,005	0,040	0,11
Винилацетилен	—	0,001	0,005	0,070	0,25
Аллен	—	—	0,003	0,015	0,17
Метилаллен	—	0,003	0,025	0,09	0,04
Циклопентадиен	—	0,04	0,02	0,10	0,03

* Под вакуумом.

резко ухудшает его поглотительную способность и может вызвать осаждение взрывоопасных ацетиленов меди.

Бутадиенсодержащие фракции с завышенным содержанием ацетиленовых соединений подвергаются очистке. Это, в частности, относится к газам дегидрирования *n*-бутиленов на катализаторе ИМ-2204 и к фракции C_4 пиролиза бензина с массовым содержанием ацетиленовых соединений 0,123 и 0,60% соответственно.

Для очистки фракции C_4 от ацетиленовых соединений в промышленных условиях применяются способы хемосорбционного форконтакта и селективного каталитического гидрирования.

Хемосорбционный форконтакт. Этот способ основан на большей растворимости ацетиленовых соединений в хемосорбентах по сравнению с бутадиеном. Состав хемосорбента для реакции с ацетиленовыми соединениями близок к составу хемосорбента, применяемого для выделения бутадиена, — это водно-аммиачный раствор ацетата одновалентной меди с увеличенным содержанием свободного аммиака.

Поглощение ацетиленовых соединений ведется при объемном соотношении хемосорбент: углеводород равном 1:3 и температуре 30—40 °C. Фракция C_4 после такой очистки содержит $\leq 0,005\%$ ацетиленовых соединений. Потери бутадиена, который частично поглощается в процессе сорбции и полимеризуется в процессе десорбции, составляют 0,5—0,7%. Предварительная десорбция ацетиленовых соединений ведется при 65—70 °C и давлении 0,35—0,40 МПа; окончательная десорбция — при температуре куба 90 °C и давлении 0,05 МПа. В процессе десорбции отгоняется около половины ацетиленовых соединений, остальное количество полимеризуется и выводится при фильтровании хемосорбента через активный уголь.

При этом способе очистки образуется много полимеров, теряется заметное количество бутадиена и расходуется много активного угля для регенерации хемосорбента, в связи с чем метод хемосорбционного форконтакта не перспективен для внедрения на новых установках.

Селективное каталитическое гидрирование ацетиленовых углеводородов. Способ базируется на большом различии скоростей гидрирования углеводородов разной степени непредельности при применении селективных катализаторов; главным образом это катализаторы на основе палладия и никеля, нанесенные на оксид алюминия или другие носители. С их помощью удается снизить массовое содержание ацетиленовых соединений от 0,1—0,6 до 0,01—0,02%. При этом гидрируется 1—2, иногда до 4—8% бутадиена. Очистка фракций C_4 после дегидрирования *n*-бутиленов с массовым содержанием бутадиена до 30% и ацетиленовых соединений до 0,1% на катализаторе «никель на кизельгуре» осуществляется при 18 °C, давлении 0,5 МПа, объемной скорости фракции 10 ч⁻¹ и подаче водорода 20 моль на 1 моль ацетиленовых соединений (в пересчете на

винилацетилен). При этом содержание ацетиленовых углеводов снижается до 0,003% и гидрируется 1% бутадиена. При гидрировании фракций C_4 пиролиза бензина с массовым содержанием бутадиена 30% и ацетиленовых соединений 0,3—0,5% содержание последних снижается до 0,02—0,005%. При этом гидрируется 1—2% бутадиена, который превращается в α -бутилен и β -бутилен в соотношении 4:3.

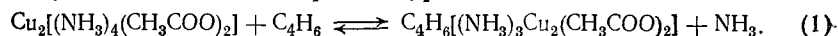
Регенерацию катализатора осуществляют продувкой его при повышенной температуре азотовоздушной смесью.

Недостатком процесса селективного гидрирования ацетиленовых соединений во фракциях C_4 является значительное превращение бутадиена (до 4—8%) в n -бутилены, в связи с чем приходится проводить повторное дегидрирование бутиленов, а это увеличивает затраты на выделение бутадиена из фракции C_4 .

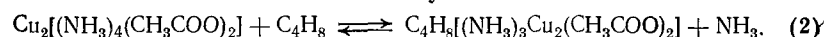
3.2. ХЕМОСОРБЦИЯ

Выделение бутадиена из фракций углеводородов C_4 с помощью хемосорбента — водно-аммиачного раствора ацетата меди — основано на том, что хемосорбенты образуют с непредельными соединениями на холоду нестойкие сложные комплексные соединения, которые при последующем нагревании выделяют высококонцентрированные непредельные соединения. Чем больше непредельность углеводорода, тем выше его растворимость в хемосорбенте. Так, например, бутадиен в 10—50 раз более растворим, чем n -бутилены. Комплексные соединения непредельных соединений с ацетатом меди очень чувствительны к температуре и при нагревании до определенной температуры выделяют концентрированное непредельное соединение.

Сам хемосорбент является комплексным соединением меди, аммония и уксусной кислоты: $Cu_2[(NH_3)_4(CH_3COO)_2]$. Его готовят, подавая смесь воздуха с аммиаком в колонну, заполненную медной стружкой, уксусной кислотой и водой. Температура реакции 70—80°C. Реакцию поглощения хемосорбентом бутадиена можно выразить уравнением



Наряду с поглощением бутадиена хемосорбент поглощает также и небольшое количество n -бутиленов:



Поглощение хемосорбентом непредельных углеводородов сопровождается выделением теплоты. Насыщенный бутадиеном хемосорбент представляет собой сложный комплекс (1), который при последующем нагревании до 90°C разлагается на составные части с выделением концентрированного бутадиена, после чего хемосорбент охлаждается и направляется снова на поглощение бутадиена из фракции C_4 .

Как показано в уравнении (2), алкены, в частности n -бутилены, также могут образовывать сложные комплексы с хемосорбентом. Однако они поглощаются значительно хуже, чем бутадиен, что позволяет использовать процесс хемосорбции для выделения бутадиена из фракции C_4 , содержащей бутилены.

Хемосорбент на основе водно-аммиачного раствора ацетата одновалентной меди обладает высокой поглощательной способностью по отношению к бутадиену, хорошей селективностью и стабильностью. В практике используются хемосорбенты, содержащие 3,0—3,5 моль одновалентной меди в 1 л раствора.

Промышленный метод выделения и очистки бутадиена хемосорбцией медными солями состоит из трех основных стадий:

1) абсорбция, при которой бутадиен и часть других непредельных соединений поглощаются хемосорбентом;

2) обогащение, при котором практически все поглощенные углеводороды, кроме бутадиена, отгоняют из насыщенного хемосорбента;

3) десорбция, при которой из хемосорбента отгоняют практически чистый бутадиен.

Обогащение бутадиеном достигается за счет подачи десорбированного бутадиена противотоком к насыщенному на первой стадии хемосорбенту, в результате чего поглощенные n -бутилены замещаются в хемосорбенте бутадиеном.

Выделение бутадиена из фракции C_4 проводится жидкофазной хемосорбцией в противоточных колоннах. Принципиальная схема выделения бутадиена из бутадиен-бутиленовой фракции (фракция C_4) методом хемосорбции приведена на рис. 3.1.

Исходная фракция C_4 охлаждается рассолом до $-8^\circ C$ в холодильнике 1 и поступает в нижнюю часть поглощательной колонны 3, на верхние тарелки которой подается хемосорбци-

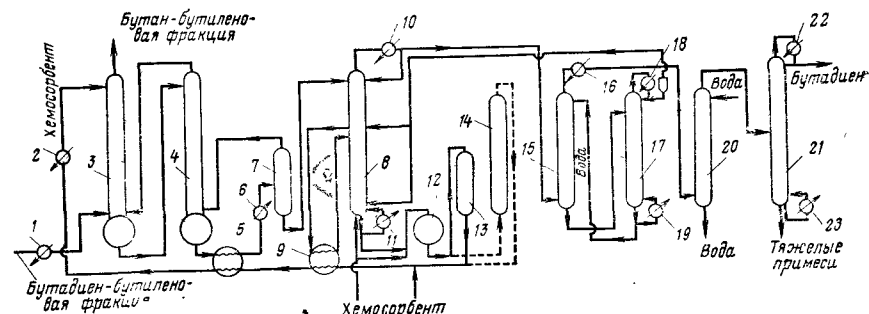


Рис. 3.1. Схема выделения 1,3-бутадиена хемосорбцией из бутиленовых смесей:

1, 2, 16 — холодильники; 3 — поглощательная колонна; 4 — обогащательная колонна; 5, 9 — теплообменники; 6 — подогреватель; 7 — сепаратор; 8 — десорбционная колонна; 10, 18, 22 — дефлегматоры; 11, 19, 23 — кипятильники; 12 — емкость для выдерживания нагретого раствора; 13 — колонна с медными стружками; 14 — фильтр с активированным углем; 15 — скруббер водной отмывки бутадиена от аммиака; 17 — колонна отгонки аммиака; 20 — колонна отмывки бутадиена от карбонильных соединений; 21 — колонна ректификации бутадиена.

онный раствор (рециркулирующий после десорбции и свежий, охлажденный сначала в теплообменниках 5 и 9, а затем в холодильнике 2 до -8°C). Колонна 3 работает под давлением около 0,2 МПа. С верха колонны 3 отбирается бутан-бутиленовая фракция, которая направляется на дегидрирование. Насыщенный углеводородами, в основном бутадиеном, хемосорбент из нижней части поглотительной колонны 3 поступает в верхнюю часть обогатительной колонны 4. В нижнюю часть колонны 4 противотоком подаются пары бутадиена из сепаратора 7 для вытеснения из насыщенного хемосорбента частично поглощенных *n*-бутиленов, направляемых в нижнюю часть колонны 3. Выводимый из куба колонны 4 хемосорбент подогревается сначала теплом десорбированного хемосорбента в теплообменнике 5, затем паром в подогревателе 6 и поступает в сепаратор 7. В этом сепараторе, работающем под давлением 0,35 МПа, происходит частичная десорбция бутадиена, который в виде паров в качестве рецикла поступает в нижнюю часть обогатительной колонны 4. Окончательная десорбция бутадиена из хемосорбента происходит в десорбционной колонне 8, работающей под давлением 0,25 МПа. Погон из десорбционной колонны конденсируется в дефлегматоре 10, конденсат (аммиачная вода) возвращается в колонну 8, а отбираемый бутадиен поступает в скруббер 15, где он отмывается от аммиака водой, циркулирующей между скруббером 15 и колонной отгонки аммиака от воды 17. В кубе десорбционной колонны 8 поддерживается температура около 90°C , необходимая для полимеризации ацетиленовых соединений. Теплота для десорбции бутадиена из насыщенного хемосорбента подводится в колонну 8 от выносного кипятильника 11.

Десорбированный хемосорбент выдерживается в емкости 12 при 90°C достаточное время и затем пропускается через колонну 13 с медными стружками для восстановления частично окисленной меди до одновалентной. Часть хемосорбента с целью очистки от полимеров пропускается через фильтр с активным углем 14 и вместе с хемосорбентом из колонны 13 охлаждается в теплообменниках 9 и 5 и рассольном холодильнике 2 и подается на орошение колонны 3.

Таблица 3.2. Типовой состав раствора хемосорбента

Компоненты	Концентрация, моль/л
Оксид меди(I)	3,0—3,5
Оксид меди(II)	0,3
Уксусная кислота	4,0—4,8
Аммиак	11,0—12,0
Вода	31,3

Таблица 3.3. Состав продуктов, получаемых хемосорбцией

Компоненты	Молярное содержание, %		
	в исходной смеси	в бутиленовом продукте	в бутадиеновом продукте
Углеводороды C_3	0,2	0,3	0,3
Бутадиен	16,7	0,9	98,5
Изобутилен	4,9	5,7	0,2
<i>n</i> -Бутилены	62,8	75,1	1,0
Бутан	15,3	17,9	—
Углеводороды C_5	0,1	0,1	—

Десорбированный в колонне 8 бутадиен после отмывки водой от аммиака в скруббере 15 освобождается от карбонильных соединений в колонне 20, орошаемой водой, и окончательно освобождается от тяжелых примесей в колонне 21.

Аммиачная вода из скруббера 15 поступает на отгонку аммиака в колонну 17. Отогранный аммиак возвращается в колонну 8 для поддержания требуемого состава циркулирующего хемосорбента. Кипятильники 11, 19 и 23 обогреваются глухим паром, дефлегматоры 10, 18 и 22, а также холодильник 16 охлаждаются рассолом или охлажденной водой.

Типовой состав раствора хемосорбента и состав продуктов, получаемых из бутадиен-бутиленовых фракций хемосорбцией, приведены в табл. 3.2 и 3.3.

Хемосорбция обеспечивает получение бутадиена 98,5—99,0%-ной концентрации с массовым содержанием ацетиленовых соединений менее 0,005% и алленовых — менее 0,01%. При этом степень извлечения бутадиена из фракции C_4 — более 98%. На участке десорбции бутадиена и отгонки аммиака из аммиачной воды аппаратура должна быть выполнена из дегированных сталей.

Существенным недостатком метода хемосорбции является высокий расход активного угля на регенерацию поглотительного раствора. Приемлемых для промышленности методов восстановления активного угля для повторного использования пока не найдено.

3.3. ЭКСТРАКТИВНАЯ ДИСТИЛЛЯЦИЯ

Для разделения углеводородных смесей компонентов с близкими температурами кипения и летучестью* применяется метод экстрактивной дистиляции. При этом к разделяемой смеси добавляют специально подобранный селективный растворитель — экстрагент, в котором выделяемый компонент растворяется лучше, чем остальные компоненты смеси. Экстрагент обра-

* Летучесть характеризуется отношением молярной доли компонента смеси в парах к его молярной доле в жидкости, находящейся в равновесии с парами.

Таблица 3.4. Основные физические свойства некоторых экстрагентов

Экстрагенты	Температура кипения, °С		Плотность при 20 °С, г/см ³	Вязкость безводного экстрагента при 25 °С, сПа·с
	безводного	с 5% воды		
Фурфурол	161,7	135,0	1,1598	0,170
Ацетонитрил	81,6	78,0	0,7870	0,035
Диметилформамид	152,7	130,7	0,9439	0,080
N-Метилпирролидон	202,4	142,1	1,0270	0,165
Диметилацетамид	165,8	136,7	0,9430	0,093

зует с компонентами смеси раствор, в котором относительная летучесть компонентов значительно отличается от их относительной летучести в отсутствие экстрагента.

Эффективность растворителя определяется его селективностью, летучестью и легкостью отделения от растворенных в нем веществ.

Сущность экстрактивной дистилляции состоит в том, что экстрагенты способствуют образованию более идеальных растворов с алкеновыми компонентами смеси, в то время как алкановые компоненты все более отклоняются от идеальных. В результате этого при разделении бутан-бутиленовой смеси в присутствии большого количества экстрагента бутан будет отгоняться, а *n*-бутилены — накапливаться в кубовых остатках с растворителем. Из полученного кубового остатка *n*-бутилены отгоняют в десорбере, а растворитель возвращают в колонну экстрактивной дистилляции.

Промышленное применение для разделения углеводородов C_4 нашли следующие растворители: ацетон, фурфурол, ацетонитрил, диметилформамид, диметилацетамид и *N*-метилпирролидон.

Диметилформамид является весьма коррозионно-активным продуктом, так как в присутствии воды он гидролизуетс с образованием муравьиной кислоты. Поэтому при работе с ним стремятся исключить попадание воды в аппаратуру выделения и очистки бутадиена, в экстрагент вводят ингибирующие добавки, аппаратуру для регенерации диметилформамида выполняют из нержавеющей стали специальных сортов.

Все применяемые экстрагенты токсичны: наименьшей токсичностью обладает *N*-метилпирролидон, токсичность диметилформамида и ацетонитрила примерно одинакова.

Основные физические свойства некоторых экстрагентов приведены в табл. 3.4.

3.3.1 Одноступенчатая экстрактивная дистилляция

При организации промышленного производства бутадиена из бутана и *n*-бутиленов разделение бутан-бутиленовых смесей производилось одноступенчатой экстрактивной дистилляцией.

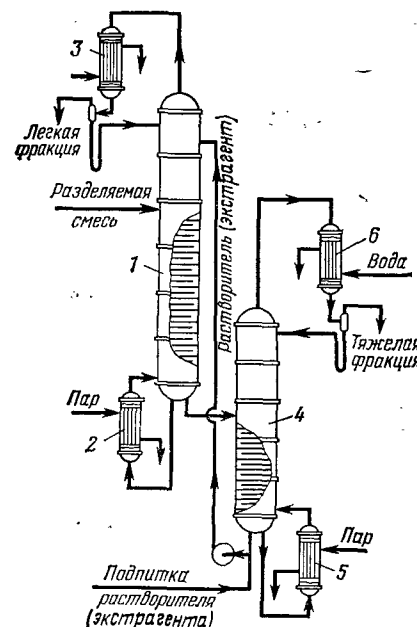
Рис. 3.2. Схема разделения углеводородных смесей одноступенчатой экстрактивной дистилляцией:
1 — колонна экстрактивной дистилляции; 2, 5 — кипятильники; 3, 6 — дефлегматоры; 4 — десорбционная колонна.

С ацетоном. В качестве экстрагента на некоторых заводах применяют 82%-ный водный раствор ацетона.

Принципиальная схема разделения углеводородных смесей одноступенчатой экстрактивной дистилляцией приведена на рис. 3.2.

Экстрагент и разделяемая смесь (бутан-бутиленовая фракция, выделенная из контактного газа дегидрирования бутана) непрерывно поступают в верхнюю часть тарельчатой или ситчатой колонны экстрактивной дистилляции 1. В этой колонне происходит извлечение бутиленов из фракции C_4 ацетоном при температуре куба 125 °С и давлении 0,85 МПа. Обогрев жидкости производится в выносном кипятильнике 2. Пары бутановой («легкой») фракции из верхней части колонны 1 поступают в дефлегматор 3, охлаждаемый водой. Часть конденсата возвращается в колонну в виде флегмы, а остальное возвращается на повторное дегидрирование в бутилены. Флегмовое число колонны 1 равно 6. Некоторое количество паров ацетона (или другого экстрагента) поднимается вверх с парами легкой бутановой фракции. Разделение этих паров происходит в регенеративной части колонны 1 (пространство между местом ввода растворителя и флегмы).

Раствор бутиленовой («тяжелой») фракции в ацетоне с массовым содержанием бутиленов до 3% выводится в виде кубовой жидкости из нижней части колонны 1 в среднюю часть десорбционной колонны 4. При давлении 0,53 МПа и температуре 113 °С из верхней части колонны 4 отбирается тяжелая (бутиленовая) фракция. Конденсация тяжелой фракции производится в дефлегматоре 6, охлаждаемом водой. Часть конденсата возвращается в колонну 4 в виде флегмы, остальное поступает на склад бутиленов. Обогрев жидкости в колонне 4 производится в выносном кипятильнике 5. Кубовая жидкость колонны 4 вместе с добавкой растворителя насосом подается на орошение колонны 1. На рис. 3.2 водная промывка циркулирующего ацетона от углеводородов не показана.



Получаемая при одноступенчатой экстрактивной дистилляции с ацетоном бутановая фракция содержит (по массе) не более 5% бутиленов, а бутиленовая фракция — около 95% бутиленов и не более 5% бутана.

Достоинством этого процесса является использование доступного и дешевого ацетона, не вызывающего коррозии оборудования, недостатком — малая растворимость (2,2—3,0%) в нем бутиленов, в связи с чем в системе циркулирует большое количество ацетона и расходуется много пара на обогрев экстракционной и десорбционной колонн.

С ацетонитрилом. Одноступенчатое разделение бутан-бутиленовых смесей возможно и с другими экстрагентами (ацетонитрилом, фурфуролом и др.). Выделение бутадиена с водным раствором ацетонитрила начали применять за рубежом с 1962 г. Ацетонитрил — более эффективный экстрагент, чем ацетон и фурфурол. Замена ацетона на ацетонитрил позволила резко увеличить производительность установок разделения фракций C_4 . По сравнению с ацетоном ацетонитрил создает значительно большее различие в относительной летучести углеводородов при разделении смесей. Это позволяет использовать колонны меньших размеров, но с большим к. п. д. тарелок и получать более чистый продукт.

Ввиду того, что физические свойства ацетонитрила и ацетона аналогичны, технологическая схема и аппаратура процесса разделения ацетоном и ацетонитрилом одинаковы.

Ацетонитрил, применяемый в качестве экстрагента, содержит обычно 2—10% воды.

При использовании ацетонитрила массовое содержание углеводородов в растворителе в кубе колонны экстрактивной ректификации составляет около 4,5%, что в 2 раза больше, чем при использовании ацетона. В связи с этим для процесса требуется в 2 раза меньше растворителя.

Ацетонитрил используют в качестве экстрагента для разделения бутан-бутиленовых смесей, для выделения бутадиена из фракции C_4 пиролиза бензинов и из бутилен-бутадиеновой фракции, получаемой при дегидрировании бутиленов.

При выделении бутадиена получают 99,5%-ный бутадиев, содержащий меньше 0,005% ацетиленовых соединений, при степени его извлечения 97%. Очистка бутадиена от ацетиленовых соединений производится ректификацией, что является основным недостатком одноступенчатой схемы, так как связано с большими энергетическими затратами.

3.3.2. Двухступенчатая экстрактивная дистилляция

Усовершенствование процесса выделения бутадиена из фракции углеводородов C_4 привело к внедрению в промышленность более экономичной схемы двухступенчатой экстрактивной дистилляции. Этот процесс позволяет получать бутадиев высокой

концентрации и чистоты и одновременно удалять ацетиленовые соединения из бутадиена наиболее эффективным способом. При этом производство бутадиена освобождается от стадии очистки от ацетиленовых соединений. За рубежом на установках двухступенчатой экстрактивной дистилляции в качестве экстрагентов применяют *N*-метилпирролидон, диметилформамид и диметилацетамид, а в Советском Союзе — диметилформамид и ацетонитрил.

Схема двухступенчатой экстрактивной дистилляции, при которой бутадиев отбирается в качестве верхнего, а ацетиленовые углеводороды — в качестве нижнего продукта, более экономична.

Основными недостатками процесса двухступенчатой экстрактивной дистилляции является возможность забивки оборудования полимерами, а также его коррозия.

Для обеспечения надежности работы системы необходимо максимально удалять из нее кислород, применять эффективные ингибиторы полимеризации, нейтрализовать продукты гидролиза экстрагента, ограничить тепловую нагрузку на поверхность кипятильников колонн и поддерживать заданную степень чистоты циркулирующего экстрагента.

Технико-экономические показатели двухступенчатых процессов с применением различных экстрагентов незначительно отличаются друг от друга.

С диметилформамидом. Среди селективных растворителей, используемых для экстрактивной дистилляции, диметилформамид (ДМФА) обладает наибольшей растворяющей способностью по отношению к бутадиеву: 1 см³ ДМФА при 22°C растворяет 82 см³ газообразного бутадиена, в то время как *N*-метилпирролидон растворяет 77 см³, а ацетонитрил — 63,4 см³. При этом селективность ДМФА к бутадиеву достаточно высока.

Диметилформамид при комнатной температуре представляет собой жидкость со следующими свойствами:

Плотность, г/см ³	0,946
Температура, °C	
плавления	—61
кипения	153
вспышки	59
Концентрационные пределы воспламенения паров в смеси с воздухом, % (по объему)	4,93—13,6

ДМФА оказывает токсическое и раздражающее действие.

Принципиальная схема процесса приведена на рис. 3.3. Исходная жидкая фракция C_4 (бутадиев-бутиленовая фракция) после испарителя 3, обогреваемого циркулирующим из десорбера 6 экстрагентом, поступает в первую колонну экстрактивной дистилляции 5. Верхняя (сорбционная) часть колонны 5 орошается циркулирующим экстрагентом, который, охлаждаясь

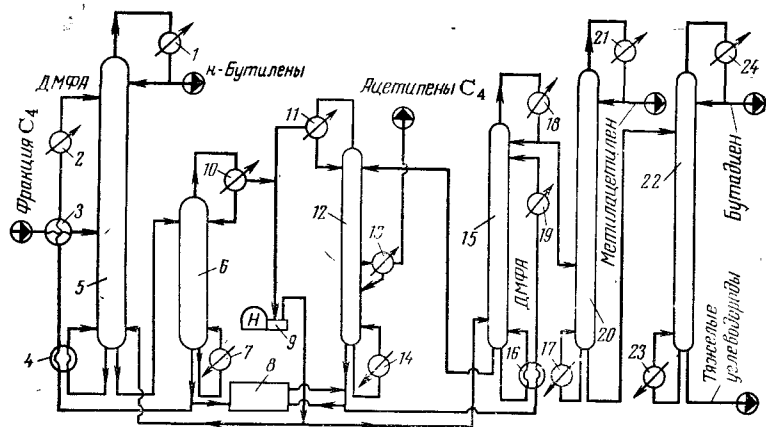


Рис. 3.3. Схема выделения бутадиена из фракции C_4 двухступенчатой экстрактивной дистилляцией с ДМФА:

1, 10, 11, 13, 18 — конденсаторы; 2, 19 — холодильники экстрагента; 3 — испаритель; 4, 16 — теплообменники; 5, 15 — колонны экстрактивной дистилляции; 6, 12 — десорбционные колонны; 7, 14, 17, 23 — кипятильники; 8 — узел регенерации растворителя; 9 — компрессор; 20, 22 — ректификационные колонны; 21, 24 — дефлегматоры.

в теплообменнике 4 и в холодильнике 2, подается в колонну 5. В колонне 5 ДМФА поглощает из фракции C_4 практически весь бутадиен и другие растворимые в нем соединения.

n-Бутилены не поглощаются ДМФА. Они поступают в конденсатор 1 для сжижения увлеченного ими ДМФА. Конденсат возвращается в колонну 5, а *n*-бутилены направляются на дегидрирование. Кубовая жидкость первой экстракционной колонны 5 поступает в первую десорбционную колонну 6, в которой поглощенные компоненты отгоняются от ДМФА. Из кубовой части десорбционной колонны 6 часть ДМФА направляется на регенерацию, а часть подается на орошение колонны 5. Сверху колонны 6 отогнанные из ДМФА компоненты поступают в конденсатор 10, в котором конденсируется увлеченный парами отогнанных углеводородов ДМФА, возвращаемый затем в колонну 6.

Несконденсированный бутадиен сжимается вместе с парами из второй десорбционной колонны 12 в компрессоре 9 и поступает в нижнюю часть второй колонны экстрактивной дистилляции 15. В верхнюю часть колонны 15 подается ДМФА (кубовая жидкость колонны 12), охлажденный в теплообменнике 16 и холодильнике 19. Кубовая жидкость колонны 15 подается в верхнюю часть колонны 12. Из средней части этой колонны в выносном конденсаторе 13 из экстрагента отделяются и выводятся ацетилены C_4 . Часть верхнего продукта из десорбера 12 сжижается в конденсаторе 11, конденсат возвращается в колонну 12, а несконденсированная часть верхнего продукта вместе с парами из первого десорбера 6 поступает в компрессор 9, откуда бутадиен с примесями подается во вторую колонну экстрактивной дистилляции 15.

В колонне 15 экстрагентом также служит ДМФА, поступающий из второго десорбера 12. С верха колонны 15 через конденсатор 18 отбирается бутадиен с метилацетиленом и тяжелыми углеводородами. Конденсат, в основном ДМФА, возвращается в колонну 15. Отделение бутадиена от метилацетилена и тяжелых углеводородов производится на двух последовательных ректификационных колоннах 20 и 22.

На колонне 20 в качестве погона отбирается метилацетилен, на колонне 22 сверху отбирается 99,5%-ный бутадиен, а снизу — тяжелые углеводороды (C_5 и *цис*- β -бутилен). Колонны 20 и 22 имеют выносные кипятильники 17 и 23 и выносные дефлегматоры 21 и 24 соответственно.

Холодильники 2 и 19, конденсаторы 1, 10, 11, 13, 18, дефлегматоры 21 и 24 охлаждаются водой. Кипятильники 7, 14, 17, 23 обогреваются горячей водой. Экстракционные колонны 5 и 15, а также ректификационные колонны 20 и 22 работают при температуре около 46°C и давлении 0,4—0,5 МПа. При данной схеме процесса из исходного сырья извлекается примерно 98% бутадиена.

Ввиду низкого давления паров ДМФА в кубовой части экстракционной и десорбционной колонн приходится поддерживать достаточно высокие температуры, что может привести к образованию термополимера бутадиена. В связи с этим процесс с ДМФА был внедрен сравнительно недавно, после подбора эффективных ингибиторов термополимеризации бутадиена.

В качестве ингибиторов термополимеризации можно применять такие соединения, как нитриты, сера, ароматические нитросоединения и др. При выборе ингибитора обычно учитываются конкретные свойства системы, в частности совместимость ингибитора с экстрагентом.

С ацетонитрилом. Ацетонитрил — низкокипящий экстрагент, используется в основном как растворитель при выделении бутадиена из углеводородов C_4 . Для защиты оборудования от коррозии применяют ингибиторы гидролиза ацетонитрила.

Ацетонитрил C_2H_5N — бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость, токсического действия; $t_{\text{нп}} = 81,6^\circ\text{C}$; в 1 см³ ацетонитрила растворяется 63,4 см³ газообразного бутадиена. Ацетонитрил полностью смешивается с водой и не дает с ней легкокипящих азеотропных смесей.

Принципиальная схема выделения бутадиена из углеводородов C_4 двухступенчатой экстрактивной дистилляцией с ацетонитрилом приведена на рис. 3.4.

Исходная жидкая фракция C_4 (бутадиен-бутиленовая) после испарителя, обогреваемого ацетонитрилом из десорбера 2, поступает в среднюю часть первой колонны экстрактивной дистилляции 1. Верхняя (сорбционная) часть колонны 1 орошается ацетонитрилом, который из кубовой части десорбера 2 проходит через теплообменник для кубовой жидкости колонны 1, испаритель для фракции C_4 и холодильник. В колонне 1 ацетонитрил поглощает практически весь бутадиен и растворимые

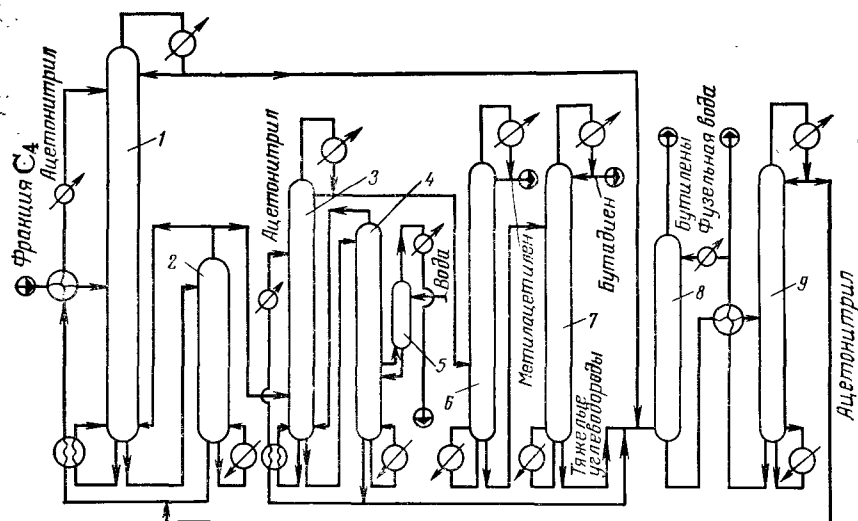


Рис. 3.4. Схема выделения бутадиена из фракции C_4 двухступенчатой экстрактивной дистилляцией с ацетонитрилом:
1, 3 — колонны экстрактивной дистилляции; 2, 4 — десорберы; 5 — скруббер отмывки ди-ацетиленов; 6, 7 — колонны ректификации бутадиена; 8 — колонна отмывки бутана и бутиленов; 9 — колонна концентрации ацетонитрила от промывных вод.

в нем примеси из исходной фракции C_4 ; бутан и бутилены не поглощаются в заметных количествах. Отгонка растворенных в ацетонитриле бутиленов происходит в нижней (отпарной) части колонны 1. Бутилены с увлеченным ацетонитрилом из верхней части колонны 1 поступают сначала в конденсатор, охлаждаемый водой, для сжижения ацетонитрила, возвращаемого в колонну 1, а затем в колонну 8 для отмывки от остатка ацетонитрила водой из колонны 9, содержащей тяжелые углеводороды (фузельной водой). Из колонны 8 бутилены направляются на дегидрирование в бутадиен.

Насыщенный в колонне 1 экстрагент поступает в десорбер 2, где из него отгоняется бутадиен. Отогранный бутадиен частично возвращается в колонну 1, а частично поступает во вторую колонну экстрактивной дистилляции 3. Верх колонны 3 орошается экстрагентом из второго десорбера 4. Температуры и давление в колонне 3 такие же, как в колонне 1. Пары бутадиена из колонны 3 проходят через конденсатор, охлаждаемый водой для сжижения увлеченного им ацетонитрила, возвращаемого в колонну 3, и поступают на ректификацию в две последовательных колонны 6 и 7: в колонне 6 в качестве погона отбирается метилацетилен, в колонне 7 — бутадиен, а в качестве кубовой жидкости — тяжелые углеводороды.

Из средней части десорбера 4 пары поступают в скруббер 5, орошаемый водой, для отмывки фракции ацетиленовых углеводородов, направляемой на сжигание.

В колонну 8 кроме бутиленов из колонны 1 поступают на отмывку водой также тяжелые углеводороды из колонны 7 и часть экстрагента из десорбера 4. Промывные воды из колонны 8 поступают через теплообменник на концентрацию ацетонитрила в колонну 9, которая работает при атмосферном давлении. Концентрированный ацетонитрил возвращается в систему циркулирующего экстрагента, а кубовая жидкость — фузельная вода — направляется на химводоочистку. Часть фузельной воды поступает в водяной холодильник и используется для отмывки в колонне 8.

Все холодильники, конденсаторы и дефлегматоры данной установки охлаждаются водой с начальной температурой 25°C . Выносные кипятивники к десорберам 2 и 4 обогреваются паром среднего давления. Остальные кипятивники и два теплообменника обогреваются рециркулирующим экстрагентом.

3.4. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ ХЕМОСОРБЦИИ И ЭКСТРАКТИВНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Сравнивая технико-экономические показатели рассмотренных процессов выделения и очистки бутадиена из углеводородов фракции C_4 (табл. 3.5), можно заключить, что наиболее дорогим процессом является хемосорбция, наиболее рентабельны процессы двухступенчатой экстрактивной дистилляции.

Комплексное использование в промышленности СК фракции C_4 пиролиза жидких нефтепродуктов, включающее выделение бутадиена, дегидрирование n -бутиленов в бутадиен и использование изобутилена для синтеза изопрена значительно расширяет сырьевую базу промышленности и одновременно обеспечивает существенное снижение стоимости этилена и других продуктов пиролиза.

Таблица 3.5. Расход материалов и энергии на выделение и очистку 1 т бутадиена различными методами

Процесс	Статья расхода, %		
	вспомогательные материалы*	энергозатраты	Итого
Хемосорбция	45,8	54,2	100,0
Одноступенчатая экстрактивная дистилляция			
с фурфуролом	2,7	59,0	61,7
с ацетонитрилом	2,3	47,5	49,8
Двухступенчатая экстрактивная дистилляция			
с ацетонитрилом	2,5	35,7	38,2
с ДМФА	5,1	37,7	42,8
с N -метилпирролидоном	6,0	33,2	39,2

* К вспомогательным материалам относятся: экстрагент, ингибиторы, хемосорбент, катализатор гидрирования и др.

3.5. АЗЕОТРОПНАЯ ДИСТИЛЛЯЦИЯ

Многие углеводороды C_4 образуют азеотропные (постоянно кипящие) смеси. Для разделения компонентов с близкими или одинаковыми температурами кипения, но различным химическим строением применяется перегонка в присутствии третьего компонента, образующего с одним из разделяемых компонентов азеотропную смесь обычно с минимальной температурой кипения. Такой процесс называется *азеотропной дистилляцией*.

В качестве агентов для разделения углеводородов C_4 азеотропной дистилляцией были предложены аммиак, метиламин, этиленоксид и др.

Недостатком азеотропной дистилляцией является сравнительно небольшая селективность разделяющих агентов и большой расход теплоты на их испарение, значительно больший, чем при экстрактивной дистиляцией.

Азеотропная дистиляция применяется на некоторых заводах СК для тонкой осушки мономеров.

3.6. РАЗДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТАХ

При выделении бутадиена или других мономеров методами хемосорбции, экстрактивной или азеотропной дистиляцией они не всегда обладают достаточной чистотой, необходимой для синтеза стереорегулярных каучуков. Момеры и применяемые для получения стереорегулярных каучуков растворители должны быть практически полностью очищены от примесей некоторых веществ, вредно влияющих на процесс полимеризации и качество получаемых каучуков. В последнее время для тонкой очистки от примесей (влаги, серы и др.) и сверхточного разделения углеводородов стали применять цеолиты.

Цеолиты — природные или синтетические кристаллические комплексные соединения щелочных и щелочноземельных металлов с алюмосиликатами.

В СССР и за рубежом в промышленности применяют три типа цеолитов:

Тип	Состав
NaA	$Na_{12} \cdot (AlO_2)_{12} \cdot (SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$
CaA	$Ca_6 (AlO_2)_{12} \cdot (SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$
NaX	$Na_{86} (AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106} \cdot 276H_2O$

После удаления кристаллизационной воды при $350^\circ C$ цеолиты приобретают пористую структуру. При этой температуре не нарушается алюмосиликатный скелет цеолита, а за счет удаления воды в кристаллах образуются полости (поры), входы в которые ограничены «окнами». Размеры «окон» для цеолита каждой марки строго определены и должны быть соизмеримы с диаметром молекул веществ, подлежащих очистке. Поэтому при очистке углеводородов цеолитами происходит фильтрация молекул, что позволило называть цеолиты *молекулярными ситами*. Размер «окон» цеолитов типа NaA равен 0,42, типа CaA — 0,52, типа NaX — 0,9 нм.

При очистке углеводородов на поверхности цеолитов отлагаются полимеры, в связи с чем активность молекулярных сит постепенно снижается. Периодическая регенерация цеолитов

производится путем нагревания и продувки их инертным газом.

В производстве СК цеолиты могут быть использованы для следующих целей:

1) полной осушки от влаги мономеров и растворителей, применяемых при получении стереорегулярных каучуков;

2) тщательной очистки от серы и сернистых соединений различных углеводородов (сырья, мономеров, растворителей), применяемых в отдельных производствах;

3) разделения смесей углеводородов, таких как изопентан — пентан, изобутан — бутан и др;

4) выделения и очистки изобутилена из фракции углеводородов C_4 .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем вызвана необходимость выделения бутадиена-ректификата из бутадиенсодержащих смесей?

2. Какие методы промышленности СК применяет для выделения бутадиена из фракции C_4 ?

3. На чем основано хемосорбционное выделение бутадиена из фракции углеводородов C_4 ?

4. На чем основан метод экстрактивной дистиляцией?

5. Какие экстрагенты применяются в промышленности СК?

6. Принцип азеотропной дистиляцией.

7. На каком принципе основан метод выделения цеолитами?

8. Какой метод выделения бутадиена из бутадиенсодержащих смесей наиболее рентабелен?

ГЛАВА 4

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОПРЕНА

4.1. СВОЙСТВА ИЗОПРЕНА И ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ



Изопрен, или 2-метил-1,3-бутадиен $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$, один из важнейших мономеров промышленности СК, используется для получения стереорегулярных изопреновых каучуков и термоэластопластов — см. гл. 10.

Изопрен является гомологом 1,3-бутадиена, у которого водород при втором углеродном атоме замещен метильной группой CH_3 . При обычных условиях — это легко воспламеняющаяся бесцветная жидкость с характерным запахом и токсическими свойствами. ПДК изопрена в рабочей зоне 40 мг/м^3 . Изопрен практически нерастворим в воде, но хорошо растворим в спирте, эфире и других органических растворителях. Показатели некоторых свойств изопрена приведены ниже:

Молекулярная масса	68,11
Плотность, г/см^3	0,681
Температура, $^\circ C$	
кипения	34,07
плавления	—146,7
вспышки	—48
самовоспламенения	400

Теплота, кДж/моль	
испарения	28,1
полимеризации	75,0
Концентрационные пределы воспламенения паров в смеси с воздухом, % (по объему)	1,7—11,5

Наличие сопряженной системы двойных связей в молекуле изопрена определяет ряд его свойств, общих с бутадиеном, в частности способность к полимеризации. Изопрен при хранении подвержен окислению и полимеризации. В контакте с кислородом воздуха он образует пероксиды. При длительном хранении и перед транспортировкой в изопрен вводят ингибитор (гидрохинон, трет-бутилпирокатехин и др.), а емкости (цистерны) продувают инертным газом.

Хотя уже давно известно, что изопрен является основным звеном для построения макромолекул натурального каучука, однако лишь в последние десятилетия научились синтезировать из изопрена каучук, по комплексу свойств близкий к натуральному. До организации промышленного производства стереорегулярного изопренового каучука изопрен использовался в промышленности СК в незначительных количествах. За последние годы в Советском Союзе были созданы крупные промышленные производства изопрена. Из большого числа способов получения изопрена до стадии промышленной реализации доведены следующие:

- 1) из изобутилена и формальдегида;
- 2) двухстадийное дегидрирование изопентана;
- 3) дегидрирование изоамиленов;
- 4) димеризация пропилена;
- 5) извлечение изопрена из фракции C_5 пироблиза жидких нефтепродуктов;

6) из ацетиленов и ацетона.

В отечественной промышленности применяются пока только 1, 2 и 5 методы.

Одним из решающих факторов при определении перспективности того или иного метода синтеза изопрена является наличие ресурсов и стоимость используемого сырья.

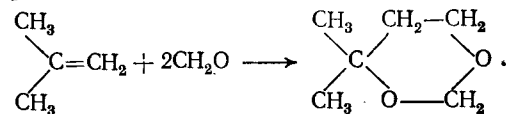
4.2. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОПРЕНА ИЗ ИЗОБУТИЛЕНА И ФОРМАЛЬДЕГИДА

Впервые в мире синтез изопрена из изобутилена и формальдегида в промышленном масштабе был осуществлен в СССР в 1964—1965 гг.

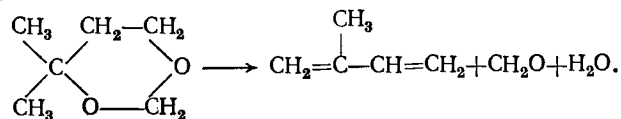
В 1917 г. голландский химик Принс исследовал реакции формальдегида с этиленовыми углеводородами и показал принципиальную возможность получения диеновых углеводородов из формальдегида и алкенов, однако ввиду низких выходов целевых продуктов этот метод нигде не нашел применения.

Советскими учеными был разработан достаточно эффективный процесс, пригодный для внедрения в промышленность. Процесс осуществляется в две стадии.

Первая стадия — конденсация изобутилена с формальдегидом в присутствии разбавленной серной кислоты (как катализатора) с образованием 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД):



Вторая стадия — гетерогенно-каталитическое разложение ДМД в присутствии фосфатного катализатора:

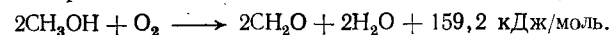


Наряду с основными реакциями на обеих стадиях процесса протекают также различные побочные реакции, в результате чего заметно уменьшается выход ДМД и изопрена. Поэтому проводятся исследовательские и опытные работы с целью снижения выходов побочных продуктов, их рационального использования и уменьшения себестоимости изопрена, получаемого из изобутилена и формальдегида.

4.2.1. Получение формальдегида и изобутилена

В промышленном масштабе формальдегид получают двумя способами: каталитическим окислением метилового спирта (метанола) кислородом воздуха при 600—750 °С и неполным окислением метана. Наибольшее распространение получил первый способ.

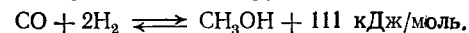
Реакция протекает с выделением теплоты по уравнению



В качестве катализатора обычно применяют серебро, нанесенное на пемзу («серебро на пемзе»). Помимо указанной основной реакции в процессе окисления метанола протекают побочные реакции, приводящие к получению небольших количеств метана, водорода, оксида и диоксида углерода, уксусной кислоты и др.

Выход формальдегида составляет не менее 80% от теоретического (по метанолу).

Метанол — сильный яд; прием внутрь 10 г метанола приводит к слепоте, а 30 г и более — к смерти. Его синтезируют из оксида углерода и водорода:



Формальдегид — горючий и взрывоопасный газ с раздражающим запахом.

Ниже приведены показатели основных свойств метанола и формальдегида:

Молекулярная масса	Метанол	Формальдегид
Плотность	32,04	40,0
жидкость, г/см ³	0,795	0,815
газ, г/л	—	1,04
Температура, °C		
кипения	64,7	19,5
вспышки	8	—54,5
самовоспламенения	464	430
Концентрационные пределы воспламенения паров в смеси с воздухом, % (по объему)	6,0—34,7	7,0—7,3
Предельно допустимая концентрация в рабочих зонах, мг/м ³	5,0	0,5

Обычно формальдегид получается и используется в виде 37%-ного раствора в воде (формалина). Товарный формалин содержит до 10% метанола, предотвращающего самопроизвольную полимеризацию формальдегида. Для производства ДМД в целях снижения выхода побочных продуктов формалин должен содержать не более 1% метанола и 0,01% муравьиной кислоты, получающейся в качестве побочного продукта при синтезе формальдегида.

Принципиальная схема получения формальдегида окислением метанола кислородом воздуха показана на рис. 4.1.

Метанол, разбавленный водой до 60—70%-ной концентрации, насосом 1 подается в трубное пространство испарителя 4, обогреваемого паром. Одновременно туда же воздуходувкой 3 нагнетается воздух, очищенный от пыли и других примесей в фильтре 2. Воздух насыщается парами нагретого метанола до содержания примерно 0,5 г СН₃ОН в 1 л паровоздушной смеси, что превышает верхний предел воспламенения смеси паров метанола и воздуха (34,7%). Очень важно поддерживать постоянство состава паровоздушной смеси, так как повышенное со-

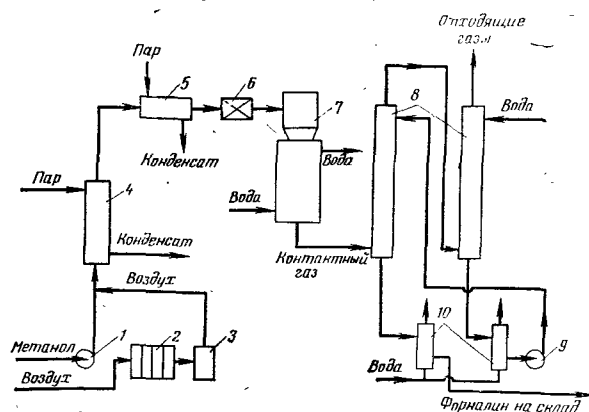
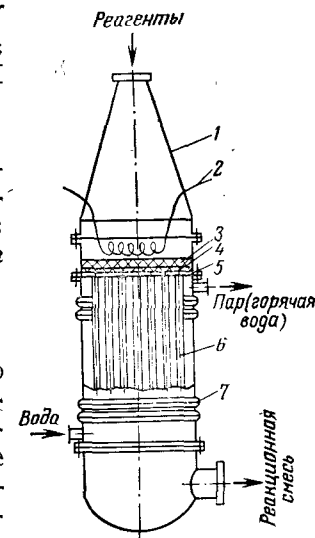


Рис. 4.1. Схема получения формальдегида окислением метанола кислородом воздуха: 1, 9 — насосы; 2 — фильтр; 3 — воздуходувка; 4 — испаритель; 5 — перегреватель; 6 — огнепреградитель; 7 — контактный аппарат; 8 — абсорберы формальдегида; 10 — холодильник.

Рис. 4.2. Контактный аппарат для синтеза формальдегида:

1 — конусная часть; 2 — пусковая электроспираль; 3 — слой катализатора; 4 — инертная насадка (пемза); 5 — сетка; 6 — холодильник; 7 — линзовый конденсатор.



держание метанола увеличивает выход побочных продуктов, а пониженное может привести к получению взрывоопасных смесей. Постоянство состава и подачи паровоздушной смеси регулируется автоматически.

Испарение метанола в токе воздуха производится при 68—80°C. Во избежание конденсации паров метанола из смеси последняя из испарителя 4 поступает в перегреватель 5, где нагревается до 100—120°C. Смесь паров через огнепреградитель 6 направляется на окисление в контактный аппарат 7, на решетке которого находится слой катализатора. Окисление метанола проводится при 600—750°C. Ввиду экзотермичности процесса теплоту, выделяющуюся при реакции, необходимо быстро отводить, поэтому полученный в результате окисления контактный газ поступает в холодильник, установленный непосредственно под сеткой с катализатором. При пуске установки для инициирования реакции используется электрозапал, устанавливаемый в слое катализатора.

Контактный газ охлаждается до 100—130°C. Охлаждение до более низкой температуры нежелательно, так как при этом возможна полимеризация формальдегида и забивка труб полимером. Поглощение формальдегида из контактного газа производится в двух последовательно работающих абсорберах 8, в которых газ и вода движутся противотоком. Вода подается во второй по ходу газа абсорбер 8. Полученный примерно 15%-ный раствор формальдегида охлаждается в холодильнике 10 и насосом 9 подается на окончательное поглощение формальдегида в верхнюю часть первого по ходу газа абсорбера 8. Из этого абсорбера товарный формалин, содержащий около 37% формальдегида и 10% метанола, после охлаждения во втором холодильнике 10 направляется на склад.

Содержащийся в товарном формалине метанол, необходимый для предотвращения полимеризации формальдегида, перед использованием формалина для синтеза ДМД отгоняют.

Неабсорбированные во втором абсорбере 8 газы, содержащие метан, водород и другие примеси, направляются на сжигание.

Основным аппаратом данного производства является контактный аппарат (рис. 4.2). Паровоздушная смесь поступает

сначала в конусную часть 1 для выравнивания скоростей газа по сечению аппарата, а затем проходит слой катализатора 3, расположенного на инертной насадке 4, которая уложена на сетке 5. Для иницирования реакции используется пусковая электроспираль (электрозапал) 2. Температура в слое катализатора 600—750 °С. Быстрое охлаждение контактного газа достигается в холодильнике 6, из нижней части которого контактный газ поступает на абсорбцию формальдегида водой. Для компенсации температурных удлинений корпус холодильника 6 снабжен линзовым компенсатором 7.

В настоящее время в производстве изопрена используется изобутилен, получаемый каталитическим дегидрированием изобутана (см. гл. 7).

О свойствах изобутилена см. в гл. 7.

Изобутан — горючий и взрывоопасный газ, обладающий следующими свойствами:

Молекулярная масса	58,12
Плотность, г/л	2,67
Температура, °С	
кипения	—11,73
вспышки	—82,8
самовоспламенения	462,2
Концентрационные пределы воспламенения в смеси с воздухом, % (по объему)	1,8—8,4
Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны, мг/м³	300

Изобутан для получения изобутилена марки А должен иметь следующий массовый состав, %:

Изобутан, не менее	97,0
Примеси, не более	
пропан	1,5
бутилены	0,5
бутан	2,0
Σ C ₅ и выше	Отсутствие
сернистые соединения (в пересчете на серу), кроме сероводорода	0,005
сероводород	Отсутствие
щелочь	»
вода	Отсутствие
	взвешенной влаги

Из контактного газа дегидрирования изобутана выделяется изобутан-изобутиленовая фракция с массовым содержанием изобутилена не менее 40% и *n*-бутиленов 3,5—4%.

При дальнейшей реакции *n*-бутиленов с формальдегидом получают изомерные диоксаны. Однако ввиду того, что скорость реакции изобутилена с формальдегидом примерно в 100 раз выше, чем с *n*-бутиленами, выход изомерных диоксанов составляет около 2% от выхода ДМД, что не усложняет вторую стадию процесса и не ухудшает качество получаемого на второй стадии изопрена.

В случае использования изобутилена, содержащегося во фракциях С₄, выделенных из газов пиролиза нефтепродуктов на этилен, из крекинг-газов, а также во фракциях С₄, получаемых при двухстадийном дегидрировании изопентана, в которых содержится значительное количество *n*-бутиленов, возможно образование побочных продуктов за счет расщепления изомерных диоксанов.

4.2.2. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана с применением серной кислоты

Синтез ДМД — первая стадия промышленного получения изопрена. ДМД получают конденсацией изобутилена с формальдегидом.

Основные свойства ДМД приведены ниже:

Молекулярная масса	116,12
Плотность, г/см³	0,965
Температура, °С	
кипения	132
вспышки	30
самовоспламенения	351
Предельно допустимая концентрация в рабочих зонах, мг/м³	10

Принципиальная технологическая схема получения ДМД из изобутилена и формальдегида приведена на рис. 4.3.

Свежий формалин, содержащий около 37% формальдегида и 10% метанола, поступает в колонну 1, где из него при нагревании удаляется метанол, направляемый на повторное использование для синтеза формальдегида. Синтез ДМД осуществляется в двух последовательно соединенных реакторах труб-

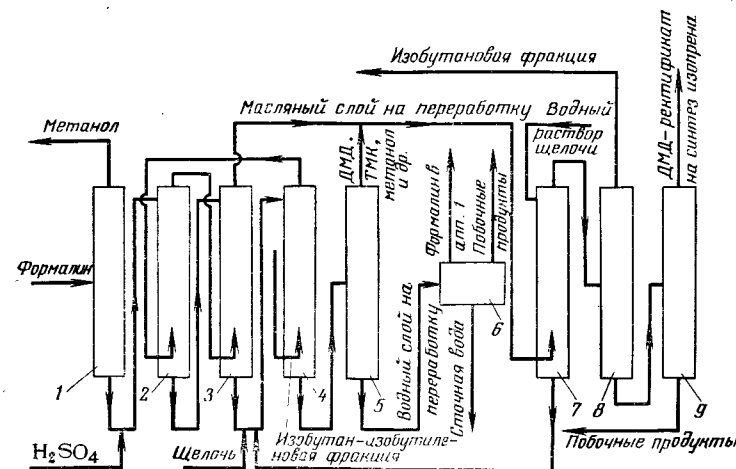


Рис. 4.3. Схема получения ДМД из изобутилена и формальдегида:

1 — колонна обезметаноливания формалина; 2, 3 — реакторы синтеза ДМД; 4 — экстракционная колонна; 5 — колонна отгонки легкокипящих органических соединений; 6 — узел переработки водного слоя; 7 — колонна нейтрализации и отмывки масляного слоя; 8 — колонна отгонки изобутановой фракции; 9 — колонна выделения ДМД-ректификата.

чатого типа 2 и 3. Формалин из колонны 1 вместе с возвратным формалином и серной кислотой поступает в верхнюю секцию реактора 2. Реакция конденсации осуществляется в жидкой фазе по принципу противотока в трубках реактора при температуре 80—100 °С и давлении 1,6—2,0 МПа.

В нижнюю секцию реактора 2 навстречу потоку формалина подается жидкая изобутан-изобутиленовая фракция, которая предварительно в экстракционной колонне 4 извлекает из водного слоя растворенные в нем ДМД и триметилкарбинол. Формальдегидная шихта из нижней секции реактора 2 поступает в верхнюю секцию реактора 3, где завершается реакция конденсации формальдегида с изобутиленом. Реакторы 2 и 3 охлаждаются водой, подаваемой в межтрубное пространство реактора. Выход ДМД составляет 80—83% на превращенный формальдегид и 66—68% на превращенный изобутилен. С учетом образования побочных продуктов использование формальдегида составляет 92—96%, а изобутилена 88—92%. Продукты реакции, растворимые в воде, переходят в водный слой, нерастворимые — в масляный слой.

Масляный слой, содержащий основную массу ДМД, побочные продукты и непрореагировавшие углеводороды C_4 , из верхней секции реактора 3 поступает вместе с погонном из колонны отгонки легколетучих органических соединений 5 на отмывку от формальдегида и нейтрализацию серной кислоты в нижнюю часть колонны 7, орошаемой водным раствором щелочи под давлением до 1,2 МПа. Отмытый масляный слой поступает в колонну 8 для отгонки изобутановой фракции, возвращаемой на установку дегидрирования. Кубовая жидкость из колонны 8 поступает в колонну 9, где в качестве погона отбирается ДМД-ректификат, содержащий не менее 98% ДМД. Ректификат используется для по-

лучения изопрена, а кубовая жидкость — высококипящие углеводороды (побочные продукты) — направляются на склад.

Водный слой из нижней секции реактора 3 вместе с промывной водой, полученной после отмывки масляного слоя в колонне 7, нейтрализуются щелочью и поступают в экстракционную колонну 4, где свежая изобутан-изобутиленовая фракция извлекает из водного слоя часть растворенных в нем органических соединений. К этому водному слою можно добавить и сточную воду из узла переработки водного слоя 6. Затем водный слой поступает в колонну 5, в которой производится отгонка растворенных в нем ДМД, триметилкарбинола, метанола и других соединений. Погон колонны 5 присоединяется к масляному слою из реактора 3. Из колонны 5 водный слой вместе с водным слоем из цеха разложения ДМД поступает на переработку в узел 6, где производится рекуперация формалина, возвращаемого на синтез ДМД в колонну 1, и выделение высококипящих продуктов. Сточная вода направляется на химическую водоочистку.

Узел 6 состоит из колонны упарки формалина, колонны концентрирования формальдегида и установки экстракции высококипящих побочных продуктов.

Основным аппаратом данного процесса является реактор для получения ДМД (рис. 4.4). Этот аппарат состоит из трех основных частей: нижней секции, трубчатого реактора и верхней секции. Реакция происходит в трубках реактора при температуре 80—100 °С и давлении 1,6—2,0 МПа. Охлаждение производится водой, подаваемой в межтрубное пространство реактора. Ввиду агрессивности реакционной среды весь аппарат выполнен из кислотоупорной стали, только кожух трубчатки выполнен из углеродистой стали Ст3.

4.2.3 Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана с применением щавелевой кислоты

Существенным недостатком процесса синтеза ДМД в присутствии серной кислоты является низкая селективность и наличие в водном слое первой стадии сульфата натрия, образующегося после нейтрализации катализатора — серной кислоты.

Наличие сульфата натрия в водном слое значительно усложняет его переработку, приводит к появлению химически загрязненных сточных вод, потере реагентов, снижению общей эффективности процесса.

В последние годы разработан технологический процесс синтеза ДМД с применением нового катализатора. Была выбрана наиболее прогрессивная технологическая схема — с рециклом упаренного водного слоя.

К катализатору усовершенствованного процесса синтеза ДМД с рециклом упаренного водного слоя предъявляются следующие требования:

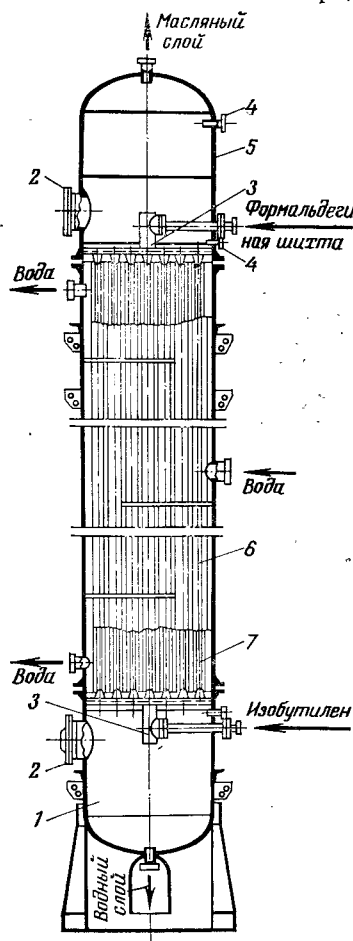


Рис. 4.4. Реактор для получения ДМД:

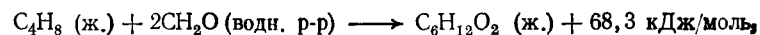
1 — нижняя отстойная секция; 2 — люки; 3 — распределительные устройства; 4 — штуцеры для регулятора границы раздела фаз; 5 — верхняя секция; 6 — трубчатый реактор; 7 — диспергирующее устройство.

- 1) высокая каталитическая активность;
- 2) низкие осмоляющие свойства по отношению к органическим продуктам;
- 3) отсутствие коррозионного воздействия на аппаратуру;
- 4) низкая летучесть при упарке водного слоя;
- 5) низкая растворимость в масляном слое.

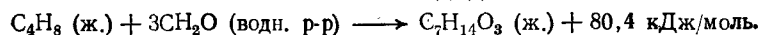
Совокупности перечисленных требований в наибольшей степени удовлетворяет щавелевая кислота. В настоящее время процесс получения ДМД с рециклом упаренного водного слоя с использованием щавелевой кислоты в качестве катализатора внедрен в промышленном масштабе (после реконструкции установки). Это позволило автоматизировать процесс получения ДМД, уменьшить коррозию аппаратуры и дало ряд других преимуществ.

Механизм процесса. Использование в качестве катализатора конденсации формальдегида и изобутилена щавелевой кислоты вместо серной и введение в технологию рецикла водного слоя мало отражается на химической стороне процесса.

С рециклом водного слоя в реактор поступают растворенные в воде высококипящие вещества. В процессе синтеза ДМД эти продукты могут вступать в конденсацию с формальдегидом, превращаясь в сравнительно малорастворимые в воде соединения, которые экстрагируются масляным слоем и удаляются из системы. В результате рециркуляции устанавливается равновесие между образованием и выводом высококипящих побочных продуктов с масляным слоем, что приводит к постоянству содержания и состава высококипящих побочных продуктов в обоих слоях гетерофазного процесса синтеза ДМД. Реакции экзотермические, тепловой эффект основных из них представлен ниже:



ДМД



диоксано́вый спирт

Использование щавелевой кислоты вместо серной не меняет кинетическую схему. Для сохранения тех же скоростей реакции необходимо создать концентрацию щавелевой кислоты в реакционной смеси в 2—3 раза выше, чем серной. Каталитическая активность щавелевой кислоты остается постоянной в процессе многократного использования. Для восполнения потерь катализатора вследствие частичного вывода из системы с масляным слоем и термического распада производится подпитка в небольших количествах водного слоя.

Катализатор процесса. Щавелевая кислота относится к сильным кислотам. Свойства ее приведены в табл. 4.1.

До температуры 100 °С щавелевая кислота устойчива, при более высоких температурах она разлагается на муравьиную

Таблица 4.1. Физико-химические свойства щавелевой кислоты

Показатели	Дигидрат щавелевой кислоты	Безводная щавелевая кислота
Молекулярная масса	126,07	90,04
Температура плавления, °С	101,5	187 (с разл.)
Плотность, г/см ³	1,650 (20 °С)	—
Растворимость, г/100 г Н ₂ О		
при 0 °С	—	3,5
« 20 °С	—	9,5
« 40 °С	—	21,5
« 60 °С	—	44,3
« 80 °С	—	84,7
Константы ионизации в воде при 25 °С		
K _I	5,36 · 10 ⁻²	—
K _{II}	5,42 · 10 ⁻⁵	—

кислоту и диоксид углерода; выше же 160 °С разлагается уже муравьиная кислота — на оксид углерода и воду.

4.2.4. Расщепление 4,4-диметил-1,3-диоксана

На второй стадии синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида происходит каталитическое расщепление ДМД на гетерогенном фосфатном катализаторе КДВ-15. В отличие от первой стадии, эта реакция эндотермическая, на нее расходуется 146 кДж/моль. Процесс проводится в адиабатических секционированных реакторах при температуре 370—400 °С и небольшом давлении. Подвод теплоты осуществляется перегретым водяным паром с температурой около 700 °С, подача которого регулируется в соответствии с расходом теплоты в каждой полке.

При разбавлении водяным паром и скорости подачи ДМД 0,7 ч⁻¹ выход изопрена составляет около 45% на пропущенный и до 50% на разложенный ДМД. При этом общая конверсия ДМД составляет 90—95%. Распределение катализатора по полкам выбирается таким образом, чтобы обеспечить примерно равную степень конверсии ДМД на каждой полке.

Молярный баланс расщепления ДМД на промышленном катализаторе КДВ-15 при 370—390 °С (в %) приведен ниже:

Н ₂ , углеводороды C ₁ —C ₃	0,1
Изобутилен	10,0
Амилены	0,2
Изопрен	82,5
Пиперилен	0,5
Гексадиены	2,0
Метилдигидропиран	1,6
Изоамиленовые спирты	1,6
Олигомеры изопрена («зеленое масло»)	0,5
Кокс	1,0

100,0

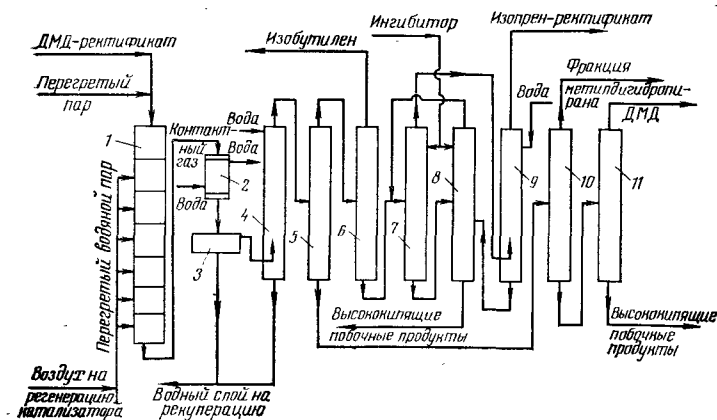


Рис. 4.5. Схема получения изопрена расщеплением ДМД:

1 — реактор расщепления ДМД в изопрен; 2 — конденсатор; 3 — отстойник; 4, 9 — отмывные колонны; 5 — колонна отгонки изопрена-сырца; 6 — колонна отгонки возвратного изобутилена; 7, 8 — колонны отгонки изопрена-ректификата; 10 — колонна отгонки фракции метилдигидропирана; 11 — колонна отгонки возвратного ДМД.

Продолжительность контактирования при каталитическом расщеплении ДМД составляет 3 ч, причем до 1% ДМД (по массе) превращается в кокс. После контактирования реактор переключается на регенерацию, которая продолжается также около 3 ч. Регенерация катализатора производится паровоздушной смесью при 400 °С.

Принципиальная схема получения изопрена расщеплением ДМД приведена на рис. 4.5.

Пары ДМД-ректификата вместе с перегретым до 700 °С водяным паром поступают на верхнюю полку шестиполочного реактора 1. На всех полках находится катализатор. Подача перегретого водяного пара на 2—6 полки реактора регулируется. Контактный газ из нижней части реактора 1, содержащий изопрен, непрореагировавший ДМД с примесью изобутилена и формальдегида, а также побочные продукты реакции (метилдигидропиран и высококипящие продукты), поступает в каскад конденсаторов 2, охлаждаемых водой или рассолом (на рис. 4.5 показан один конденсатор). Затем конденсат поступает в отстойник 3 и разделяется на два слоя: верхний — органический (масляный) и нижний — водный. Масляный слой поступает в нижнюю часть отмывной колонны 4, в верхнюю часть которой поступает вода или конденсат водяного пара. После отмывки от формальдегида в колонне 4 масляный слой поступает в колонну 5 для отгонки изопрена-сырца. Изопрен-сырец подается затем на отгонку изобутилена в колонну 6, а кубовая жидкость колонны 5 поступает в колонну 10 для отделения фракции, содержащей метилдигидропиран. Кубовая жидкость колонны 10 разделяется в колонне 11 на возвратный ДМД и высококипящие побочные продукты.

Изопрен-сырец из колонны 6 после отделения изобутилена поступает на ректификацию в колонны 7 и 8. Из колонны 7 в качестве погона отбирается изопрен-ректификат, который поступает на отмывку водой в колонну 9, а затем на осушку азеотропной дистилляцией. Из колонны 8 в качестве кубовой жидкости отбираются высококипящие продукты, направляемые на склад.

Промывные воды из колонны 4 вместе с водным слоем из сепаратора 3 и водным слоем, получающимся при синтезе ДМД, подаются на рекуперацию формальдегида, выделение «легких фракций» и высококипящих продуктов.

Для предотвращения термической полимеризации изопрена в колонны 7 и 8 вводят раствор ингибитора.

О требованиях к качеству получаемого изопрена см. п. 4.7.

При отправке потребителям или при длительном хранении в изопрен вводят примерно 0,01% ингибитора полимеризации (трет-бутилпирокатехина или древесносмоляного антиполимеризатора).

Основным достоинством метода получения изопрена из изобутилена и формальдегида является получение изопрена, пригодного для стереорегулярной полимеризации без дорогостоящей очистки.

Главным недостатком данного метода является большое число побочных продуктов, многие из которых пока не находят применения. В настоящее время количество побочных продуктов составляет 0,3 т на 1 т изопрена, причем большая их часть получается на первой стадии процесса. Метод можно усовершенствовать, уменьшая выход побочных продуктов или перерабатывая их с целью реализации. Таким образом снизится себестоимость ДМД и изопрена.

4.3. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОПРЕНА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ИЗОПЕНТАНА И ИЗОАМИЛЕНОВ

Метод дегидрирования изопентана (метилбутана) представляет большой интерес, поскольку в СССР имеются довольно большие ресурсы пентана.

Процесс дегидрирования может быть осуществлен по одной или двухстадийной схеме.

4.3.1. Двухстадийное дегидрирование изопентана

Сырье для данного процесса получают либо в виде пентановой фракции, выделяемой из прямогонного бензина, либо в виде изопентановой фракции, поступающей с ЦГФУ, либо же в виде изопентан-изоамиленовой фракции бензина каталитического крекинга.

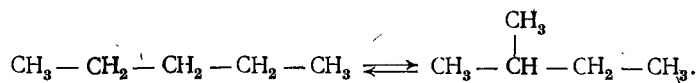
Процесс получения изопрена двухстадийным дегидрированием изопентана включает следующие основные операции:

- Подготовка и очистка сырья. Изопентан может быть получен изомеризацией пентана.

Пентан C_5H_{12} — бесцветная легко воспламеняющаяся жидкость. Изопентан — легко воспламеняющаяся жидкость. Некоторые свойства пентана и изопентана приведены ниже:

	Пентан	Изопентан
Молекулярная масса	72,15	72,15
Плотность, г/см ³	0,626	0,619
Температура, °С		
кипения	36,1	28
вспышки	—40	—52
самовоспламенения	—	360
Концентрационные пределы воспламе- нения паров в смеси с воздухом, % (по объему)	1,4—7,8	1,3—7,6
Предельно допустимая концентрация в рабочих зонах, мг/м ³	—	300

Изомеризация пентана в изопентан может быть представлена уравнением



Процесс проводится в вертикальном цилиндрическом реакторе с неподвижным слоем гранулированного катализатора (платина на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в паровой фазе, в присутствии водорода, циркулирующего в системе (600—1200 объемов на один объем жидкой фракции пентана).

Основные показатели процесса изомеризации приведены ниже:

Температура, °С	350—450
Давление, МПа	2—4
Объемная скорость подачи жидкого сырья, ч ⁻¹	1,0
Отношение водород : пентац, моль/моль	3:1
Массовая конверсия пентана за 1 проход, %	50—60
Массовый выход изопентана на прореагировавший пентан, %	90—96

Принципиальная схема процесса изомеризации пентана в изопентан приведена на рис. 4.6.

Жидкая фракция пентана поступает в колонну 1 для отделения от тяжелых углеводородов, которые в виде кубовой жидкости после холодильника 4 насосом 5 откачиваются на склад. Погон колонны 1 — жидкий пентан — поступает в дефлегматор

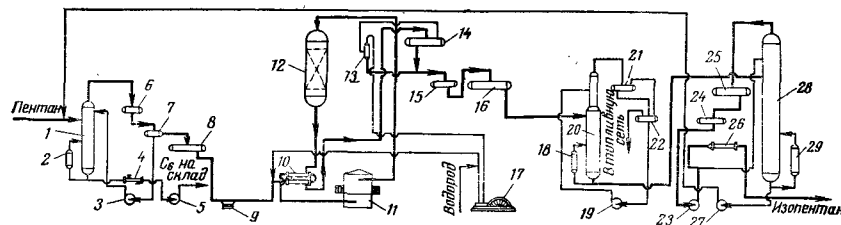


Рис. 4.6. Схема изомеризации пентаиа в изопентаи:

1, 20, 28 — ректификационные колонны; 2, 18, 29 — кипятильники; 3, 5, 19, 23, 27 — насосы; 4, 26 — холодильники; 6, 21 — дефлегматоры; 7, 8, 15, 22, 24 — сборники; 9 — насос высокого давления; 10 — теплообменник; 11 — трубчатая печь; 12 — реактор изомеризации; 13 — сепаратор; 14, 25 — конденсаторы; 16 — емкость; 17 — компрессор.

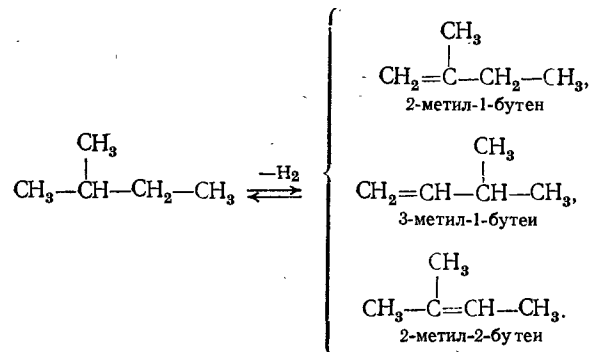
6 и сливается в сборник 7. Часть пентана из сборника 7 подается насосом 3 в виде флегмы на колонну 1, а часть поступает в сборник 8. Жидкий пентан из сборника 8 подается насосом высокого давления 9 через теплообменник 10 и трубчатую печь 11 в реактор 12. Перед теплообменником 10 пентан смешивается с циркулирующим газом, содержащим около 85% водорода. В теплообменнике пентан испаряется, его пары в печи 11 нагреваются до 450°C. Часть пентана (50—60%), проходя сверху вниз через слой катализатора в реакторе 12, превращается в изопентан.

Реакционный газ из нижней части реактора 12 охлаждается в теплообменнике 10 и конденсаторе 14 до 40°С, после чего конденсат разделяется в сепараторе на две фазы: жидкость и несконденсированный газ. Газ возвращается на смешение с исходной пентановой фракцией, а жидкость, состоящая из изопентана и *n*-пентана, поступает в емкость 16. За счет снижения давления в емкости до 1,5—1,6 МПа происходит дополнительная отдувка газа, а жидкость подвергается двухступенчатой ректификации в колоннах 20 и 28. В колонне 20 смесь стабилизируется за счет отгонки легких углеводородов C₃ и C₄, направляемых в топливную сеть завода. Кубовая жидкость колонны 20 поступает в колонну 28 и разделяется на изопентан (верхний продукт) и возвращаемый в цикл (на изомеризацию) пентан (кубовая жидкость). Изопентан с массовым содержанием основного продукта 95% через конденсатор 25 поступает в сборник 24, откуда насосом 23 частично подается на колонну 28 в виде флегмы и частично через холодильник 26 на склад. *n*-Пентан из куба колонны 28 насосом 27 возвращается на изомеризацию.

Основным аппаратом в данном процессе является реактор изомеризации. Это вертикальный цилиндрический аппарат диаметром 2,8 м и высотой около 5,0 м. В его нижней части имеются решетки для катализатора.

Каталитическое дегидрирование изопентана в изоамилены. При дегидрировании изопентана протекают различные реакции.

Целевой реакцией является превращение изопентана в смесь трех изоамиленов (метилбутенов):



Температуры кипения (°C) изомеров изоамилена приведены ниже:

2-Метил-1-бутен	31,0
3-Метил-1-бутен	20,0
2-Метил-2-бутен	38,48

Около 65% общего выхода изомеров составляет 3-метил-1-бутен.

При дегидрировании изопентана кроме основной реакции протекают побочные реакции с образованием легких углеводородов (C_1-C_4), тяжелых углеводородов (C_6 и выше), оксида и диоксида углерода и кокса, а также реакции изомеризации. В связи с этим фракция C_5 , получаемая из контактного газа, является сложной смесью углеводородов: трех изоамиленов, изопентана, пентана, амиленов, *цис*- и *транс*-пиперилена, изопрена, циклопентадиена и др. Поэтому выделение из такой фракции чистых изоамиленов весьма сложно. Для разделения изопентан-изоамиленовых смесей применяется экстрактивная дистилляция, аналогичная процессу, описанному для бутадиена (см. гл. 3).

Поскольку реакция дегидрирования обратима, то степень превращения изопентана в изоамилены зависит от температуры реакции.

Ниже приведены условия дегидрирования изопентана в изоамилены:

Температура верха кипящего слоя катализатора, °C	540—610
Абсолютное давление над кипящим слоем, МПа	0,13—0,165
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	100—300
Плотность кипящего слоя в реакторе и регенераторе, кг/м ³	750
Массовый выход суммы изоамиленов и изопрена, %	
на пропущенную фракцию изопентана	28—33
на разложенную фракцию изопентана	66—73
Температура регенерации катализатора, °C	610—650

Изучение различных катализаторов и вариантов аппаратного оформления процесса дегидрирования изопентана в изоамилены привело к заключению, что наиболее выгодным является дегидрирование изопентана в кипящем слое алюмохромового пылевидного катализатора ИМ-2201. В связи с этим принципиальная схема дегидрирования изопентана практически не отличается от схемы дегидрирования бутана в *n*-бутилены (см. рис. 2.6 и 2.9). Реактор и регенератор показаны на рис. 2.7 и 2.8.

Ниже приводятся массовый состав (в %) поступающей на дегидрирование изопентановой фракции:

Изопентан, не менее	95
Пентан, не более	3,0
Углеводороды C_2-C_3 , не более	2,0
Углеводороды C_6 и выше, не более	0,3

Примерный массовый состав (в %) контактного газа дегидрирования изопентана на современных катализаторах:

Водород	1,4	Изоамилены	25—27
Метан	1,8	Изопрен	1,3—2,0
Углеводороды $\text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_6$	3,0	Пентан	1,5
Углеводороды C_4	5,4	Амилены и пиперилен	3,0
Изопентан	50—53	Оксид и диоксид углерода	1,0

Выделение изопентан-изомиленовой фракции. Контактный газ, полученный после дегидрирования изопентана и охлажденный при давлении 0,12 МПа в скруббере (поз. 9 на рис. 2.9) до 45°C, поступает в компрессор, где при избыточном давлении 0,4 МПа и температуре 35°C сжимается и направляется на абсорбцию. Абсорбер орошается тяжелой углеводородной фракцией (C_6 и выше). Неабсорбированный газ (*абгаз*), состоящий из метана и водорода, отводится в топливную сеть завода. Насыщенный фракцией C_5 абсорбент поступает на десорбционную колонну для выделения фракции C_5 в виде погона. Фракция C_5 при избыточном давлении 0,3 МПа и температуре 40—50°C подвергается ректификации на трех колоннах. Погоном последней из них является очищенная фракция C_5 , кубовым остатком — фракция тяжелых углеводородов (C_6 и выше), направляемая на склад.

Разделение изопентан-изоамиленовой фракции. Разделение изопентан-изоамиленовой фракции производится методом экстрактивной дистилляции с безводным ДМФА. Принципиальная схема этого процесса приведена на рис. 4.7.

Изопентан-изоамиленовая фракция, выделенная из контактного газа после дегидрирования изопентана, а также возвратная изоамиленовая фракция с установки разделения изоамилен-изопреновой фракции через теплообменники 1, обогреваемые горячим ДМФА из кубовой части десорбера 5, поступают на экстрактивную дистилляцию с безводным ДМФА (содержание воды не более 0,5%).

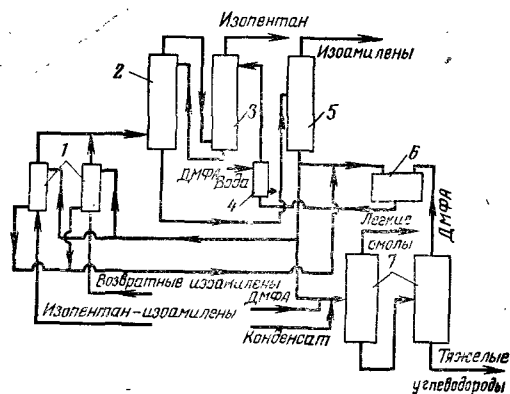


Рис. 4.7. Схема разделения изопентан-изоамиленовой фракции с безводным ДМФА:

1 — теплообменник; 2, 3 — колонны экстрактивной дистилляции; 4 — холодильник для ДМФА; 5 — десорбционная колонна; 6 — емкость для ДМФА; 7 — колонна регенерации ДМФА.

Возвратные (рецикловые) изоамилены направляются на экстрактивную дистилляцию для вывода изопентана со второй стадии дегидрирования

во избежание его накопления в системе. Экстрактивная дистилляция проводится в колоннах 2 и 3. Из верхней части колонны 3 отбирается возвратная изопентановая фракция, содержащая не более 5% примесей изоамиленов, *n*-пентана и амиленов, которая после азеотропной осушки (на рис. 4.7 не показана) поступает на повторное дегидрирование. Из нижней части колонны 3 ДМФА, частично насыщенный изоамиленами, направляется в колонну 2, где происходит его окончательное насыщение изоамиленами. Из нижней части колонны 2 ДМФА с массовым содержанием углеводородов C_5 около 6% поступает на десорбционную колонну 5, в которой из ДМФА отгоняются изоамилены, содержащие до 5% изопентана. Погон из колонны 5 после конденсации и охлаждения поступает на склад и на вторую стадию дегидрирования. Снизу колонны 5 отходит горячий ДМФА, освобожденный от изоамиленов. Он направляется для обогрева теплообменников 1 и через емкость 6 в холодильник 4, после которого поступает в верхнюю часть колонны 3 на поглощение изоамиленов.

В связи с тем, что циркулирующий в системе ДМФА постепенно загрязняется полимерами и смолами, производят его регенерацию в двух последовательных колоннах 7. С верха первой колонны отбираются легкие углеводороды, с верха второй колонны, работающей под вакуумом, отбирается ДМФА, поступающий в емкость 6, а снизу — тяжелые углеводороды.

Обогрев колонн 7 производится паровым конденсатом. Подпитка системы товарным ДМФА осуществляется путем подачи его со склада на установку регенерации, так как он может содержать нежелательные примеси.

Дегидрирование изоамиленов в изопрен. Полученные при дегидрировании изопентана изоамилены на второй стадии дегидрирования образуют изопрен:

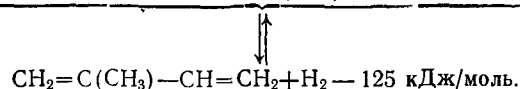
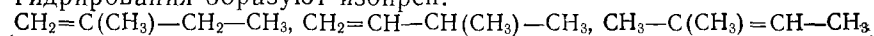


Таблица 4.2. Параметры процесса дегидрирования изоамиленов в изопрен при использовании различных катализаторов

Показатели	К-16У	ИМ-2204
Температура, °С		
дегидрирования	580—640	580—620
регенерации, не более	700	700
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	600	600—700
Разбавление водяным паром, моль : моль	1:17	1:20
Продолжительность		
дегидрирования	4—12 ч	5—15 мин
регенерации	1 ч	5—15 мин
Массовый выход изопрена, %		
на пропущенное сырье	16—20	34
на разложенное сырье	74—80	85
Срок службы катализатора, ч	—	8000

Тепловой эффект данной эндотермической реакции зависит в основном от структуры исходного изомера и частично от температуры дегидрирования.

Процесс дегидрирования изоамиленов в изопрен по технологическому оформлению и применяемым катализаторам не имеет существенных отличий от процесса дегидрирования *n*-бутиленов в бутadiен. Для получения удовлетворительных выходов изопрена процесс осуществляется в присутствии катализаторов при низком парциальном давлении изоамиленов и высокой температуре. Для снижения парциального давления изоамиленов процесс проводят при разбавлении большим количеством водяного пара, который одновременно является теплоносителем и уменьшает образование кокса на катализаторе. Катализатор подвергается периодической регенерации паровоздушной смесью для выжигания кокса и восстановления начальной активности.

Параметры процесса охарактеризованы в табл. 4.2.

Ввиду значительного отложения кокса при дегидрировании, а также для повышения эффективности процесса при использовании катализатора ИМ-2204 цикл контактирования сокращен до 15 мин. Полный цикл работы реактора длится 30 мин, в том числе:

Контактирование	15	Регенерация	11
Продувка (первая)	2	Продувка (вторая)	2

Принципиальные схемы дегидрирования изоамиленов в изопрен на катализаторах К-16У и ИМ-2204 аналогичны схемам дегидрирования *n*-бутиленов в бутadiен на этих катализаторах, показанным на рис. 2.11 и 2.12.

Для дегидрирования изоамиленов в изопрен применяются реакторы высотой до 2,2 м с неподвижным слоем катализатора, аналогичные применяемым для дегидрирования *n*-бутиленов в бутadiен (см. рис. 2.13 и 2.14).

При работе на катализаторе ИМ-2204 агрегат дегидрирования состоит из одной двухпоточной печи, двух реакторов и двух котлов-утилизаторов. Перегретые в печи до 530 °С пары изоамиленов перед поступлением в один из реакторов смешиваются с перегретым в той же печи до 780 °С водяным паром и проходят через слой катализатора сверху вниз. Контактный газ из реактора поступает в котел-утилизатор, где за счет его охлаждения в межтрубном пространстве из конденсата получается водяной пар, используемый на производстве.

После 15-минутного контактирования следует регенерация катализатора. Для этого подача сырья в реактор прекращается и реактор продувается паром в линию регенерации для удаления из системы углеводородов. После продувки паром в реактор подается для регенерации смесь воздуха с перегретым паром. Объемная скорость подачи воздуха на регенерацию 120 ч⁻¹. По окончании регенерации реактор продувается от воздуха паром в линию регенерации, после чего снова начинается цикл дегидрирования.

Разделение изоамилен-изопреновой фракции. Получаемая при дегидрировании изоамиленов изоамилен-изопреновая фракция содержит помимо изоамиленов и изопрена также изопентан, пентан, *n*-амилены, пиперилен, циклопентадиен, углеводороды фракций C₂—C₃, C₆ и выше, ацетиленовые. В связи с близостью температур кипения этих углеводородов разделение этой фракции обычной ректификацией невозможно. Поэтому для выделения изопрена и возвратной изоамиленовой фракции, а также для вывода примесей, отрицательно влияющих на полимеризацию изопрена и качество стереорегулярного изопренового каучука, применяется двухступенчатая экстрактивная дистилляция с ДМФА в сочетании с последующей ректификацией получаемого изопрена-сырца. Применение двухступенчатой экстрактивной дистилляции исключает дополнительную очистку изопрена-сырца от циклопентадиена и ацетиленовых соединений, так как они удаляются из изопрена в процессе дистилляции.

Преимущества и недостатки метода. При получении изопрена из изопентана методом двухстадийного дегидрирования расход изопентана на 1 т изопрена-ректификата составляет около 2,0—2,4 т.

Главным достоинством метода получения изопрена двухстадийным дегидрированием изопентана является использование дешевого, доступного сырья. Недостатки данного метода: многостадийность, большой расход сырья и энергосредств, сложность очистки изопрена-сырца от нежелательных примесей (циклопентадиена, карбонильных и ацетиленовых соединений

и др.). Кроме того, образующийся в качестве побочного продукта пиперилен (около 10% от количества изопрена) не нашел до настоящего времени рационального использования.

4.3.2. Одностадийное дегидрирование изопентана

Процесс одностадийного дегидрирования имеет ряд преимуществ по сравнению с двухстадийным (прежде всего, более простую технологическую схему вследствие исключения стадии разделения изопентан-изоамиленовых смесей). Однако он уступает двухстадийному по выходу целевого продукта. Процесс разработан в опытно-промышленном масштабе. Дегидрирование осуществляется в стационарном слое алюмохромового катализатора с периодической регенерацией его нагретым воздухом. Процесс является адиабатическим. Теплота, необходимая для эндотермической реакции, сообщается реакционной массе катализатором и теплоносителем, которые нагреваются при окислительной регенерации за счет сжигания отложившегося на них при дегидрировании кокса.

Принципиальная схема процесса одностадийного дегидрирования изопентана под вакуумом аналогична схеме одностадийного дегидрирования бутана в бутadiен (см. рис. 2.16).

Дегидрирование изопентана проводится при 535—625 °С, остаточном давлении 21,3—28,0 кПа, объемной скорости подачи сырья 1,3—1,5 ч⁻¹. Таблетированный алюмохромовый катализатор смешивается с таблетками теплоносителя, обладающего высокой теплоемкостью. На контактирование подается смесь перегретых паров изопентана и возвратной изопентан-изоамиленовой фракции.

Контактный газ после охлаждения маслом сжимается и поступает на разделение. Установка разделения состоит из абсорбера, десорбера, дебутанизатора и узла ректификации. При ректификации получают изопрен-ректификат, содержащий 99,0—99,5% изопрена, пипериленовую фракцию и возвратную изопентан-изоамиленовую фракцию. Из 1 т прореагировавшего изопентана получают 497 кг изопрена, 73 кг пиперилена, 141 кг фракции C₄, 41 кг водорода. Остальной изопентан превращается в метан и углеводороды C₂ и C₃.

При подаче на дегидрирование смеси, содержащей 25% бутана и 75% изопентана, массовый выход изопрена повышается с 52% до 60%. Одностадийное дегидрирование изопентана пока еще находится в стадии проектной проработки.

4.3.3. Дегидрирование изоамиленов, выделенных из фракции C₅ переработки нефти

При крекинге и пиролизе нефтепродуктов получают углеводороды фракции C₅, выход и состав которой зависят от типа исходного сырья и условий процесса. В качестве сырья в США

и Голландии используется фракция C_5 с установок каталитического крекинга. Изоамилены (их массовое содержание в этой фракции около 15%) извлекаются 65%-ной серной кислотой при температуре 0—10 °C и перемешивании. Образовавшаяся изоамилсерная кислота разбавляется гептаном или бензиновой фракцией, кипящей в пределах 80—120 °C. При последующем нагревании до 40 °C и перемешивании изоамилсерная кислота разлагается с выделением изоамиленов, переходящих в растворитель. Гептан с растворенными изоамиленами поступает на ректификацию, при которой выделяется до 99,0% высококонцентрированных изоамиленов.

Дегидрирование выделенных из фракции C_5 изоамиленов в изопрен осуществляется аналогично дегидрированию изоамиленов, получаемых при дегидрировании изопентана. При этом протекают такие побочные реакции, как изомеризация изоамиленов в *n*-амилены и дегидрирование образовавшихся *n*-амиленов.

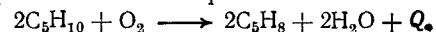
Катализаторы, технологическое оформление и аппаратура процесса такие же, как при дегидрировании *n*-бутиленов в бутadiен. Принципиальная схема дегидрирования приведена на рис. 2.11, а дегидрирования на катализаторе ИМ-2204 — на рис. 2.12. Перегретые пары изоамиленов (прямых и возвратных) с температурой около 530 °C смешиваются в молярном соотношении 1:20 с перегретым до 750—780 °C водяным паром и поочередно подаются в один из реакторов на дегидрирование. После контактирования следует продувка реактора паром, затем регенерация катализатора паровоздушной смесью, после чего снова продувка паром и новый цикл контактирования. Полная продолжительность цикла 30 мин. Массовый выход изопрена составляет 33—38% при селективности 82—87%.

4.3.4. Окислительное дегидрирование изопентана и изоамиленов

Окислительному дегидрированию изопентана уделяется в последнее время такое же большое внимание, как и окислительному дегидрированию бутана. Много работ посвящено дегидрированию в присутствии иода, при котором достигаются хорошие выходы. Следует, однако, заметить, что схема этого процесса осложняется, так как фракция C_5 , выделяемая из контактного газа, содержит иодорганические продукты, некоторые из них образуют азеотропные смеси с углеводородами C_5 . Необходимо также учитывать дефицитность иода и потери его в процессе иодного дегидрирования.

Для проведения окислительного дегидрирования изопентана без применения галогенов предложены катализаторы из смеси молибдата свинца и вольфрамата алюминия и (или) кобальта.

Окислительное дегидрирование изоамиленов в отличие от обычного дегидрирования является экзотермической реакцией, протекающей практически необратимо:



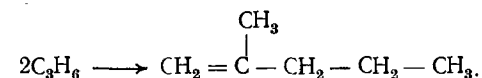
Процесс окислительного дегидрирования изоамиленов с участием кислорода можно проводить при 350—500 °C в присутствии инертного разбавителя: водяного пара, азота и т. п. При этом отпадает необходимость в периодической регенерации катализатора. Состав катализаторов не отличается от используемых при окислительном дегидрировании *n*-бутиленов.

Наилучшие результаты при окислительном дегидрировании изоамиленов в присутствии сурьмяно-урановых катализаторов: селективность до 90% при конверсии 70%.

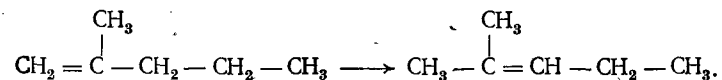
4.4. СИНТЕЗ ИЗОПРЕНА ИЗ ПРОПИЛЕНА

Синтез изопрена из пропилена в промышленном масштабе впервые был осуществлен в США в 1962 г. Процесс состоит из трех стадий.

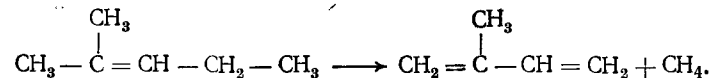
На первой стадии пропилен димеризуется с образованием 2-метил-1-пентена:



На второй стадии происходит изомеризация 2-метил-1-пентена в 2-метил-2-пентен:



На третьей стадии происходит деметанизация 2-метил-2-пентена и выделение изопрена:



Димеризация пропилена в промышленности проводится с применением алюминийорганических катализаторов (например, на основе трипропилалюминия), что позволяет получить требуемый димер селективно с выходом до 45%. Температура реакции 150—200 °C, давление около 20 МПа.

Димеризация пропилена — экзотермический процесс, теплота отводится хладагентом.

В качестве сырья используется пропан-пропиленовая фракция с массовым содержанием пропилена 60—80%. Фракцию подвергают сушке и очистке от ацетиленовых и сернистых соединений, а также от других соединений с активным водородом. Подготовленную фракцию смешивают с циркулирующим трипропилалюминием, компримируют и направляют на димеризацию в двухступенчатую систему трубчатых реакторов. Конверсия пропилена составляет 70—85%, выход димера 97%, причем образуется некоторое количество тримера пропилена.

Изомеризация 2-метил-1-пентена в 2-метил-2-пентен осуществляется в присутствии комплексных катализаторов или ката-

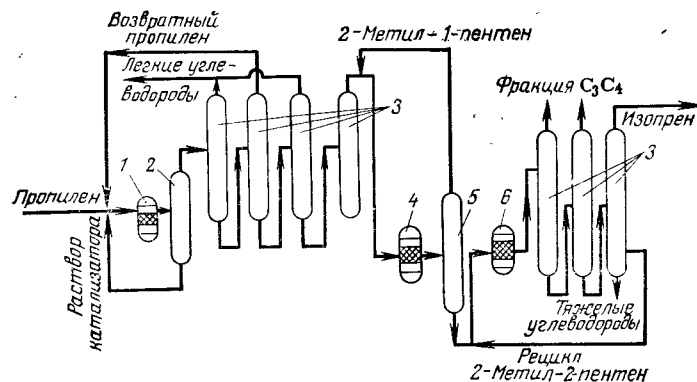


Рис. 4.8. Схема получения изопрена из пропилена:

1 — реактор димеризации пропилена; 2 — колонна однократного испарения; 3 — ректификационные колонны; 4 — реактор изомеризации; 5 — колонна разделения 2-метил-1-пентена и 2-метил-2-пентена; 6 — пиролизная печь.

лизаторов кислотного типа при температуре 150—200 °С. Выход 2-метил-2-пентена составляет 99% при высокой конверсии. Катализатор периодически подвергается окислительной регенерации. Из полученной термодинамически равновесной реакционной смеси ректификацией выделяют 2-метил-1-пентен, возвращаемый на изомеризацию, и 2-метил-2-пентен, направляемый на деметанизацию.

Третья стадия процесса — крекинг, или деметанизация, 2-метил-2-пентена в изопрен — менее эффективна, чем первая и вторая стадии, но наиболее важная и сложная. В качестве катализаторов могут применяться соединения серы — сульфиды или тиоспирты. Из реакционных газов отгоняют леголетучие, метан, диоксид углерода и ректификацией очищают полученный изопрен. Принципиальная схема получения изопрена из пропилена приведена на рис. 4.8.

Пропан-пропиленовую фракцию смешивают с возвратным пропиленом и раствором катализатора, компримируют, нагревают и подают в реактор димеризации 1. Реакционные газы из реактора 1 поступают в колонну однократного испарения 2, в которой происходит отделение катализатора и тяжелых углеводородов, возвращаемых на димеризацию, от 2-метил-1-пентена, пропана и непрореагировавшего пропилена. Верхний продукт колонны 2 поступает на ректификационную установку из нескольких колонн 3, где отгоняются легкие углеводороды (пропан и пропилен) от 2-метил-1-пентена.

Изомеризация 2-метил-1-пентена в 2-метил-2-пентен осуществляется в реакторе 4 в газовой фазе на стационарном катализаторе кислотного типа или комплексных катализаторах (например, диизобутилалюминийхлорид + ди-трет-бутилбензоат никеля). Газы изомеризации из реактора 4 поступают в колонну 5, где происходит отделение 2-метил-2-пентена от 2-метил-1-пентена, возвращаемого на изомеризацию.

Третья стадия процесса — крекинг (деметанизация) 2-метил-2-пентена в изопрен происходит в трубчатой печи 6. 2-Метил-2-пентен подается в печь в смеси с водяным паром. Температура на этой стадии около 700 °С, продолжительность контакта 0,3—0,5 с. Реакционные газы из печи 6 после закалочного охлаждения направляются на установку выделения и ректификации изопрена. На ректификационных колоннах 3 отбираются в качестве верхних продуктов фракции C₃, C₄ и изопрен, а в качестве кубовой жидкости — непрореагировавший 2-метил-2-пентен, возвращаемый в печь 6, и тяжелые углеводороды, направляемые на склад.

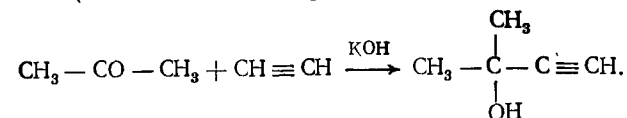
Общий выход изопрена составляет 40—45% от израсходованного пропилена.

Достоинством описанного метода является применение доступного сырья и возможность использования пропан-пропиленовой фракции с 30%-ным содержанием пропилена. К недостаткам метода относятся многостадийность и получение значительных количеств побочных продуктов.

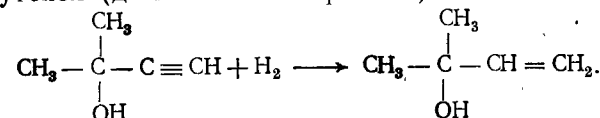
4.5. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОПРЕНА ИЗ АЦЕТИЛЕНА И АЦЕТОНА

Синтез изопрена из ацетилена и ацетона был впервые осуществлен А. Е. Фаворским в 1930 г., но в промышленном масштабе реализован не был. Производство изопрена из ацетилена и ацетона было осуществлено в Италии.

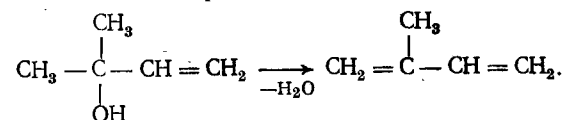
Процесс состоит из трех стадий. На первой стадии производится конденсация ацетилена с ацетоном с образованием метилбутинола (диметилэтинилкарбинола):



На второй стадии происходит гидрирование метилбутинола в метилбутенол (диметилвинилкарбинол):



На третьей стадии производится дегидратация метилбутенла с образованием изопрена:



Принципиальная схема процесса показана на рис. 4.9.

Первая стадия проводится в среде жидкого аммиака, который хорошо растворяет ацетилен и все продукты реакции.

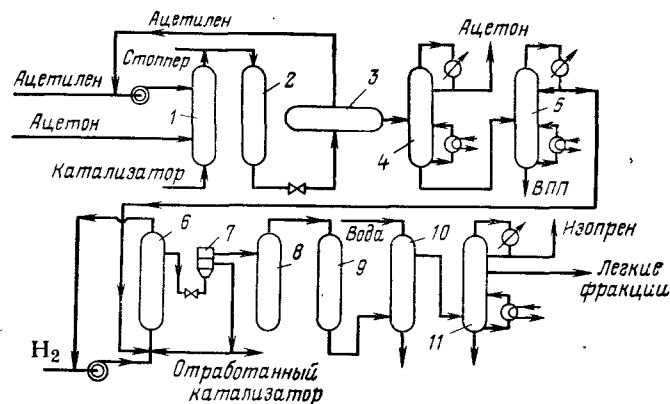


Рис. 4.9. Схема получения изопрена из ацетилена и ацетона (способ фирмы SNAM): 1 — реактор конденсации; 2 — реактор обрыва реакции; 3 — сепаратор; 4 — колонна регенерации ацетона; 5 — колонна выделения высококипящих побочных продуктов (ВПП); 6 — реактор гидрирования; 7 — сепаратор катализатора; 8 — испаритель диметилвинилкарбинола; 9 — реактор дегидратации; 10 — скруббер водной промывки; 11 — ректификационная колонна.

Катализатором служит едкое кали или ацетиленид калия, температура процесса 10—40 °С, давление 2 МПа. Продукты реакции из реактора 1 поступают в реактор 2 для обрыва реакции и разложения (нейтрализации) катализатора. После этого реакционная масса поступает в сепаратор 3, в котором при дросселировании давления до атмосферного выделяются аммиак и непрореагировавший ацетилен, возвращающийся в реактор 1 на первую стадию. Далее из реакционной массы в колонне 4 отгоняется непрореагировавший ацетон, а в колонне 5 метилбутинол освобождается от высококипящих побочных продуктов реакции (ВПП). Сверху колонны 5 продукт первой стадии отбирается в виде азеотропа, содержащего 26% воды, и направляется в реактор гидрирования 6. Массовый выход метилбутинола около 95%.

Вторая стадия — гидрирование метилбутинола в метилбутенол осуществляется при 30—80 °С и избыточном давлении 0,5—1,0 МПа на палладиевом катализаторе. Селективность процесса достигает (по массе) 99,0%. Продукты второй стадии отделяются от катализатора на центрифуге (на рисунке не показана) и в сепараторе 7. Нижний слой — катализатор — частично возвращается в нижнюю часть реактора 6, куда поступают также метилбутинол и водород, а частично направляется на регенерацию («отработанный» катализатор). Верхний слой — метилбутенол — направляется на дегидратацию.

Дегидратация метилбутенола осуществляется при атмосферном давлении в реакторе 9 при 260—300 °С в присутствии катализатора оксида алюминия. Селективность процесса (по массе) около 99,8%, а конверсия 97%. Непрореагировавший метилбутенол отмывается от изопрена в водяном скруббере 10

и в виде конденсата направляется на выделение ректификацией. Отмытый изопрен отделяется от примесей на ректификационной колонне 11, он не содержит вредных примесей и может быть использован для полимеризации без дополнительной очистки.

Суммарный массовый выход изопрена на затраченное сырье составляет около 80%. Расход сырья на 1 т изопрена приведен ниже:

Ацетон, кг	970	Водород, м ³	400
Ацетилен, кг	430	Аммиак (100%), кг	5

Достоинствами процесса являются высокие выходы продуктов на всех стадиях, небольшое количество побочных продуктов и высокая чистота получаемого изопрена. Основные недостатки — это технологические трудности, связанные с применением ацетилена и водорода под давлением, в частности взрывоопасность. В связи с этим наблюдается тенденция к замене ацетилена нефтехимическим сырьем, как в большинстве классических процессов.

4.6. ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗОПРЕНА ИЗ ФРАКЦИИ С₅ ПИРОЛИЗА ЖИДКИХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

При пиролизе нефтепродуктов выход фракции С₅ колеблется в зависимости от природы сырья и режима пиролиза в пределах 14—18% от выхода этилена при массовом содержании изопрена во фракции С₅ 15—20%.

Разработанные в последнее время методы разделения углеводородов С₅ позволили организовать промышленное производство изопрена высокой степени чистоты.

Изопрен из пиролизной фракции С₅ выделяется двухступенчатой экстрактивной дистилляцией. В качестве экстрагентов могут применяться те же растворители, что и при выделении бутадиена из фракции С₄: ДМФА, ацетонитрил, N-метилпирролидон. Технологическая схема процесса выделения изопрена из пиролизной фракции С₅ аналогична схеме выделения бутадиена из фракции С₄ с ДМФА (см. рис. 3.3).

Достоинством двухступенчатой экстрактивной дистилляции является отсутствие в технологической схеме узлов очистки от циклопентадиена и ацетиленовых углеводородов, что обуславливает большую эффективность данного метода выделения изопрена.

4.7. ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ИЗОПРЕНА

Изопрен-ректификат в зависимости от способа получения должен соответствовать следующим требованиям (табл. 4.3).

Т а б л и ц а 4.3. Требования к качеству изопреиа-ректификата

Показатели	Изопреи-ректификат, получаемый	
	из изобутилена и формальдегида	дегидрированием изопентана (1-я категория*)
Внешний вид	Прозрачная легкоподвижная жидкость	
Цвет	Бесцветная	Бесцветная или желтоватая
Массовый состав, %		
изопрен, не менее	99,0	96,5
примеси, не более		
бутены и пентены	1,0	3,5
пиперилены	0,02	0,02
циклопентадиен	0,0001	0,0001
ацетиленовые углеводороды	0,0003	0,0002
карбонильные соединения	0,0002	0,0002
азотистые соединения	0,0003	0,0003
сернистые соединения	0,0003	0,0003
вода	Отсутствие взвешенной влаги	

* Для высшей категории содержание изопрена не менее 97,0; содержание бутенов и пентенов не более 3,0; остальные примеси без существенных изменений.

Т а б л и ц а 4.4. Экономическая оценка различных методов получения изопреиа

Метод	Показатели, %				
	удельные капитальные вложения		себе- стои- мость	приве- денные затра- ты	энерго- емкость
	собствен- ные затра- ты	с учетом сопряженных затрат в топ- ливо-энер- гетическую базу			
Из изобутилена и формальдегида при получении изобутилена	100	100	100	100	100
дегидрированием изопентана					
при извлечении изобутилена из фракции С ₄	100	102	85	89	105
Двухстадийное дегидрирование изопентана	100	101	98	95	105
Одностадийное дегидрирование изопентана под вакуумом	91	97	98	95	90
Окислительное дегидрирование изопентана	70	75	65	65	78
Выделение из фракции С ₅ пиролиза жидких нефтепродуктов	47	76	62	67	78
Дегидрирование изоамиленов, выделенных из фракции С ₅ переработки нефти	165	100	108	105	191
Синтез из пропилена	102	112	89	92	141
Из ацетилена и ацетона при получении ацетилена					
из карбида кальция	94	108	101	100	87
из природного газа	130	102	96	98	72

4.8. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРЕНА

Проанализировав табл. 4.4, можно убедиться, что наиболее рентабельными способами получения изопрена являются окислительное дегидрирование изопентана и выделение изопрена из фракции С₅ пиролиза жидких нефтепродуктов. Эти методы характеризуются наименьшими капитальными вложениями, сниженной себестоимостью выпускаемой продукции и уменьшенными затратами энергоресурсов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Физические свойства изопрена, изобутана, изобутилена, метанола, формальдегида.
2. Физические свойства пентана и изопентана.
3. Механизм и стадии получения изопрена из изобутилена и формальдегида.
4. Чем вызван переход на получение ДМД из изобутилена и формальдегида с применением в качестве катализатора щавелевой кислоты вместо серной?
5. Механизм синтеза ДМД с применением щавелевой кислоты.
6. Механизм и стадии получения изопрена двухстадийным дегидрированием изопентана.
7. Механизм и стадии одностадийного дегидрирования изопентана в изопрен.
8. Принципиальная схема выделения изопрена и изоамиленов из фракции С₅ пиролиза нефтепродуктов.
9. Механизм и стадии получения изопрена из пропилена.
10. Механизм и стадии получения изопрена из ацетилена и ацетона.
11. Отличия окислительного дегидрирования изопентана и изоамиленов от двухстадийного дегидрирования изопентана.
12. Требования к качеству изопрена, получаемого из изобутилена и формальдегида и дегидрированием изопентана.
13. Какой из принятых нашей промышленностью методов получения изопрена наиболее экономичен?
14. Чем определяется выбор метода получения изопрена?
15. Основное оборудование в производстве изопрена разными методами.

ГЛАВА 5

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРОПРЕНА

5.1. СВОЙСТВА ХЛОРОПРЕНА И ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Хлоропрен (2-хлор-1,3-бутадиен) $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ является основным мономером для производства хлоропреновых каучуков и латексов.

При обычных условиях хлоропрен — бесцветная жидкость с резким запахом, обладающая токсическими свойствами. Показатели некоторых свойств хлоропрена приведены ниже:

Молекулярная масса	88,54
Плотность, г/см ³	0,958
Температура, °C	
кипения	59,4
вспышки	-15,0
Давление насыщенных паров при 20 °C, кПа	20,0
Теплота, кДж/моль	
испарения	29,7
полимеризации	66,7
Концентрационные пределы воспламенения паров в смеси с воздухом, % (по объему)	1,2—8,0
Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	2,0

В связи с наличием в молекуле хлоропрена сопряженной двойной связи он способен к гомо- и сополимеризации. Благодаря присутствию атома хлора в молекуле хлоропрена скорость его полимеризации значительно превышает скорости полимеризации бутадиена и изопрена.

Хлоропрен слабо растворим в воде, но легко смешивается со многими органическими растворителями. Пары его в небольших концентрациях раздражают слизистую оболочку глаз, а при больших концентрациях оказывают на организм общетоксическое действие. Хлоропрен легко вступает в реакцию с кислородом воздуха с образованием пероксидов. При хранении его при обычной температуре он самопроизвольно полимеризуется с образованием циклических димеров или других соединений с большой молекулярной массой.

Синтез хлоропрена был впервые осуществлен в 30-х годах в СССР А. Л. Клебанским с сотр. и в США Ньюлендом и Карозерсом.

До 60-х годов все промышленное производство хлоропрена базировалось на применении в качестве исходного сырья ацетилен.

В настоящее время в промышленности хлоропрен получают двумя основными методами: из ацетилена или из бутадиена.

5.2. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРОПРЕНА ИЗ АЦЕТИЛЕНА И ХЛОРОВОДОРОДА

Синтез хлоропрена из ацетилена осуществляется непрерывным способом в две стадии: на первой проводят димеризацию ацетилена, на второй — гидрохлорирование полученного винилацетилена.

Ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$, необходимый для синтеза винилацетилена, получают при разложении карбида кальция водой или пиролизом углеводородов (метана).

Ниже приведены показатели основных свойств ацетилена:

Молекулярная масса	26,02
Плотность при 23 °C, г/л	1,173
Температура, °C	
кипения	-84,1
самовоспламенения	(возгоняется) 335
Концентрационные пределы воспламенения в смеси с воздухом, % (по объему)	2,0—81,0

Ацетилен — взрывоопасный газ, может содержать ядовитые примеси.

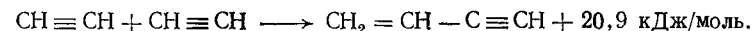
Т а б л и ц а 5.1. Требования к качеству ацетилена

Компоненты	Массовый состав (в %) ацетилена, полученного	
	пиролизом метана	из карбида кальция
Ацетилен, не менее	99,55	99,9
Примеси, не более		
фосфорсодержащие соединения	—	20 мг/м ³
кислород	0,005	0,005
диацетилен	0,003	—
высшие гомологи ацетилена	0,27	—

Ацетилен, используемый в качестве сырья для хлоропрена, в зависимости от способа получения, должен отвечать требованиям, приведенным в табл. 5.1.

5.2.1. Димеризация ацетилена в винилацетилен

Димеризация ацетилена происходит в присутствии катализатора — солянокислого раствора хлоридов меди (CuCl) и аммония (NH_4Cl):



При этом кроме винилацетилена получается ряд побочных продуктов: дивинилацетилен, ацетальдегид, винилхлорид, а также продукты его полимеризации и гидратации. Это обусловлено химической активностью ацетилена и его производных.

На процесс димеризации ацетилена и выход винилацетилена влияют такие факторы, как состав и активность катализатора, продолжительность контакта ацетилена с катализатором, температура и давление процесса.

Реакция проводится при небольшом избыточном давлении и температуре 65—85 °C (в зависимости от состава катализатора). Для предотвращения образования пероксидов часто добавляют ингибиторы: фенол, гидрохинон, амины.

Основные свойства винил- и дивинилацетилена приведены ниже:

	Винилацетилен	Дивинилацетилен
Молекулярная масса	52,04	78,06
Плотность жидкости, г/см ³	0,687	0,785
Температура, °C		
кипения	5	83
вспышки	-66	10
Концентрационные пределы воспламенения паров в смеси с воздухом, % (по объему)	1,7—73,7	1,5—100

Димеризация ацетилена проводится в вертикальных реакторах, изготовленных из стали и футерованных изнутри кисло-

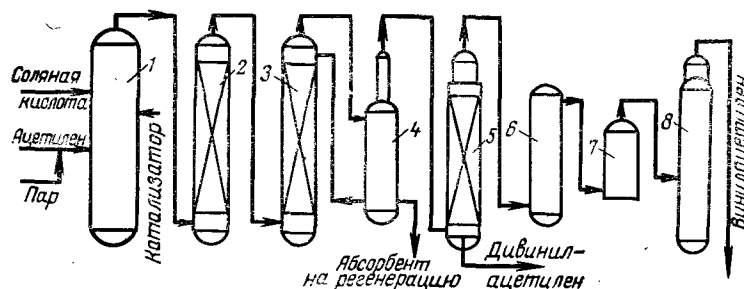


Рис. 5.1. Схема димеризации ацетилена:

1 — реактор; 2 — скруббер; 3 — абсорбер; 4 — десорбер; 5 — колонна первичной ректификации винилацетилена; 6 — колонна отмывки ацетальдегида; 7 — осушитель; 8 — колонна вторичной ректификации винилацетилена.

тоупорным материалом для защиты от коррозии. Очистка внутренней поверхности реактора от смолы и ремонт его не представляют трудностей. Недостаток вертикальных реакторов заключается в значительной высоте слоя катализатора, для преодоления которой требуется большое давление ацетилена, в то время как по условиям безопасности оно не должно превышать 0,16 МПа.

Принципиальная схема димеризации ацетилена в вертикальном реакторе приведена на рис. 5.1.

В вертикальный реактор 1, заполненный раствором катализатора, непрерывно при давлении 0,16 МПа с объемной скоростью 300—500 ч⁻¹ поступает подогретая до 70 °С смесь свежего и возвратного ацетилена, содержащая кроме ацетилена и продукты его димеризации. Эти примеси при контакте с катализатором частично полимеризуются с образованием смолистых продуктов, в результате чего снижается активность катализатора. Поэтому примерно через 1000 ч работы катализатора необходимо останавливать реактор для замены отработавшего катализатора.

Производительность 1 м³ катализатора составляет около 60 кг винилацетилена за 1 ч при конверсии ацетилена 13—20%. Кроме ацетилена в реактор подают острый водяной пар для компенсации уноса воды из катализатора и соляную кислоту.

Полученные в результате димеризации ацетилена реакционные газы содержат непрореагировавший ацетилен, винил- и дивинилацетилены, ацетальдегид, метилвинилкетон, винилхлорид, азот, кислород и др. Реакционные газы поступают в каплеотбойник (на рисунке не показан) и затем в скрубберы водяного и рассольного охлаждения 2 (на рис. 5.1 показан только один скруббер) или в поверхностные конденсаторы. После охлаждения в скрубберах до -9 °С и удаления основной части влаги газы поступают на разделение в абсорбер 3. Разделение происходит в нескольких соединенных последовательно наса-

дочных абсорберах с противоточной подачей газа и абсорбента (на рисунке показан один абсорбер).

В качестве абсорбента могут применяться ароматические углеводороды, уайт-спирит и др.

Кроме принятого в СССР метода абсорбции возможно также применение конденсационного метода, когда реакционный газ после осушки конденсируется при температуре около -70 °С, после чего конденсат подвергается ректификации для выделения винил-, дивинилацетиленов и др.

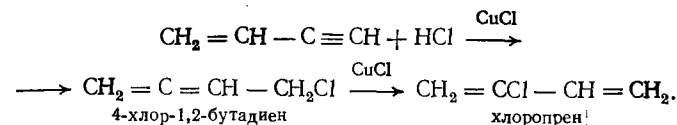
Непрореагировавший и не поглощенный абсорбентом ацетилен возвращается на димеризацию после компрессии до требуемого давления. Насыщенный абсорбент, содержащий 3,0—3,5% винилацетилена, дивинилацетилен, немного ацетилена и часть побочных продуктов реакции, передается на десорбцию в десорбер 4. Отогнанные в десорбере 4 продукты поступают в колонну первичной ректификации 5, а абсорбент после охлаждения направляется на абсорбцию и частично (около 10% от общего количества) на регенерацию.

Очистка винилацетилена от побочных продуктов реакции (большая часть дивинилацетилена и др.) осуществляется в ректификационной колонне 5. Затем в колонне 6 водой отмывается ацетальдегид, после чего в осушителе 7 удаляется влага, а в колонне вторичной ректификации 8 полностью удаляются остатки дивинилацетилена. Полученный винилацетилен-ректификат содержит не менее 99,9% винилацетилена и до 0,01% ацетальдегида.

При использовании пиролизного ацетилена кроме указанных примесей образуются легколетучие продукты, которые частично остаются в винилацетилене-ректификате. Для их удаления предусматривается дополнительная очистка винилацетилена на тарельчатой колонне после водной отмывки от ацетальдегида в колонне 6.

5.2.2. Гидрохлорирование винилацетилена

Хлоропрен получается гидрохлорированием винилацетилена в присутствии солянокислого раствора хлорида меди (CuCl). Для увеличения растворимости CuCl применяется хлорид аммония или солянокислый метиламин. Процесс протекает в две стадии. Сначала образуется 4-хлор-1,2-бутадиен, который затем изомеризуется в 2-хлор-1,3-бутадиен (хлоропрен). При проведении реакции в присутствии CuCl в хлоропрене не остается 4-хлор-1,2-бутадиена:



Кроме основной реакции получения хлоропрена протекают и побочные с образованием в основном 2,4-дихлор-2-бутена и

1,3-дихлор-2-бутена. Образование дихлоридов нежелательно. При увеличении скорости подачи винилацетилена через катализатор выход дихлоридов уменьшается, и наоборот. Наиболее существенными показателями данного процесса являются конверсия винилацетилена, выход хлоропрена на прореагировавший винилацетилен и производительность 1 м³ катализатора за 1 ч.

Гидрохлорирование проводят адиабатическим способом без охлаждения реактора. Отвод теплоты реакции и теплоты растворения хлорида водорода в растворе катализатора осуществляется за счет испарения продуктов реакции и уносимых ими паров воды.

Процесс гидрохлорирования винилацетилена ведут в горизонтальном реакторе с мешалкой при барботаже паров винилацетилена и хлорида водорода через перемешиваемый катализатор или в вертикальном реакторе с газлифтом.

На процесс гидрохлорирования влияют состав и активность катализатора, температура процесса, продолжительность контакта винилацетилена с катализатором, чистота продуктов.

Активность катализатора обусловлена содержанием в нем хлорида меди. Концентрация хлорида меди определяет также выход хлоропрена и производительность катализатора. В процессе гидрохлорирования активность катализатора снижается, так как в нем накапливаются смолы. Продолжительность работы катализатора около 2000 ч. Увеличение продолжительности контакта винилацетилена с катализатором повышает конверсию винилацетилена, но способствует образованию дихлоридов — дихлорбутиленов (дихлорбутенов).

На гидрохлорирование поступает не только винилацетилен-ректификат, но и возвратный винилацетилен, который содержит 95,5% винилацетилена, 2,5% хлоропрена, до 0,2% ацетальдегида, 0,3% винилхлорида.

Гидрохлорирование проводят при температуре 40—60 °С, избыточном давлении 0,02 МПа и непрерывной подаче газообразных винилацетилена и хлороводорода через водный раствор катализатора, содержащий $\text{CuCl}—20\%$; $\text{NH}_4\text{Cl}—12\div 15\%$; $\text{HCl}—12\div 14\%$. Ацетальдегид и винилхлорид при гидрохлорировании превращаются в смолы, хлоропрен частично превращается в димеры и дихлориды. Смолы удаляют из катализатора, а дихлорбутены выделяются при ректификации хлоропрена и могут быть использованы для синтеза хлоропрена.

Принципиальная схема гидрохлорирования винилацетилена в вертикальном реакторе с газлифтом приведена на рис. 5.2.

Свежий (пары) и возвратный (жидкий) винилацетилен поступает в нижнюю часть реактора-гидрохлоринатора 1, заполненного до определенного уровня катализатором. Хлороводород с объемным содержанием HCl не ниже 96%, не содержащий свободного хлора, подается в трубу газлифта реактора, где поглощается катализатором. При этом образуется газожидкостная эмульсия, что обеспечивает циркуляцию всей реакцион-

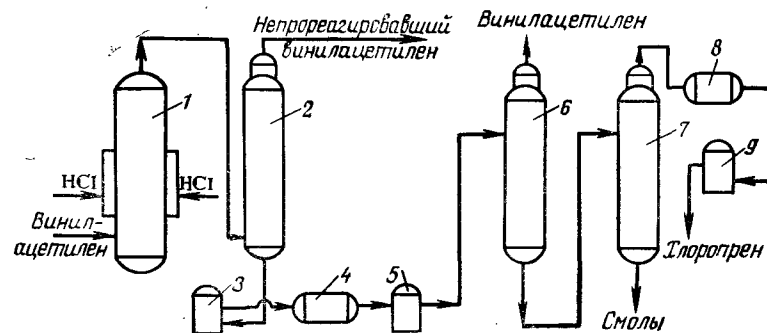


Рис. 5.2. Схема гидрохлорирования винилацетилен:

1 — реактор-гидрохлоринатор; 2 — колонна первичного разделения; 3 — сепаратор; 4 — холодильник; 5, 9 — осушители; 6 — колонна первичной ректификации хлоропрена; 7 — колонна окончательной ректификации хлоропрена; 8 — конденсатор.

ной массы в реакторе. Для предотвращения образования взрывоопасных ацетиленидов меди в линию поступления винилацетилена подается соляная кислота.

Образующиеся в реакторе 1 хлоропрен и дихлорбутены вместе с парами воды, непрореагировавшим винилацетиленом, хлоридом водорода и другими продуктами направляются в колонну первичного разделения 2. Массовый состав (в %) реакционных газов после гидрохлоринатора 1 следующий: винилацетилен — 60, водяные пары — 2, HCl — 0,3, винилхлорид — 0,4, ацетальдегид — 0,2, гомологи ацетилена и другие продукты — 1,1.

В результате охлаждения в рассольном конденсаторе, установленном в верхней части колонны 2, из реакционных газов конденсируются дихлорбутены, хлоропрен, водяные пары и часть винилацетилена. Полученный конденсат называют *влажным хлоропреном-сырцом*. Для предотвращения самопроизвольной полимеризации хлоропрена в колонну 2 подается ингибитор.

Большая часть непрореагировавшего винилацетилена конденсируется при -15 и -30°C в рассольных конденсаторах и в жидком виде возвращается на гидрохлорирование в реактор 1.

Влажный хлоропрен-сырец из куба колонны 2 поступает в сепаратор 3, где отделяется от воды, охлаждается в холодильнике 4 и поступает на осушку - в осушитель 5, заполненный гранулированным хлоридом кальция. Массовый состав (в %) *сухого хлоропрена-сырца*: винилацетилен — 34, хлоропрен — 64, дихлорбутены — 1,5, димеры хлоропрена — 0,2.

Очистка хлоропрена-сырца производится на двух насадочных ректификационных колоннах, работающих под вакуумом. Сухой сырец сначала поступает в колонну первичной ректификации 6, где в виде верхнего продукта отбирается винилацети-

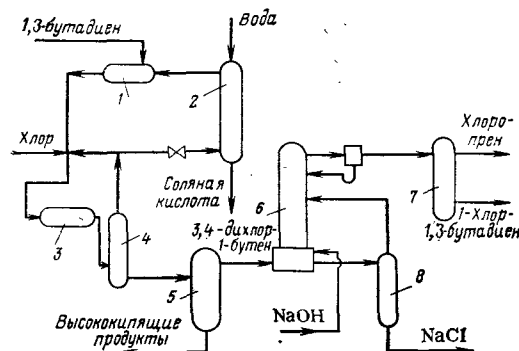


Рис. 5.3. Схема получения хлоропрена из 1,3-бутадиена: 1 — осушитель бутадиена; 2 — скруббер отмывки непрореагировавшего бутадиена от хлороводорода; 3 — реактор-хлоринатор; 4 — дегазационная колонна; 5 — реактор изомеризации; 6 — колонна дегидрохлорирования; 7 — ректификационная колонна; 8 — отпарная колонна.

нии из нее отгоняются непрореагировавший бутадиен и хлороводород. Часть отогнанных продуктов возвращается в хлоринатор 3, а часть подается в скруббер 2 для отмывки избытка хлороводорода водой. Влажный бутадиен (рецикл) поступает на осушку в осушитель 1 и вместе со свежим бутадиеном подается затем на хлорирование. Из нижней части скруббера 2 разбавленная соляная кислота направляется в химически загрязненные стоки.

Кубовая жидкость дегазационной колонны 4 поступает на изомеризацию в реактор 5. Изомеризация проводится в присутствии катализатора. Из кубовой части реактора 5 выводятся высококипящие побочные продукты. Изомерные продукты реакции разделяются ректификацией. Выделенный 3,4-дихлор-1-бутен направляется на дегидрохлорирование в колонну 6, где при подогреве в присутствии раствора NaOH он превращается в хлоропрен.

Полученный хлоропрен (2-хлор-1,3-бутадиен) очищается от примеси 1-хлор-1,3-бутадиена ректификацией в колонне 7. Ректификация проводится при атмосферном давлении и температуре верха 59,4 °C. Кубовая жидкость из колонны 6 поступает в отпарную колонну 8, где происходит отгонка органических соединений, возвращаемых на дегидрохлорирование в колонну 6. Водный раствор NaCl направляется на химическую водоочистку.

Состав хлоропрена, полученного хлорированием бутадиена, приведен ниже (в %):

Хлоропрен	98,5	3,4-Дихлор-1-бутен	0,01
1-Хлор-1,3-бутадиен	1,0	Димеры хлоропрена	0,01
Ацетальдегид	0,2—0,4	Вода	До 0,2

Процесс получения хлоропрена хлорированием бутадиена имеет ряд преимуществ по сравнению с методом получения его из ацетилена: меньшая взрывоопасность, использование хлора вместо более дорогого и коррозионно-активного хлороводорода. Техничко-экономические показатели процессов находятся на одном уровне. В связи с указанным процесс получения хлоропре-

на из бутадиена внедряется в отечественную промышленность. Начиная с XII пятилетки производство хлоропрена из ацетилена намечено прекратить.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Для каких целей используется хлоропрен в промышленности СК?
2. Какие способы получения хлоропрена применяются в промышленности?
3. Получение винилацетилена, свойства ацетилена и винилацетилена.
4. Механизм и условия проведения гидрохлорирования винилацетилена.
5. Основное оборудование для получения хлоропрена из ацетилена и хлороводорода.
6. Механизм процесса получения хлоропрена из бутадиена.
7. Технологическая схема получения хлоропрена из бутадиена.
8. Какой метод получения хлоропрена и по каким показателям имеет преимущества?

ГЛАВА 6

ПОЛУЧЕНИЕ СТИРОЛА И α -МЕТИЛСТИРОЛА

Стирол и α -метилстирол применяют в качестве сомономеров в производстве бутадиен-стирольных и бутадиен-метилстирольных каучуков и товарных латексов.

В зависимости от назначения каучуки содержат от 10 до 50% стирола или α -метилстирола.

6.1. СВОЙСТВА СТИРОЛА

Стирол $C_6H_5-CH=CH_2$ — бесцветная, прозрачная, подвижная жидкость, имеющая сладковатый приятный запах. При контакте с воздухом стирол окисляется с образованием альдегидов и кетонов, придающих ему неприятный запах.

Растворимость стирола в воде и воды в стироле незначительна. С органическими растворителями стирол смешивается во всех отношениях. Пары стирола токсичны. ПДК паров стирола в рабочих помещениях 5,0 мг/м³.

Ниже приведены показатели некоторых свойств стирола:

Молекулярная масса	104,14
Плотность, г/см ³	0,906
Температура, °C	
кипения	146,0
плавления	—31,0
вспышки	30,0
самовоспламенения	530
Концентрационные пределы воспламенения паров в смеси с воздухом, % (по объему)	1,08—5,2
Теплота, кДж/моль	
испарения	44,0
полимеризации	70,0

При хранении и транспортировке стирола, во избежание его самопроизвольной полимеризации, его заправляют ингибиторами (гидрохиноном или

другими). При хранении или при сильном нагревании стирол превращается в метастирол — стекловидную твердую массу, являющуюся твердым раствором полистирола в стироле.

6.2. ПОЛУЧЕНИЕ СТИРОЛА

В отечественной и зарубежной промышленности стирол получают из бензола и этилена в две стадии: на первой — бензол алкилируют этиленом с образованием этилбензола; на второй — этилбензол дегидрируют в присутствии катализаторов в стирол. Эта вторая стадия в свою очередь осуществляется в несколько приемов:

1) дегидрирование этилбензола с получением так называемого *печного масла*, содержащего стирол и другие углеводороды;

2) выделение стирола из печного масла;

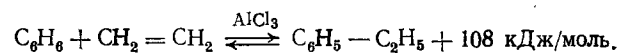
3) дополнительная очистка стирола ректификацией.

6.2.1. Получение этилбензола

Алкилирование бензола алкенами, в частности этиленом (этилирование), с достаточной интенсивностью возможно только в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов могут применяться безводный хлорид алюминия, серная кислота, фтороводород, фосфорная кислота на кизельгуре, цеолиты, оксид алюминия на силикагеле или трифторид бора.

Наибольшее промышленное применение получил хлорид алюминия, из которого готовят каталитический комплекс (комплекс Густавсона), пропуская этилхлорид при нагревании через суспензию $AlCl_3$ в ароматическом углеводороде (смеси бензола и диэтилбензола). При контакте с реакционной средой этилхлорид разлагается с выделением HCl . Фактическим катализатором процесса алкилирования бензола является тройной комплекс $Al_2Cl_6 \cdot C_6H_5R \cdot HCl$ (где $R = C_nH_{2n+1}$), обладающий высокой каталитической активностью.

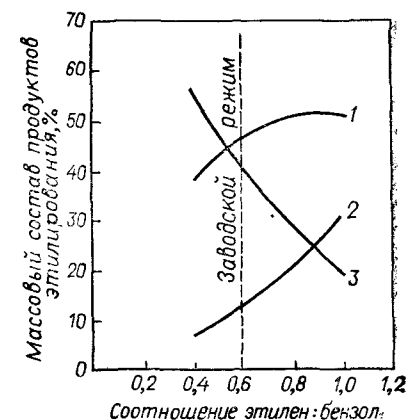
Реакция алкилирования бензола этиленом (этилирование) может быть выражена уравнением



В процессе алкилирования кроме моноэтилбензола (этилбензола) образуются также ди-, три- и полиалкилбензолы (ПАБ), вплоть до гексаэтилбензола. Каталитический комплекс может вступать в обменную реакцию с ПАБ, что приводит к их деалкилированию.

Поскольку концентрация ПАБ в реакционной среде является одним из факторов, влияющих на равновесное состояние, то при производстве этилбензола ПАБ отделяют и возвращают в алкилатор. Это позволяет сдвигать равновесие в сторону образования целевого продукта.

Рис. 6.1. Условия равновесия реакции этилирования бензола при 95 °С в присутствии катализатора хлорида алюминия при разных соотношениях этилена и бензола:
1 — этилбензол; 2 — полиэтилбензолы; 3 — бензол.



Приведенные на рис. 6.1 условия равновесия реакции алкилирования бензола этиленом при 95 °С в присутствии $AlCl_3$ при разных соотношениях этилена и бензола показывают, в каких условиях можно получить оптимальный выход этилбензола.

Основные параметры процесса алкилирования бензола этиленом при использовании разных катализаторов охарактеризованы в табл. 6.1.

Применяемый для алкилирования бензол должен быть чистым и сухим, его плотность 0,877—0,880 г/см³, пределы кипения 79,6—80,3 °С, массовое содержание серы не должно превышать 0,0001%. Бензол для производства стирола рафинируют обработкой концентрированной серной кислотой с последующей ректификацией. (Серная кислота удаляет непредельные углеводороды, а при ректификации из бензола удаляют сероуглерод, толуол, ксилол и другие высококипящие компоненты). Эти операции производят заводы-поставщики бензола.

Поступающая на алкилирование смесь исходного (свежего) и возвратного (рециклового) бензола должна быть тщательно

Таблица 6.1. Основные параметры процесса алкилирования бензола этиленом на разных катализаторах

Показатели	$AlCl_3$	H_3PO_4 (на кизельгуре)	Al_2O_3
Характер процесса	Жидкофазный	Парофазный	Парофазный
Молярное отношение бензол : этилен	2:1	4:1	6,5:1
Избыточное давление, МПа	0,05	4,0—6,0	0,5
Температура, °С	95—100	280—325	450
Расход катализатора на 1 т этилбензола, кг	12—15	4	—
Съем этилбензола с 1 м ³ объема реактора, кг/ч	100—200	200—300	150
Объемная концентрация этилена, %	30—100	90—100	90—100
Массовая конверсия этилена за 1 проход, %	95—97	80—100	70—98
Массовый состав продуктов алкилирования, %			
бензол	57	76	85
этилбензол	35	20,5	12,5
полиалкилбензолы	8	3,5	2,5

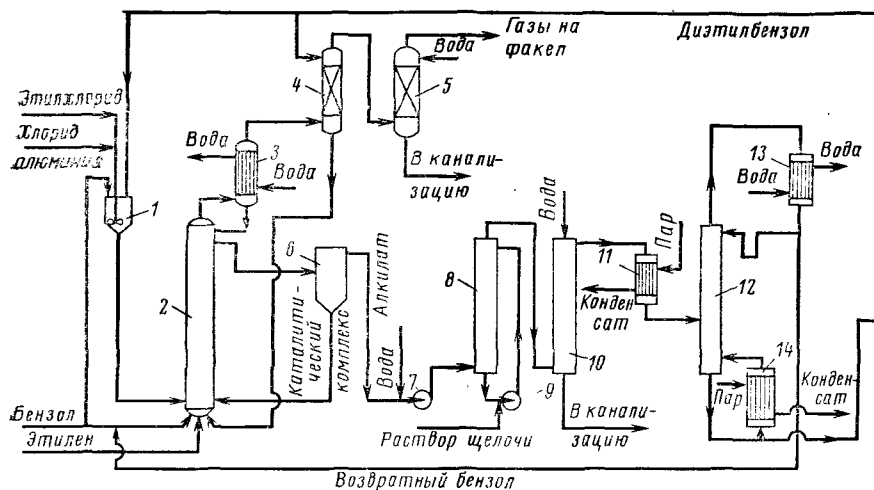


Рис. 6.2. Схема полу-

1 — аппарат для приготовления каталитического комплекса; 2 — реактор; 3 — обратный холодильник; 4 — скруббер для поглощения бензола; 5 — скруббер для поглощения хлора; 6 — отстойник; 7, 9 — насосы; 8 — скруббер щелочной отмывки; 10 — колонна; 11 — подогреватель; 12, 15, 18 — ректификационные холодильники; 13, 16, 19 — дефлегматоры; 14, 17, 20 — кипятильники; 21 — вакуум-приемник; 22 —

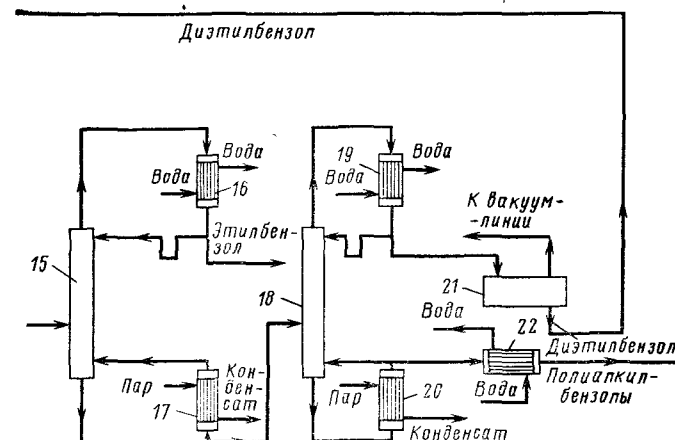
обезвожена, так как вода реагирует с хлоридом алюминия, что приводит к увеличению его расхода и к коррозии оборудования. Осушка бензола производится азеотропной дистилляцией на многотарельчатой ректификационной колонне. Полученный азеотроп, кипящий при 69,25°C, содержит 8,9% воды. Конденсат этого азеотропа расслаивается на водный и бензольный слои. Водный слой сливают, а бензольный вновь подают на осушку.

Этилен, используемый для алкилирования бензола, должен быть предварительно очищен от примесей — альдегидов, спиртов, эфиров, диоксида углерода, ацетилен, серосодержащих соединений и иметь следующий объемный состав, %:

Этилен, не менее	99,9
Примеси, не более	
пропилен	0,005
метан, ацетилен, диены, водород, оксид углерода, диоксид углерода (в сумме)	0,135
серосодержащие соединения (в пересчете на серу), мг/м ³	5

Принципиальная схема получения этилбензола приведена на рис. 6.2.

Каталитический комплекс готовят в аппарате 1, снабженном мешалкой и рубашкой для обогрева паром. В аппарат 1 загружают хлорид алюминия, этилхлорид, диэтилбензол и бензол. Комплекс готовят при перемешивании и температуре 60—70°C. Из аппарата 1 суспензия катализатора непрерывно подается на алкилирование в нижнюю часть реактора 2, куда непрерывно поступают рафинированный и осушенный свежий и возвратный бензол, а также этилен.



чения этилбензола:

холодильник; 4 — скруббер для поглощения бензола; 5 — скруббер для поглощения хлора; 6 — отстойник; 7, 9 — насосы; 8 — скруббер щелочной отмывки; 10 — колонна; 11 — подогреватель; 12, 15, 18 — ректификационные холодильники; 13, 16, 19 — дефлегматоры; 14, 17, 20 — кипятильники; 21 — вакуум-приемник; 22 —

Реактор 2 — вертикальный цилиндрический пустотелый аппарат, внутренняя поверхность которого защищена от коррозии керамическими кислотоупорными плитками в два слоя. Реактор заполнен смесью бензола и катализатора. Температура верхней части реактора 90—95°C, нижней $\approx 100^\circ\text{C}$. Теплота реакции отводится за счет испарения непрореагировавшего бензола.

Из верхней части реактора 2 пары бензола с отходящими инертными и непрореагировавшими газами поступают в обратный холодильник 3, охлаждаемый водой. Конденсат из холодильника 3 возвращается в реактор 2, а несконденсированные газы поступают в нижнюю часть скруббера 4, орошаемого сверху диэтилбензолом для поглощения паров бензола. Диэтилбензол, насыщенный бензолом, возвращается в нижнюю часть реактора 2. Непоглощенные в скруббере 4 газы поступают для очистки от хлороводорода в скруббер 5, орошаемый водой. Выходящие из скруббера газы направляются на сжигание, а вода — в химзагрязненные стоки.

Жидкие продукты алкилирования бензола из верхней части реактора 2 поступают в отстойник 6, где разделяются на два слоя. Нижний слой — каталитический комплекс — возвращается в реактор 2, верхний слой — алкилат — поступает через насос 7, смешиваясь с водой для разрушения имеющихся остатков каталитического комплекса, на нейтрализацию в нижнюю часть скруббера 8. В верхнюю часть скруббера насосом 9 подают раствор щелочи. Нейтрализованный алкилат из скруббера 8 поступает в колонну 10, орошаемую водой для отмывки алкилата от следов щелочи.

Промытый и высушенный в сушильной колонне (на схеме не показана) алкилат поступает в подогреватель 11, обогреваемый паром, и подвергается трехступенчатой ректификации в колоннах 12, 15 и 18. На колонне 12 отбирается в качестве погона бензол с массовым содержанием этилбензола 0,25%. Он возвращается на алкилирование в реактор 2 (возвратный бензол). На колонне 15 сверху отбирают основное количество целевого продукта — этилбензола. Из верхней части колонны 18 выводят диэтилбензол, возвращаемый через скруббер 4 в реактор 2 на деалкилирование, а снизу — полиалкилбензолы, направляемые на склад.

Колонна 12 имеет 45 тарелок, температура верха колонны 80°C. Колонна 15 имеет 60 тарелок, температура верха колонны 136°C, получаемый этилбензол содержит не более 0,04% диэтилбензола. Температура верха колонны 18 около 60°C, давление в колонне равно 1300 Па. Массовый выход этилбензола составляет 90—95% по бензолу и около 93% по этилену.

Деалкилирование полиалкилбензолов можно осуществлять в отдельном реакторе при 200°C в присутствии хлорида алюминия.

6.2.2. Выделение этилбензола из ксилольных фракций

В процессах коксования каменного угля, пиролиза и каталитического риформинга (платформинга) нефтяных фракций получают жидкие продукты, содержащие ароматические соединения и этилбензол — см. табл. 6.2.

Выделение и использование этилбензола из ксилольных фракций, особенно из нефтяных, представляет несомненный интерес для промышленности СК, так как эти фракции являются большим и, по-видимому, наиболее дешевым источником этилбензола. Однако выделение этилбензола из этих фракций осложнено близостью температур кипения отдельных углеводородов — см. табл. 6.3.

Очевидно, что для выделения из ксилольных фракций этилбензола необходимой чистоты требуется высокоэффективная ректификация. Современный метод разделения этих фракций и

Таблица 6.2. Состав продуктов коксования угля, пиролиза и платформинга нефтяных фракций (в кг на 1 т исходного сырья)

Компоненты	Коксование	Пиролиз	Платформинг
Бензол	6—6,5	7—9	5—10
Толуол	1,5	4—6	5—7
Ксилолы (фракция)	0,3	1,5—2,5	1—3
Нафталин	2—2,5	2—3	—

Таблица 6.3. Состав ксилольных фракций, получаемых в коксохимической и нефтяной промышленности

Компоненты	Массовое содержание (в %) во фракции		$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
	коксахимической	нефтяной	
o-Ксилол	10—12	20—24	144,4
m-Ксилол	52—60	40—45	133,1
p-Ксилол	14—20	18—20	138,3
Этилбензол	8—12	14—16	136,2

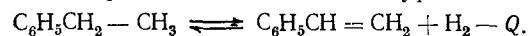
выделение отдельных углеводородов основан на двухступенчатой ректификации. В первой колонне, имеющей около 100 тарелок, отделяют в виде кубовой жидкости более высококипящий o-ксилол концентрацией до 99,5%. В следующей колонне, имеющей 300 тарелок, отгоняют этилбензол. Из оставшейся смеси двухступенчатой ректификацией выделяют n-ксилол концентрацией 98—99%. Этот процесс разделения фракций можно совмещать с изомеризацией m-ксилола.

Колонны для выделения o-ксилола и этилбензола работают при больших флегмовых числах (от 60 до 80). Кроме этих колонн на установке имеются еще колонны для выделения из продуктов коксования и пиролиза товарного бензола и товарного толуола.

К товарному этилбензолу, предназначенному для получения стирола, предъявляются следующие требования: массовое содержание этилбензола — не менее 99,5%, хлора — не более 0,001%.

6.2.3. Дегидрирование этилбензола

Механизм процесса. Основную реакцию дегидрирования этилбензола до стирола можно описать уравнением



Наряду с основной реакцией протекают и побочные, приводящие к образованию бензола, толуола, ксилола, изопропилбензола, метана, этилена и др. Поэтому для получения стирола с хорошим выходом требуются достаточно активные и селективные катализаторы.

Из уравнения основной реакции видно, что объем полученных продуктов в 2 раза больше объема исходного этилбензола. Следовательно, реакцию дегидрирования этилбензола нужно проводить при пониженном парциальном давлении этилбензола. Низкое парциальное давление этилбензола достигается разбавлением его перегретым водяным паром. Добавление 2,6 кг пара к 1 кг этилбензола понижает парциальное давление этилбензола до 0,01 МПа.

При постоянных температуре и константе равновесия степень равновесной конверсии возрастает с понижением давления. При температуре 595°C и давлении 0,1 МПа массовая конверсия этилбензола составляет 40%, а при давлении этилбензола 0,01 МПа — 80%. Понижение парциального давления этилбензола при постоянной конверсии позволяет существенно снизить температуру дегидрирования. Так, 50%-ная конверсия этилбензола в стирол при давлении 0,1 МПа и без инертных разбавителей достигается при 620°C, при давлении 0,01 МПа — при 505°C, а при разбавлении 20 объемами водяного пара и общем давлении 0,01 МПа — при 500°C.

Катализаторы. Процесс дегидрирования этилбензола проводят в присутствии катализатора. Подача с этилбензолом на дегидрирование перегретого водяного пара помимо снижения парциального давления этилбензола обеспечивает также удаление кокса с поверхности катализатора, что продлевает срок его активной службы и улучшает подвод теплоты, необходимой для осуществления эндотермической реакции.

Из большого числа исследованных катализаторов для дегидрирования этилбензола промышленное применение нашли лишь около десяти.

В результате содружества советских и чехословацких химиков был разработан катализатор Р-1. На этом катализаторе конверсия этилбензола в стирол составляла около 40% при селективности 90%. На катализаторе К-22, применяемом теперь на отечественных заводах, в одноступенчатых адиабатических реакторах достигается конверсия 40—50% при селективности 87—90%.

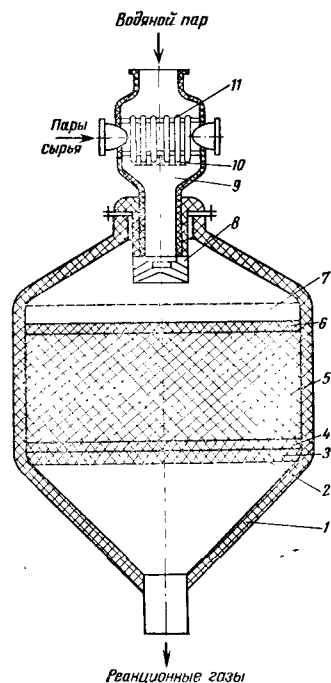
Применяемые в промышленности катализаторы являются практически саморегенерирующимися и могут работать около двух лет.

Аппаратурное оформление. Для дегидрирования используют реакторы двух типов: изотермические (трубчатые) и адиабатические. В изотермических реакторах дегидрирование проводят при постоянной оптимальной температуре (625—650°C), что обеспечивает наибольший выход стирола. Реактор трубчатого типа представляет собой металлический цилиндрический кожух, футерованный внутри огнеупорным кирпичом. Внутри реактора установлена трубчатка из труб (реторт), заполняемых катализатором и обогреваемых снаружи горячими дымовыми газами. Межтрубное пространство разделено вертикальной перегородкой на две равные части, что позволяет обогревать трубки с двух сторон сжиганием топливного газа. Диаметр и число труб могут колебаться, высота труб около 3,0 м. Трубы внутри плакированы медно-марганцевым сплавом во избежание разложения этилбензола при контакте с железом.

Трубчатые реакторы позволяют осуществлять дегидрирование в оптимальных условиях при минимальном расходе пара. Вместе с тем они обладают большим недостатком: затруднен

Рис. 6.3. Реактор адиабатического типа для дегидрирования этилбензола:

1 — корпус; 2, 7 — решетки; 3, 4, 6 — слои насадок; 5 — катализатор; 8 — распределительное устройство; 9 — смесительное устройство; 10 — сопла; 11 — трубы.



подвод теплоты, необходимой для проведения эндотермической реакции в агрегатах большой единичной мощности.

В адиабатических реакторах теплота подводится с перегретым паром в большем количестве по сравнению с трубчатыми реакторами. Это позволяет сооружать агрегаты практически неограниченной единичной мощности.

Адиабатический реактор, применяемый для дегидрирования этилбензола (рис. 6.3), — это аппарат цилиндрической формы с коническими крышкой и днищем, изготовленный из углеродистой стали и футерованный огнеупорным материалом. На решетке 2 находятся два слоя насадки 3 и 4 и стационарный слой катализатора 5 высотой 1,5—1,8 м. Диаметр реактора около 4 м, высота цилиндрической части около 2,5 м, общая высота 7,5 м.

При дегидрировании в одну ступень перегретый пар с температурой около 750°C и смесь паров этилбензола с водяным паром при 560°C поступают в верхнюю часть реактора. После смесительного устройства 9 и распределительного устройства 8 смесь при 640°C проходит через слой катализатора сверху вниз. Реакционные газы выходят из нижней части реактора с температурой около 590°C. Таким образом, в одноступенчатом адиабатическом реакторе процесс дегидрирования протекает с отклонениями от оптимальной температуры до 50°C.

В целях приближения температурных условий дегидрирования в адиабатических реакторах к условиям в изотермических реакторах процесс осуществляют в несколько ступеней с дополнительным подогревом контактного газа в выносных перегревателях после каждой ступени. Так, при двухступенчатом дегидрировании контактный газ после первой ступени подогревается до температуры, при которой парогазовая смесь поступала в первую ступень. За счет применения двухступенчатого дегидрирования конверсия этилбензола повышается до 60% при селективности 86%.

Технологическая схема. Схема дегидрирования этилбензола в одноступенчатом реакторе адиабатического типа приведена на рис. 6.4.

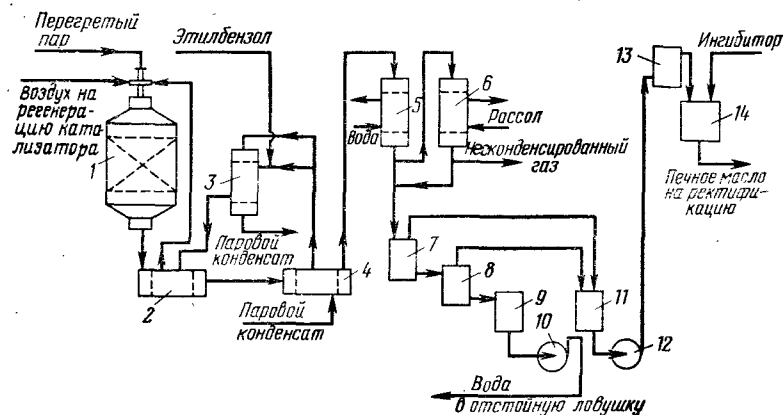


Рис. 6.4. Схема дегидрирования этилбензола в одноступенчатом реакторе адиабатического типа:

1 — реактор; 2 — перегреватель; 3 — испаритель; 4 — котел-утилизатор; 5 — водяной конденсатор; 6 — рассольный конденсатор; 7, 8, 13 — отстойники; 9, 11 — сборники; 10, 12 — насосы; 14 — аппарат для стабилизации.

Этилбензол, смешанный с водяным паром в массовом соотношении 1:0,5, из котла-утилизатора 4 непрерывно подается в испаритель 3, обогреваемый глухим паром. Из испарителя этилбензольная шихта, нагретая до 130°C, поступает в перегреватель 2, обогреваемый контактным газом, откуда, перегретая до 560°C, подается в смесительную камеру реактора 1. В камере шихта смешивается с перегретым до 725—750°C водяным паром до массового соотношения 1:2,6, а затем при температуре 640°C поступает на контактирование.

Контактный газ, выходящий из реактора 1 с температурой 590°C, проходит перегреватель 2 и котел-утилизатор 4, где отдает большую часть своей теплоты. После этого он поступает в пенные аппараты для улавливания катализаторной пыли (на схеме не показаны) и затем на конденсацию в конденсаторы 5 и 6. Несконденсированный газ, состоящий из водорода и метана, может быть использован как топливный.

Конденсат из конденсаторов 5 и 6 отделяется от воды в отстойниках 7 и 8, вода собирается в емкость 9, а углеводороды — в емкость 11. Вода насосом 10 направляется в отстойную

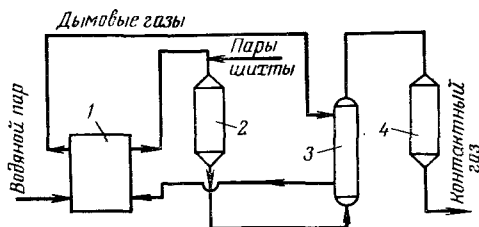


Рис. 6.5. Схема дегидрирования этилбензола в двухступенчатом реакторе:

1 — перегреватель сырья и водяного пара; 2 — реактор первой ступени; 3 — теплообменник; 4 — реактор второй ступени.

ловушку, углеводороды насосом 12 подаются в отстойник 13 для дальнейшего отделения от воды и далее в емкость 14, где они заправляются ингибитором (гидрохиноном, *n*-гидрокси-фениламином и др.).

Ингибированные углеводороды (печное масло) направляются на ректификацию. Ниже приведен примерный массовый состав печного масла, %:

Стирол	54,0
Этилбензол	41,8
Бензол	1,8
Толуол	2,2
Смола	0,2

Принципиальная схема дегидрирования этилбензола в двухступенчатом адиабатическом реакторе приведена на рис. 6.5.

Пары шихты в смеси с перегретым водяным паром из перегревателя поступают в реактор первой ступени 2, по выходе из которого реакционные газы поступают в теплообменник 3, где подогреваются циркулирующими дымовыми газами из перегревателя 1. Подогретые до требуемой температуры реакционные газы поступают затем в реактор второй ступени 4, откуда контактный газ поступает на дальнейшую переработку.

6.2.4. Выделение стирола из печного масла и дополнительная очистка

Выделение чистого высококонцентрированного стирола из печного масла является довольно сложной задачей из-за близости температур кипения стирола (145,2°C) и этилбензола (136,2°C), а также склонности стирола к полимеризации при повышенных температурах. Поэтому выделение стирола осуществляют вакуумной ректификацией при пониженных температурах.

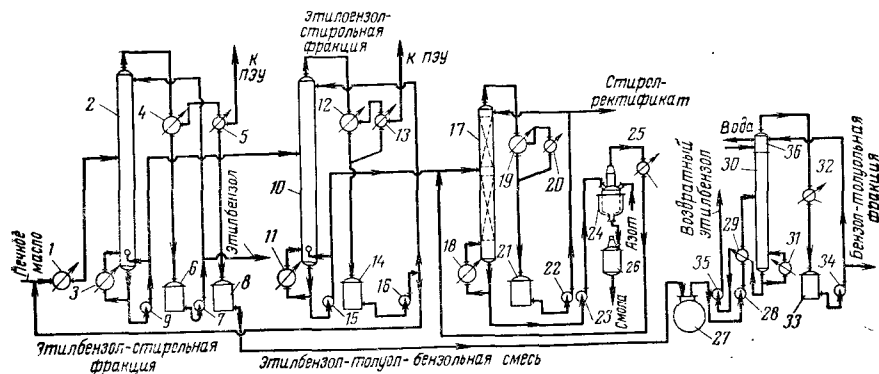


Рис. 6.6. Схема выделения стирола-ректификата из печного масла:

1, 29 — подогреватели; 2, 10, 17, 30 — ректификационные колонны; 3, 11, 18, 31 — кипятильники; 4, 5, 12, 13, 19, 20, 25, 32 — конденсаторы; 6, 8, 14, 21, 33 — сборники; 7, 9, 15, 16, 22, 23, 28, 34, 35 — насосы; 24 — пленочно-роторный испаритель; 26 — сборник с мешалкой; 27 — цистерна; 36 — дефлегматор; ПЭУ — паровая установка.

Ректификационный агрегат состоит из трех колонн, работающих при остаточном давлении в верхней части 2660—13330 Па, температуре верха 40—50 °С и температуре куба 84—100 °С. Вакуум в ректификационных колоннах создается парожекционными установками. Для снижения выхода полистирола в процессе ректификации во все колонны вводится ингибитор.

Схема выделения стирола-ректификата из печного масла показана на рис. 6.6.

Печное масло из цеха дегидрирования вместе с возвратной этилбензол-стирольной фракцией через подогреватель 1, обогреваемый глухим паром, поступает на ректификационную колонну 2, имеющую 40 ситчатых тарелок. Фракция, отбираемая из верхней части колонны 2 (погон) и состоящая из этилбензола, бензола и толуола, подвергается фракционной конденсации. В конденсаторе 4, охлаждаемом водой, получают возвратный этилбензол, содержащий 98% этилбензола и 2% толуола. Этилбензол поступает в сборник 6, откуда насосом 7 часть его возвращается в колонну 2 в виде флегмы, а остальное поступает на склад и на повторное дегидрирование. Несконденсировавшиеся в конденсаторе 4 пары поступают в рассольный конденсатор 5, где конденсируется смесь, содержащая 70—75% этилбензола, 20—25% толуола и 3—5% бензола. Конденсат подается в сборник 8, а оттуда на узел выделения этилбензола (27—34).

Кубовая жидкость колонны 2 обогревается глухим паром в кипятильнике 3. Колонна 2 работает при остаточном давлении верха 13330 Па, температуре верха 40 °С и температуре куба 100 °С.

Кубовая жидкость, содержащая около 80% стирола и 20% этилбензола, насосом 9 подается в колонну 10, обогреваемую глухим паром в кипятильнике 11.

Колонна 10 имеет 130 ситчатых тарелок, работает при остаточном давлении 2666 Па, температуре верха 46 °С и температуре куба 92—100 °С. Вместо одной колонны со 130 тарелками иногда устанавливают две последовательно работающих колонны с общим числом тарелок равным 130. Погоном колонны 10 является этилбензол-стирольная фракция, которая после водяного конденсатора 12 и рассольного конденсатора 13 поступает в сборник 14, откуда насосом 16 часть конденсата возвращается в колонну 10 в виде флегмы, а часть присоединяется к печному маслу, поступающему в колонну 2.

Кубовая жидкость колонны 10 — стирол-сырец — насосом 15 подается на окончательную ректификацию в колонну 17. Отбираемый из верхней части колонны 17 стирол-ректификат конденсируется в конденсаторах 19 и 20 и затем поступает в емкость 21, откуда часть его насосом 22 подается в колонну в виде флегмы, а часть поступает на склад. Состав ректификата: 99,8% стирола и 0,2% этилбензола. Кубовая жидкость колон-

Таблица 6.4. Технические требования к качеству стирола для производства СК.

Показатели	Высший сорт	1-й сорт
Внешний вид	Прозрачная однородная жидкость без механических примесей и нерастворенной влаги	
Массовый состав, %		
стирол, не менее	99,8	99,6
примеси, не более		
дивинилбензол	0,0005	0,0005
карбонильные соединения (в пересчете на бензальдегид)	0,01	0,02
пероксид		
в пересчете на диэтилпероксид	0,003	0,003
в пересчете на активный кислород	0,0006	0,0006
полимер	Отсутствие	
стабилизатор <i>n</i> -трет-бутилпирокатехин	0,0005—0,001	0,0005—0,001
Основность, мг HCl/г стирола, не более	0,0006	0,001
Цветность по платиново-кобальтовой шкале	10	10

ны 17, содержащая до 40% стирола (остальное полимеры, ингибитор и пр.), насосом 23 подается в пленочно-роторный испаритель 24, обогреваемый глухим паром. Пары стирола конденсируются в водяном конденсаторе 25, и конденсат возвращается на ректификацию в колонну 17. Остаток (смола) из испарителя поступает в сборник с мешалкой 26, а затем на сжигание.

Жидкая фракция, поступившая на узел выделения этилбензола, из емкости 27 насосом 28 подается в колонну 30 через подогреватель 29, обогреваемый кубовым остатком этой колонны — возвратным этилбензолом. Колонна 30 дополнительно обогревается кипятильником 31 и работает при атмосферном давлении. Погон колонны 30 поступает в водяной конденсатор 32, а затем — в сборник 33. Насосом 34 часть погона возвращается в колонну 30 в виде флегмы, остаток поступает в емкости бензол-толуольной фракции. В полученной бензол-толуольной фракции содержится 14% бензола и 86% толуола. Эта фракция возвращается на нефтеперерабатывающий завод. Этилбензол из куба колонны 30 проходит подогреватель 29 и поступает в линию возвратного этилбензола.

Полученный стирол-ректификат в зависимости от сорта должен отвечать следующим требованиям (табл. 6.4).

6.3. СВОЙСТВА α -МЕТИЛСТИРОЛА

α -Метилстирол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ является гомологом стирола, у которого один атом водорода замещен метильной группой. α -Метилстирол — бесцветная, горючая, легкоподвижная жидкость с резким специфическим запахом.

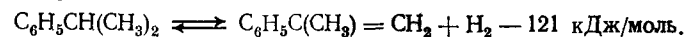
Чистый α -метилстирол при хранении не полимеризуется, но незначительные примеси оказывают каталитическое действие на его полимеризацию. Как сомономер он имеет ряд преимуществ перед стиролом: более высокий выход в процессе получения, легкое выделение из продуктов реакции при перегонке и очистке, отсутствие склонности к самопроизвольной полимеризации. Пары α -метилстирола токсичны, ПДК его паров в воздухе рабочих помещений 5 мг/м³.

Некоторые свойства α -метилстирола приведены ниже:

Молекулярная масса	118,08
Плотность, г/см ³	0,908
Температура, °C	
кипения	161
плавления	—20
вспышки	38
самовоспламенения	540
Теплота полимеризации, кДж/моль	35,2
Концентрационные пределы воспламенения паров в смеси с воздухом, % (по объему)	0,85—3,4

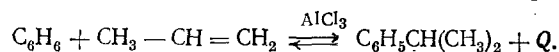
6.4. ПОЛУЧЕНИЕ α -МЕТИЛСТИРОЛА

В промышленности α -метилстирол получают дегидрированием изопропилбензола:



Изопропилбензол (кумол) — бесцветная прозрачная легкоподвижная жидкость с запахом хвои.

Процесс получения изопропилбензола алкилированием бензола пропиленом (или концентрированной пропиленовой фракцией) аналогичен процессу алкилирования бензола этиленом и осуществляется в присутствии тех же катализаторов:



В качестве побочных продуктов при этой реакции образуются полиалкилбензолы. При этом за счет присутствующих в пропан-пропиленовой фракции этилена и бутиленов получают также этилбензол и бутилбензол. Полиалкилбензолы в присутствии избытка бензола и хлорида алюминия деалкилируются с образованием низших алкилбензолов.

Пропилен, применяемый для получения изопропилбензола, должен иметь следующий объемный состав, %:

Пропилен, не менее	99,0
Примеси, не более	
этилен, ацетилен, метилацетилен, углеводороды C ₄ , диены (в сумме)	0,165
серусодержащие соединения (в пересчете на серу), мг/м ³	5

Основные параметры процесса алкилирования бензола пропиленом в зависимости от применяемого катализатора охарактеризованы в табл. 6.5.

Таблица 6.5. Основные параметры процесса алкилирования бензола пропиленом на разных катализаторах

Показатели	AlCl ₃	H ₃ PO ₄ (на кизельгуре)	H ₂ SO ₄ (88—90%-ная)
Молярное отношение бензол:пропилен	2,5:1	4:1	4:1
Избыточное давление, МПа	0,1—0,5	1,5—2,5	0,4—1,0
Температура, °C	70—90	250	35—40
Расход катализатора на 1 т изопропилбензола, кг	20	4—6	120—150
Съем изопропилбензола с 1 м ³ объема реактора, кг/ч	150—250	150—300	200
Объемная концентрация пропилена, %	35—80	35	35—80
Массовая конверсия пропилена за 1 проход, %	99	70—90	99
Массовый состав продуктов алкилирования, %			
бензол	61—71	76	74
изопропилбензол	26—38	21	24
полиалкилбензолы	1	3	2

Получаемый изопропилбензол должен иметь следующий массовый состав, %:

Изопропилбензол, не менее	99,7
Непредельные углеводороды, не более	0,002
Сера, не более	0,001

При дегидрировании изопропилбензола, так же как при дегидрировании этилбензола, кроме целевого продукта получают побочные продукты: бензол, толуол, этилбензол, стирол, пропилен, водород и др. Разбавление водяным паром снижает парциальное давление изопропилбензола, что благоприятно влияет на выход целевого продукта и понижает температуру процесса. Процесс дегидрирования осуществляют аналогично дегидрированию этилбензола, но при более низких температурах. Катализаторы, схема и основной реактор такие же, как при дегидрировании этилбензола (см. рис. 6.3 и 6.4).

Ниже приведены оптимальные условия дегидрирования изопропилбензола:

Температура, °C	580
Объемная скорость подачи жидкого изопропилбензола, ч ⁻¹	0,3
Массовая конверсия изопропилбензола, %	
при одноступенчатом дегидрировании	45—46
при двухступенчатом дегидрировании	60
Массовый выход α -метилстирола (на разложившийся изопропилбензол), %	82—86
Массовое содержание α -метилстирола в печном масле, %	39—40

Выделение α -метилстирола-ректификата из печного масла аналогично выделению и очистке стирола (см. рис. 6.6).

Ниже приводятся технические требования к α -метилстиролу-ректификату, предназначенному для производства бутадиен- α -метилстирольных каучуков:

Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость без механических примесей; при добавлении стабилизатора допускается слабо-желтая окраска
Массовый состав, %	
α -метилстирол, не менее	99,7
примеси, не более	
пропиленбензол и стирол (в сумме)	0,03
фенол	0,0005
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,908—0,911
Показатель преломления при 20 °С	1,5382—1,5390

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Применение стирола и α -метилстирола в производстве СК.
2. Требования к бензолу, этилену и пропилену в производстве стирола и α -метилстирола.
3. Способы получения стирола и α -метилстирола.
4. Принципиальная схема получения этилбензола (изопропилбензола).
5. Метод выделения стирола (α -метилстирола) из печного масла.
6. Чем вызвано применение вакуума при выделении стирола (α -метилстирола) из печного масла?
7. Основное оборудование при получении стирола (α -метилстирола).
8. Основные требования к качеству стирола и α -метилстирола, используемых в производстве СК.

ГЛАВА 7

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА

7.1. СВОЙСТВА, СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА

Изобутилен используется в промышленности СК в качестве мономера для получения полиизобутиленов и бутилкаучука и в качестве исходного сырья для получения изопрена (см. гл. 4).

При нормальных условиях изобутилен $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ — это бесцветный газ, обладающий неприятным запахом. Ниже приведены показатели некоторых свойств изобутилена:

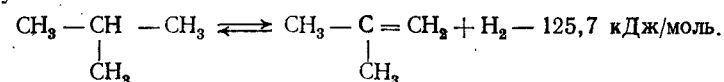
Молекулярная масса	56,08
Плотность (в жидком состоянии), г/см ³	0,6002
Температура, °С	
кипения	—7
плавления	—140
самовоспламенения	465
Теплота, кДж/моль	
испарения	22,3
полимеризации	53,6
Концентрационные пределы воспламенения в смеси с воздухом, % (по объему)	1,8—8,9

До организации в СССР производства стереорегулярного изопренового каучука потребность в изобутилене была сравнительно небольшой. Теперь, когда налажены крупнотоннажное производство изопренового каучука и производство изопрена из изобутилена и формальдегида, потребность в изобутилене резко возросла. Его стали получать дегидрированием изобутана, что значительно увеличило потребность промышленности в изобутане. Одним из путей увеличения ресурсов изобутана является изомеризация бутана. Изобутан получают из головных фракций бензина с нефтеперерабатывающих установок и нестабильного бензина с газобензиновых заводов.

В настоящее время в промышленном масштабе изобутилен получают в основном дегидрированием изобутана и выделением из фракций C_4 нефтепереработки и пиролиза нефтепродуктов. Разработан также метод совместного получения оксида пропилена и изобутилена. Другие методы выделения в промышленности находят ограниченное применение.

7.2. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ИЗОБУТАНА

Изобутилен получают каталитическим дегидрированием изобутана:



Как и остальные реакции каталитического дегидрирования углеводородов, дегидрирование изобутана является обратимой эндотермической реакцией. На равновесие реакции оказывают влияние такие факторы, как состав катализатора, содержание примесей в изобутановой фракции, температура, давление и др.

Для дегидрирования изобутана в СССР применяют алюмохромовый катализатор ИМ-2201. Температура процесса дегидрирования имеет большое значение. Повышение температуры выше оптимальной сдвигает равновесие вправо, однако чрезмерное повышение может привести к расщеплению изобутана и изобутилена. При понижении температуры ниже оптимальной равновесие сдвигается влево, в сторону образования изобутана. Оптимальная температура процесса на катализаторе ИМ-2201 составляет 560—600 °С.

В процессе дегидрирования на катализаторе отлагается кокс, в связи с чем катализатор постепенно теряет свою активность. Для восстановления активности катализатор регенерируют. Процесс регенерации заключается в сжигании кокса, отложившегося на катализаторе (это осуществляется подачей горячего воздуха и топлива), и в окислении трехвалентного хрома до шестивалентного. Регенерация катализатора производится при температуре выше 600 °С. Для обеспечения необходимого количества теплоты при дегидрировании регенерированный катали-

затор возвращается в реактор при температуре примерно на 50 °С выше, чем требуется для реакции.

Поскольку катализатор чувствителен к содержанию в исходном сырье влаги и серы, то содержание влаги в изобутане не должно превышать 0,12%, а сернистых соединений (в пересчете на серу) — 0,005%.

Содержание в исходном сырье заметных количеств изобутилена также нежелательно, так как он в процессе дегидрирования частично разлагается с образованием кокса, что тормозит реакцию дегидрирования изобутана. Массовое содержание изобутилена в исходной фракции должно быть примерно 95%. Выход изобутилена на пропущенный изобутан при дегидрировании составляет 42—48%, а на разложенный изобутан — 82—88% при оптимальной объемной скорости подачи сырья 300 ч⁻¹.

Процесс дегидрирования изобутана в изобутилен аналогичен процессам дегидрирования бутана в *n*-бутилены или изопентана в изоамилены (см. рис. 2.6). Получающийся в результате дегидрирования изобутана контактный газ после котла-утилизатора направляется на окончательное обеспыливание водой в промывном скруббере и затем на установку газоразделения, где получают изобутан-изобутиленовую фракцию с массовым содержанием изобутилена 40—45%; ее используют для синтеза диметилдиоксана, а из него — изопрена. При необходимости получения высококонцентрированного изобутилена, в частности для производства полиизобутиленов или бутилкаучука, изобутилен выделяют из изобутан-изобутиленовой фракции либо поглощением серной кислотой, либо гидратацией на катионообменных смолах.

7.3. ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА ИЗ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ C₄

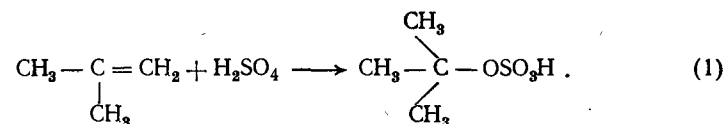
Выделение изобутилена из фракций C₄ газов, полученных при добыче и переработке нефти, осуществляется в основном двумя способами: поглощением серной кислотой и жидкостной гидратацией на ионообменных смолах.

7.3.1. Поглощение изобутилена серной кислотой

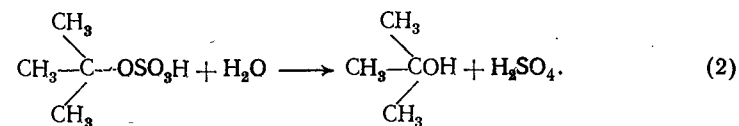
Обработка в определенных условиях серной кислотой различных бутилен-бутадиеновых фракций, содержащих изобутилен, позволяет практически полностью поглотить изобутилен в виде изобутилсерной кислоты. Остальные непредельные углеводороды C₄ практически не вступают в реакцию с серной кислотой.

Метод выделения изобутилена из фракции C₄ основан на работах А. М. Бутлерова. В 1873 г. Бутлеров установил, что при взаимодействии изобутилена с 55—65%-ной серной кислотой в зависимости от температурных условий может получаться либо изобутилсерная кислота, либо полимеры изобутилена.

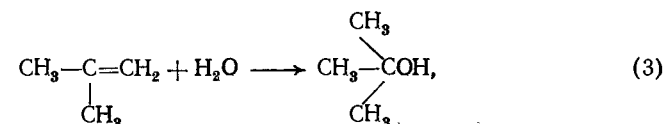
Изобутилсерная кислота образуется при реакции изобутилена с серной кислотой на холоду:



Изобутилсерная кислота при разбавлении водой легко гидролизруется с образованием триметилкарбинола:

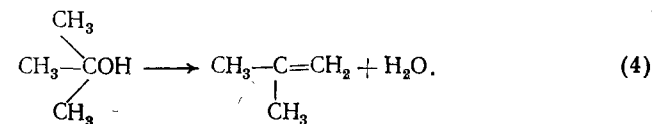


Наряду с реакцией (1) может протекать прямая гидратация изобутилена с образованием триметилкарбинола:



причем роль реакции (3) возрастает со снижением концентрации кислоты в зоне реакции.

Если концентрация серной кислоты, полученной при гидролизе, будет достаточно высокой, то параллельно с гидролизом происходит и дегидратация триметилкарбинола с выделением изобутилена:



При использовании разбавленной серной кислоты происходит прямая гидратация изобутилена в триметилкарбинол, при использовании концентрированной кислоты — образование изобутилсерной кислоты. При поглощении газов кислотой средней концентрации обе реакции идут параллельно. При повышении концентрации кислоты увеличивается поглощение других углеводородов (*n*-бутиленов и бутадиена). Температура также влияет на взаимодействие кислоты с углеводородами: при повышении температуры происходит полимеризация углеводородов. Поэтому извлечение изобутилена серной кислотой следует проводить при 10—30 °С.

Бутилены нормального строения реагируют с серной кислотой значительно медленней, чем изобутилен. Показатели сорбции изобутилена и *n*-бутиленов серной кислотой приведены ниже:

ции. Процесс осложняется также необходимостью применения специальных кислотоупорных материалов.

За рубежом в промышленности для выделения изобутилена пользуются 50%-ной серной кислотой (способ фирмы «Компани Франсез де Рафинаж») и 45%-ной серной кислотой (способ фирмы «БАСФ»).

Схема выделения изобутилена 50%-ной кислотой отличается от приведенной на рис. 7.1 отсутствием узла упарки кислоты, так как регенерация изобутилена из сернокислого экстракта проводится без разбавления кислоты. Преимуществами данного процесса являются высокая избирательность, исключение операции упарки кислоты, возможность извлекать изобутилен из фракций, содержащих до 50% бутадиена. К недостаткам процесса относятся меньшая скорость экстракции изобутилена и более высокая коррозия оборудования.

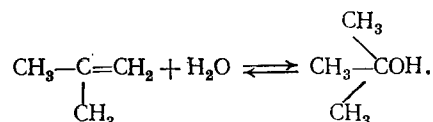
Процесс выделения изобутилена 45%-ной серной кислотой осуществляется в газовой фазе. Изобутилен получают через стадию образования триметилкарбинола, выделяемого из экстракта под вакуумом с последующей дегидратацией триметилкарбинола на оксиде алюминия. Достоинствами процесса являются высокая избирательность и использование теплоты испарения углеводородов для отвода теплоты реакции.

К недостаткам процесса относятся низкая скорость реакции и высокая коррозионная агрессивность среды.

Получаемый изобутилен содержит 99,93% основного продукта.

7.3.2. Выделение изобутилена на ионообменных катализаторах

Метод выделения изобутилена из фракций C_4 на ионообменных катализаторах основан на обратимой реакции изобутилена с водой:



Эта реакция может проходить в газовой фазе, в жидкой и в системе газ (изобутилен) — жидкость (вода). Процесс состоит из двух главных стадий: гидратации изобутилена с образованием триметилкарбинола и дегидратации последнего.

В качестве катализаторов обеих стадий можно использовать катиониты.

В промышленность внедрен способ гидратации изобутилена на катионитах в среде растворителя, смешивающегося с водой и изобутиленом в любых отношениях, что значительно повышает скорость гидратации изобутилена. Получаемый при этом высококачественный изобутилен пригоден для производства бутилкаучука и изопрена (через диметилдиоксан). Этот способ проще сернокислотного, более экономичен, эффективен и не

требует применения специальных кислотоупорных сталей для изготовления аппаратуры.

Ниже приведен массовый состав товарного изобутилена, получаемого при данном процессе, %:

Изобутилен, не менее	99,95
Примеси, не более	
углеводороды C_4	0,05
» C_3	0,001
влага	0,002
спирт (триметилкарбинол)	0,005
карбонильные соединения	0,0005
димеры изобутилена	Отсутствие
ацетиленовые соединения	»

Принципиальная схема процесса приведена на рис. 7.2.

Жидкую фракцию C_4 , содержащую изобутилен, смешивают в смесителе 2 с водным раствором растворителя, поступающим из емкости 1, подогревают и подают на гидратацию в аппарат 3, заполненный катализатором. Продукты реакции из гидрататора 3 после снижения давления с 2 до 0,5 МПа поступают в буфер-испаритель 4. Испарившиеся непрореагировавшие углеводороды выводятся для соответствующей переработки. Раствор триметилкарбинола в воде и растворитель из испарителя 4 поступают в ректификационную колонну 5, из которой сверху отбирают азеотроп, содержащий 88% спирта и 12% воды. Из куба колонны 5 смесь воды и растворителя, пройдя ионитовую очистку 12, возвращается в емкость 1 для повторного использования. Полученный в колонне 5 азеотроп поступает в ректификационную колонну 6 для отгонки остатков фракции C_4 , а затем в дегидрататор 7. Дегидрататор представ-

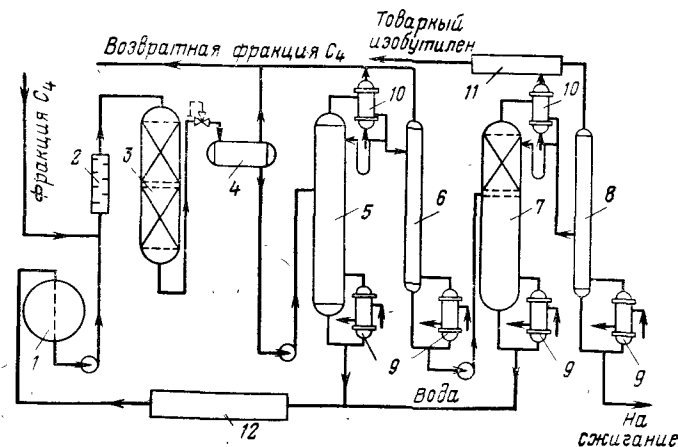


Рис. 7.2. Схема выделения изобутилена из фракции C_4 на ионообменных катализаторах: 1 — емкость для водного раствора полярного растворителя; 2 — смеситель; 3 — гидрататор; 4 — буфер-испаритель; 5, 6, 8 — ректификационные колонны; 7 — дегидрататор; 9 — кипятильник; 10 — дефлегматор; 11 — осушитель; 12 — очиститель.

Таблица 7.1. Технические требования к изобутилену для производства СК

Показатели	Высшая категория	Первая категория
Внешний вид в сжиженном состоянии	Бесцветная	прозрачная жид-
Реакция среды	нейтральная	
Массовый состав, %		
изобутилен, не менее	99,93	99,9
примеси, не более		
диизобутилен	0,02	0,02
n-бутилены	0,01	0,05
бутадиен	0,02	0,02
углеводороды C ₃ , C ₄	0,01	0,01
углеводороды C ₅	0,01	0,01
влага	0,002	0,002
спирты (метанол, этанол, триметилкарбинол)	0,001	0,001
карбонильные соединения	0,0002	0,0002
ацетиленовые соединения	Отсутствие	

ляет собой вертикальную колонну, верхняя часть которой заполнена катализатором.

Из верхней части дегидрататора выделяется изобутилен, который после ректификации в колонне 8 и осушки является товарным продуктом.

Воду из куба дегидрататора 7 подают после ионитовой очистки в емкость 1 на повторное использование.

Все оборудование установки, в которой циркулирует вода, выполняют из нержавеющей стали или защищают антикоррозионным покрытием для предотвращения попадания в воду ионов железа, отравляющих катализатор.

Требования к товарному изобутилену в зависимости от категории приведены в табл. 7.1.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Свойства изобутилена.
2. Способы получения изобутилена.
3. Области применения изобутилена в промышленности СК.
4. Получение изобутилена дегидрированием изобутана: катализаторы, параметры и основное оборудование процесса.
5. Расскажите о методах выделения изобутилена из смесей углеводородов C₄.
6. Требования к изобутилену, применяемому для производства СК.

ГЛАВА 8

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

8.1. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И СВОЙСТВА НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Нитрил акриловой кислоты находит широкое применение в промышленности синтетического каучука, а также в производстве синтетических волокон. В промышленности СК при совместной полимеризации бутадиена и нитрила акриловой кислоты получают бутадиен-нитрильные каучуки различных марок.

Нитрил акриловой кислоты (НАК, акрилонитрил) $\text{CH}_2=\text{CHON}$ при атмосферном давлении — бесцветная, токсичная, легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом, способная полимеризоваться. Ниже приведены основные физические свойства НАК:

Молекулярная масса	53,06
Плотность жидкости, г/см ³	0,811
Температура, °C	
кипения	77,3
плавления	-83
вспышки	0
самовоспламенения	370
Концентрационные пределы воспламенения паров в смеси с воздухом, % (по объему)	3—17
Теплота полимеризации, кДж/моль	77
Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны, мг/см ³	0,5

Для предотвращения самопроизвольной полимеризации НАК хранят при комнатной температуре в присутствии ингибитора (гидрохинона и др.).

8.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В настоящее время в промышленности освоены следующие способы получения нитрила акриловой кислоты: взаимодействие ацетилена и циановодорода на катализаторе, состоящем из смеси хлоридов меди, аммония и натрия, из этиленоксида и циановодорода, и из пропилена и аммиака.

8.2.1. Получение НАК из ацетилена и циановодорода

В результате взаимодействия ацетилена и циановодорода по реакции



получается нитрил акриловой кислоты. Технологическая схема этого процесса представлена на рис. 8.1.

Циановодород и ацетилен в соотношении 1:10 подают в нижнюю часть реактора 1 через барботер. Реактор заполнен катализаторным раствором, который состоит из смеси хлоридов меди, аммония и натрия. Процесс проходит при температуре 80 °C и давлении 0,1 МПа. Образующиеся продукты реакции

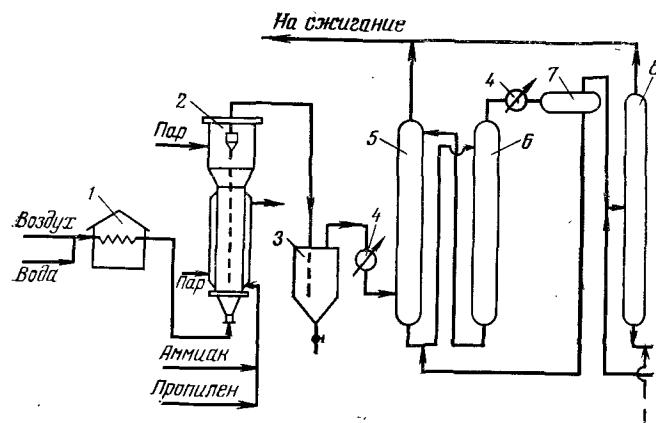


Рис. 8.2. Схема получения НАК

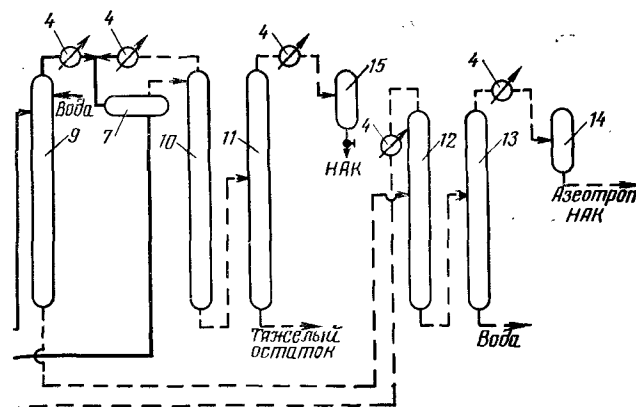
1 — печь; 2 — реактор; 3 — нейтрализатор; 4 — холодильник; 5 — абсорбер; 6 — отпарная колонна; 7 — сепаратор; 8 — колонна для отбора легкой фракции; 9 — колонна экстракта НАК; 10 — колонна азеотропной осушки; 11 — колонна для отбора чистотонитрила; 12 — колонна для отбора концентрированного ацетонитрила; 13 — колонна для отбора концентрированного ацетонитрила; 14 — сборник азеотропа

Кубовый продукт колонны 8 поступает на экстрактивную дистилляцию в колонну 9 для отделения НАК от ацетонитрила. Дистиллят — водный азеотроп НАК — охлаждается и расслаивается в сепараторе 7. Нижний слой, содержащий незначительное количество НАК, возвращается в колонну 8. Верхний обогащенный слой направляется для азеотропной осушки в колонну 10, из верхней части которой отгоняется азеотроп НАК — вода.

Неочищенный НАК из куба колонны 10 поступает для окончательной очистки в колонну 11, из верхней части которой отбирается НАК с концентрацией 99,60%. Водный раствор ацетонитрила из куба колонны 9 поступает в колонну 12 для отгонки следов НАК, откуда он возвращается в колонну 9. Кубовый продукт колонны 12 подвергается азеотропной дистиляции в колонне 13, из верхней части которой отгоняется азеотроп ацетонитрил — вода.

Таблица 8.1. Экономическая оценка основных методов получения НАК

Показатели	Из ацетилена и циановодорода	Из пропилена и аммиака
Удельные капиталовложения в объекты основного производственного назначения, %		
собственно в производство НАК	100	165
с учетом сопряженных капиталовложений в производство сырья и полупродуктов	289	216
Себестоимость НАК, %	100	63



из пропилена и аммиака:

колонна; 7 — сепаратор; 8 — колонна для отбора легкой фракции; 9 — колонна экстракта НАК; 10 — колонна азеотропной осушки; 11 — колонна для отбора чистотонитрила; 12 — колонна для отбора концентрированного ацетонитрила; 13 — колонна для отбора концентрированного ацетонитрила; 14 — сборник азеотропа

Прямой синтез НАК из пропилена и аммиака экономически выгоднее получения из ацетилена и циановодорода. Некоторые экономические показатели обоих способов сравниваются в табл. 8.1.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Значение нитрила акриловой кислоты в производстве СК.
2. Свойства нитрила акриловой кислоты.
3. Какие вы знаете промышленные способы получения нитрила акриловой кислоты? Перечислите их преимущества и недостатки.
4. Расскажите о механизме получения нитрила акриловой кислоты из пропилена и аммиака; укажите преимущества этого способа перед другими.
5. Сравните экономические показатели методов получения нитрила акриловой кислоты из ацетилена и циановодорода и из пропилена и аммиака.

СИНТЕЗ КАУЧУКОВ

ГЛАВА 9

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СИНТЕЗЕ КАУЧУКОВ

9.1. ПОНЯТИЕ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Если XIX век часто называют веком пара и электричества, то XX век стал веком атомной энергии и полимерных материалов. Так характеризовал академик Н. Н. Семенов роль полимерных материалов в нашей жизни.

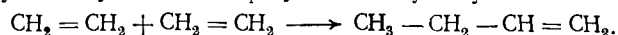
Особенность каучукоподобных полимеров по сравнению с другими полимерными соединениями состоит в том, что они обладают свойством высокой эластичности, т. е. способности к большому обратимым деформациям при малом модуле упругости в широком диапазоне температур. Это свойство, обусловленное их молекулярной структурой, определяет их техническую ценность.

Синтетические каучуки относятся к высокомолекулярным полимерам цепного строения, т. е. состоят из цепных молекул, в которых тысячи повторяющихся мономерных звеньев соединены последовательно обычными валентными связями.

Свойства высокомолекулярных соединений, в том числе синтетических каучуков, определяются не только химической природой, но и структурными параметрами молекулярных цепей: их размерами, пространственным расположением мономерных звеньев, наличием разветвленных структур и т. д. и зависят от условий синтеза.

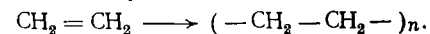
Образование макромолекулы. Полимерами называют соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся атомных группировок, соединенных химическими связями в длинные цепи. В зависимости от состава полимеры бывают органические, неорганические и элементарноорганические. Из них наибольшее значение имеют органические, поэтому именно на их примере мы рассмотрим основные закономерности строения полимеров.

Одним из наиболее распространенных органических полимеров является *полиэтилен* — продукт полимеризации этилена. Этилен относится к ненасыщенным углеводородам, легко вступающим в реакции присоединения. Так, из двух молекул этилена образуется молекула бутилена:



Исходный этилен называется *мономером*, полученный бутилен — *димером*. Если соединяются три молекулы этилена — образуется *тример*, четы-

ре — *тетрамер* и т. д. В случае соединения n молекул мономера, образуется полимер (от греческого слова polys — много):



Повторяющиеся группировки молекул мономеров называются *мономерными звеньями*, а молекула, составленная из большого числа звеньев — *макромолекулой* или *полимерной цепью*.

Макромолекула может быть построена из звеньев одинаковых мономеров или мономеров разного строения. В том случае если полимеры построены из одинаковых мономеров, они называются *гомополимерами*; полимерные соединения, цепи которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называются *сополимерами*.

Олигомеры и высокополимеры. Число звеньев в цепи, обозначенное буквой n , получило название *степень полимеризации*. Произведение степени полимеризации n на молекулярную массу звена $M_{\text{зв}}$ представляет собой молекулярную массу полимера:

$$M_{\text{пол}} = nM_{\text{зв}}.$$



Большинство полимеров, нашедших практическое применение, имеют различную степень полимеризации, благодаря чему их молекулярная масса колеблется от 5000 до 200 000. Полимеры, которые обладают высокой степенью полимеризации, называются *высокополимерами*, а полимеры с низкой степенью полимеризации — *олигомерами*, они занимают промежуточное положение между мономерами и полимерами. Их молекулярная масса составляет 500—5000.

Названия полимеров. Как правило, название полимера складывается из названия мономера и приставки «поли-» (см. табл. 9.1). Кроме того, у многих полимерных материалов имеются так называемые торговые, или фирменные, названия.

Линейные полимеры. Важнейшей характеристикой полимерной молекулы является ее гибкость. Гибкость макромолекулы обусловлена тем, что мономерные звенья при тепловом или любом ином движении вращаются вокруг простых (ординарных) связей основной цепи. Свобода поворотов ограничена главным образом вследствие взаимодействия боковых групп соседних звеньев.

Свойства полимеров зависят от геометрической формы макромолекул. Макромолекула линейного полимера в зависимости от геометрии элементарных звеньев и порядка их чередования может по форме приближаться к жесткой палочке (полифенилены, полиацетилены), спирали (пептиды, нуклеиновые кислоты) или клубку — глобуле (глобулярные белки). В зависимости от формы макромолекул линейные полимеры могут значительно различаться по свойствам, но в то же время они имеют ряд общих свойств, характерных именно для линейных полимеров, которые отличают их от полимеров с иной геометрической формой молекул.

Таблица 9.1. Наиболее распространенные полимеры, получаемые в промышленности

Мономер	Повторяющееся звено	Полимер
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этилен (этен)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ полиэтилен
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ винилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	$(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ поливинилхлорид
$\begin{array}{c} \text{HC}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ изобутилен (1-бутен)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$ полиизобутилен (полибутен)
$\text{CH}_2=\text{CH}$  стирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{benzene ring} \end{array} \right)_n$ полистирол
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ изопрен	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2-$	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$ полиизопрен (натуральный каучук)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ акрилонитрил	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-)_n$ полиакрилонитрил
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ винилиденхлорид	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right)_n$ поливинилиденхлорид
$\begin{array}{c} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{C} & = & \text{C} \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$ тетрафторэтилен	$\begin{array}{c} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$	$\left(\begin{array}{c} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right)_n$ политетрафторэтилен (фторопласт-4)

Все линейные полимеры могут быть в принципе переведены в раствор. Их растворы, даже небольшой концентрации, обладают высокой вязкостью. Особенностью растворения высокомолекулярных соединений является то, что оно протекает через стадию набухания.

Линейные полимеры отличаются хорошими физико-механическими свойствами: прочностью и эластичностью. Линейные макромолекулы могут достигать высокой степени ориентации друг относительно друга и иметь большую плотность упаковки.

Изменение формы молекул под влиянием теплового движения, не сопровождающееся разрывом химических связей, называется *конформационным превращением*.

Молекулярное строение полимера зависит от условий его получения и определяет свойства полимера. Основными факторами молекулярного строения помимо гибкости являются: 1) размер макромолекул, разветвленность и молекулярно-массовое распределение (ММР); 2) микроструктура макромолекул; 3) химическое строение, обуславливающее склонность эластомера к химическим реакциям.

Молекулярно-массовое распределение. Для низкомолекулярных соединений значение молекулярной массы — это константа, характеризующая индивидуальность химического соединения. Изменение молекулярной массы свидетельствует о переходе к другому веществу и сопровождается изменением свойств. Используя это, можно разделить вещества друг от друга, что видно из табл. 9.2.

По мере увеличения молекулярной массы различие в свойствах отдельных гомологов как бы сглаживается, и при достаточно высокой молекулярной массе гомологи (*полимергомологи*) теряют свою индивидуальность. Смесь полимергомологов современными методами можно разделить лишь на фракции, в каждую из которых войдет смесь близких по молекулярной массе веществ. Вследствие этого молекулярная масса полимеров — величина среднестатистическая, а не константа. Поэтому в химии высокомолекулярных соединений введено понятие *средней молекулярной массы*. Средняя молекулярная масса полимера не может однозначно характеризовать его свойства, так как при одинаковой средней молекулярной массе разные образцы полимера могут различаться по соотношению различных полимергомологов.

Для определения количественного распределения полимергомологов в полимере введено понятие *степени полидисперсности*. Степень полидисперсности определяется предельными значениями средних молекулярных масс фракций и выражается кривыми распределения по молекулярной массе. Существует

Таблица 9.2. Влияние молекулярной массы углеводородов на их физические свойства

Углеводороды	Формула	Молекулярная масса	Температура кипения, °C	Агрегатное состояние веществ
Метан	CH_4	16	-161,6	Газ
Этан	C_2H_6	30	-88,6	Газ
Пропан	C_3H_8	44	-42,1	Газ
Бутан	C_4H_{10}	58	-0,5	Газ
Пентан	C_5H_{12}	72	36	Жидкость
Пентатриаконтан	$\text{C}_{36}\text{H}_{74}$	506	—	Жидкость
Полиэтилен	$\text{C}_{>1000}\text{H}_{>2002}$	>14000	—	Твердый

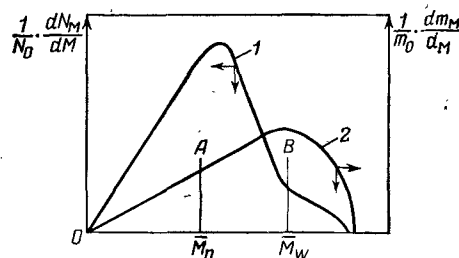


Рис. 9.1. Кривые ММР полимера: 1 — числовое ММР; 2 — массовое ММР; N_0 — общее число макромолекул; N_M — число молекул с молекулярной массой M ; m_0 — общая масса полимерного образца; m_M — масса молекул с молекулярной массой M ; A, B — центры тяжести площадей, ограниченных соответственно кривыми 1 и 2 и осью абсцисс.

вание ММР характерно только для полимеров. Любой образец полимера может быть охарактеризован кривой распределения по длинам или по молекулярным массам макромолекул, из которых он состоит. Кривые ММР строятся в координатах плотность распределения — молекулярная масса. Для количественного сравнения ММР различных образцов полимеров вводят понятие *среднечисленной молекулярной массы* \bar{M}_n . Она равна отношению общей массы полимера к общему числу макромолекул: m_0/N_0 . Однако \bar{M}_n не является исчерпывающей характеристикой ММР, так как полимеры с одинаковой \bar{M}_n могут иметь различные распределения. Поэтому при изучении размеров и структуры макромолекул вводится еще одно понятие — *среднемассовая молекулярная масса* \bar{M}_w . Физическое различие между \bar{M}_n и \bar{M}_w обусловлено характером эксперимента, с помощью которого эти значения были определены, т. е. основан ли этот эксперимент на определении числа макромолекул (молей) или на определении массовой концентрации полимера.

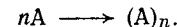
На рис. 9.1 представлены кривые числового и массового ММР одного образца полимера. Для любых полимеров $\bar{M}_w \geq \bar{M}_n$. Чем шире распределение, тем больше различие в форме кривых числового и массового распределений и тем больше отличаются \bar{M}_w и \bar{M}_n . Таким образом, отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n , называемое степенью полидисперсности, может служить характеристикой ширины ММР.

ММР и молекулярная масса влияют на физико-механические свойства полимеров непосредственно или косвенно, определяя кристаллическую структуру, плотность, степень ориентации. Исследования зависимостей прочности при растяжении, удлинения при разрыве, прочности при изгибе полистирола, полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и других полимеров показали, что прочность растет при увеличении \bar{M}_w и \bar{M}_n до некоторых критических значений, а затем сохраняется постоянной. Если значения \bar{M}_w и \bar{M}_n выше критических, то прочностные характеристики полимера не зависят от ММР.

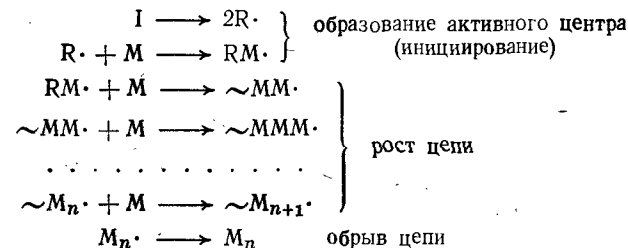
9.2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Существует два основных способа получения высокомолекулярных соединений: полимеризация и поликонденсация. Большую часть синтетических каучуков получают полимеризацией.

Полимеризация — это процесс получения высокомолекулярных соединений путем последовательного соединения молекул одного или нескольких мономеров. При этом элементарные звенья образующегося полимера не отличаются по составу от исходных мономеров. Полимеризация осуществляется в массе, в растворе, в эмульсии и в твердой фазе. Реакция полимеризации в общем виде может быть описана уравнением



Как и всякая цепная реакция, полимеризация состоит из трех элементарных стадий: образования активного центра, роста цепи и обрыва цепи. Эти реакции могут осуществляться разными способами, но всегда соблюдается следующая принципиальная схема процесса:



Здесь I — молекула инициатора; M — молекула мономера; $RM\cdot$ — активный центр; $\sim MM\cdot$, $\sim MMM\cdot$ — растущие цепи; M_n — молекула полимеров.

В зависимости от природы активного центра различают: *радикальную полимеризацию*, когда активными центрами являются свободные радикалы; *ионную полимеризацию*, когда активными центрами являются ионы; *ион-радикальную полимеризацию*, когда активными центрами являются ион-радикалы.

9.2.1. Радикальная полимеризация

В основе процессов получения синтетических каучуков обычно лежит радикальная полимеризация непредельных соединений.

В зависимости от способа *иницирования* — образования радикалов, начинающих реакцию, — различают термическую, фотохимическую, радиационную и инициированную полимеризацию.

Одним из наиболее распространенных методов полимеризации является инициированная полимеризация. При этом радикалы можно вводить или извне в свободном состоянии, или в виде *инициаторов* — соединений, которые в условиях реакции легко распадаются с образованием свободных радикалов. К ним относятся гидропероксиды (например, гидропероксиды бензола и изопропилбензола), персульфаты (например, персульфат

фаты натрия, калия и аммония), азосоединения, дисульфиды и др.

Полимеризация, протекающая при введении свободных радикалов извне, применяется редко.

Содержание используемого при полимеризации инициатора обычно невелико и колеблется в пределах 0,1—1,0% от массы мономера. При распаде инициатора образуются свободные радикалы, характеризующиеся высокой реакционной способностью. Они легко вступают в реакцию с мономерами, инициируя полимеризацию.

Осуществление полимеризации при низких температурах с приемлемой скоростью стало возможным только после открытия инициирующей способности окислительно-восстановительных систем, особенность которых заключается в том, что реакция между окислителем и восстановителем протекает через стадию образования свободных радикалов, возбуждающих реакцию полимеризации.

В такой системе в качестве окислителей применяют гидропероксиды изопропилбензола, циклогексилизопропилбензола, диизопропилбензола, а в качестве восстановителей — соли двухвалентного железа и других металлов, пирогаллол, оксикислоты, оксисальдегиды.

Реакция *роста цепи* состоит из ряда последовательных актов взаимодействия свободного радикала с молекулами мономера, причем сама растущая цепь является свободным радикалом с возрастающей в процессе полимеризации молекулярной массой.

При полимеризации непредельных соединений рост полимерной цепи происходит с большой скоростью и сопровождается выделением теплоты. При этом энергия активации роста ниже энергии активации инициирования и равна 16,4—41,9 кДж/моль.

При введении в реакционную среду специальных веществ можно регулировать среднюю молекулярную массу полимера, его полидисперсность и разветвленность. Эти вещества называются *регуляторами* молекулярной массы. В качестве регуляторов обычно применяют хлорированные углеводороды (тетрахлорид углерода, этилентетрахлорид, гексахлорэтан), меркаптаны (додецилмеркаптан, *трет*-бутилмеркаптан), тиогликолевую кислоту и др. Количество вводимого регулятора колеблется от 0,2 до 0,6% от массы мономера.

Радикальная полимеризация протекает до тех пор, пока на растущей цепи сохраняется активный свободный радикал. В случае, когда при взаимодействии активного радикала с молекулой какого-то вещества образуется малореакционноспособный радикал, который не может продолжать цепь и присоединяется к полимерному радикалу, наступает *обрыв цепи* и замедление или полное прекращение полимеризации.

В зависимости от того, вызывает ли вещество полное пре-

кращение полимеризации или ее замедление, тормозящие полимеризацию вещества делятся на *ингибиторы (стопперы)* и *замедлители*.

Обрыв реакции возможен также за счет рекомбинации при взаимодействии двух растущих цепей. Это обычно приводит к получению структурированного полимера с высокой молекулярной массой и ухудшенными свойствами. Для предупреждения структурирования полимера вводят регуляторы.

Ингибиторами процесса полимеризации могут быть вещества, относящиеся к самым различным классам органических и неорганических соединений. В их число входят многоатомные фенолы — гидрохинон, пирокатехин, пирогаллол, ароматические амины и нитросоединения, ди- и полисульфиды, дитиокарбаматы, а также сера, иод, медные, железные и хромовые соли уксусной, салициловой, акриловой и метакриловой кислот.

Ингибиторы широко применяются для предотвращения полимеризации мономеров при хранении. Количество ингибитора, достаточное для предохранения мономера в течение длительного времени, колеблется в пределах 0,1—1% от массы мономера.

На процесс радикальной полимеризации оказывают влияние температура, концентрации инициаторов и мономеров, давление. С повышением температуры процесса и концентрации инициатора суммарная скорость полимеризации увеличивается, а молекулярная масса образующегося полимера уменьшается.

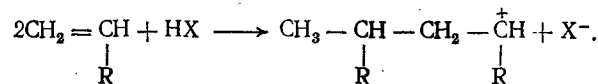
При проведении полимеризации в среде растворителя суммарная скорость полимеризации и молекулярная масса образующегося полимера увеличиваются с повышением концентрации мономера. При полимеризации в инертном растворителе зависимости более сложные.

Низкое и среднее давление практически не влияет на процесс полимеризации. Высокое и сверхвысокое (300 МПа и выше) значительно ускоряет полимеризацию. При этом возрастание скорости полимеризации не сопровождается уменьшением молекулярной массы образующегося полимера.

9.2.2. Ионная и координационно-ионная полимеризация

Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, которые в отличие от инициаторов не расходуются в процессе полимеризации и не входят в состав полимера. В зависимости от характера катализатора и образующегося макроиона различают анионную и катионную полимеризацию.

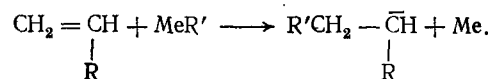
Катионная полимеризация протекает в присутствии кислот и катализаторов Фриделя — Крафта (AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4 и др.). Эти катализаторы, присоединяя мономер, образуют карбокатион:



Последующее взаимодействие карбкатиона с молекулами мономера — это реакция роста цепи, которая сама становится катионом с увеличивающейся в процессе реакции молекулярной массой.

Обрыв цепи связан, по-видимому, с отщеплением протона.

Анионная полимеризация катализируется щелочными металлами, металлоорганическими соединениями, оксидами поливалентных металлов. В результате взаимодействия катализатора с мономером образуется карбанион:



Обрыв цепи связан, по-видимому, с присоединением протона.

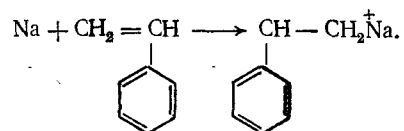
Координационно-анионная полимеризация в присутствии металлоорганических соединений протекает через стадию образования промежуточного комплекса катализатор — мономер, в котором катализатор связан с мономером координационными связями.

Широкое распространение получила анионно-координационная полимеризация в присутствии комплексных катализаторов Циглера — Натта. В их состав входят металлоорганические соединения I—III групп и хлориды IV—VII групп металлов с переходной валентностью. Наиболее часто используются металлоорганические соединения алюминия и хлориды титана. Катализаторы Циглера — Натта нерастворимы, и их строение точно не установлено.

При образовании комплекса мономер — катализатор, который является активным центром полимеризации, молекула мономера принимает определенное пространственное положение, которое сохраняется в процессе роста цепи. Благодаря этому получают *стереорегулярные полимеры*. Стереорегулярность резко снижается при наличии в реакционной среде примесей, а также с повышением температуры.

9.2.3. Ион-радикальная полимеризация

Полимеризация, инициированная ион-радикалами, может протекать как по анионному, так и по радикальному механизму. Инициаторами или катализаторами реакции являются комплексы, образующиеся в результате взаимодействия щелочного металла с мономером или ароматическим соединением и включающие ион-радикал:



Преимуществом инициирования полимеризации ион-радикалами является получение чистых растворов, не содержащих побочных продуктов и примесей.

9.2.4. Стереоспецифическая полимеризация

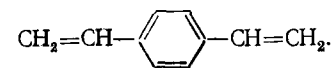
Стереоспецифической называется полимеризация, при которой образуются стереорегулярные полимеры. Этот процесс может происходить как по ионному, так и по радикальному механизму. Стереоспецифическая полимеризация была открыта итальянским ученым Натта и в настоящее время широко используется при получении полиизопреновых и полибутадиеновых синтетических каучуков, служащих заменителями натурального каучука (подробнее см. гл. 10).

9.2.5. Сополимеризация

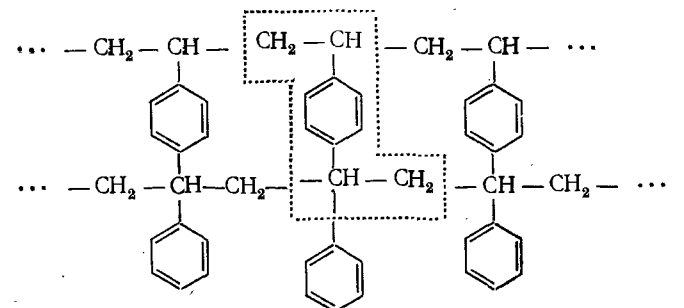
Сополимеризацией называется процесс полимеризации двух или большего числа мономеров разного строения.

При подборе различных соотношений мономеров можно изменять свойства синтезируемых сополимеров.

Следует также отметить, что некоторые непредельные соединения, неспособные к раздельной полимеризации, легко сополимеризуются с другими непредельными соединениями. При сополимеризации можно получить полимеры линейного, разветвленного и сетчатого строения. При этом сетчатые полимеры образуются при условии, если молекула одного из мономеров содержит две двойные связи. Эти мономеры называются *сшивающими агентами*. Примером может служить добавка к стиролу небольшого количества дивинилбензола



При этом при совместной полимеризации образуется нерастворимый сополимер сетчатого строения:



Этот продукт используется в практике получения ионообменных смол.

9.2.6. Влияние температуры и давления на скорость полимеризации

При радикальной полимеризации скорость реакции с повышением температуры увеличивается. Изменение температуры оказывает влияние на строение образующихся полимеров. Для примера можно привести полимеризацию бутадиена: при повышенных температурах образуется главным образом циклический димер, а не цепные молекулы.

Если температура полимеризации повышается, то степень разветвленности полимера увеличивается.

Повышение давления увеличивает скорость полимеризации, потому что возрастает число столкновений активных центров с полимерами. При полимеризации повышение давления позволяет снизить температуру процесса. Вместе с тем применение повышенных давлений при полимеризации должно увязываться с применяемым катализатором.

9.3. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

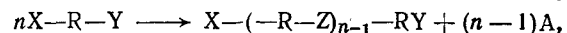
Поликонденсацией называют процесс получения высокомолекулярных соединений путем взаимодействия полифункциональных мономеров, сопровождающийся чаще всего выделением низкомолекулярного вещества (воды, спирта, аммиака).

Поликонденсация может осуществляться в растворе, расплаве, твердой фазе, а также на границе раздела фаз.

При поликонденсации в отличие от полимеризации нарастание молекулярной массы происходит ступенчато. Скорость поликонденсации является суммой скоростей реакций между молекулами различных размеров. В результате каждой элементарной реакции конденсации образуются устойчивые соединения.

Характерной особенностью поликонденсации является то, что наращивание цепи может происходить как путем взаимодействия молекул мономера с молекулой полимера или олигомера, так и в результате взаимодействия последних друг с другом. По мере израсходования мономера второй процесс становится преобладающим.

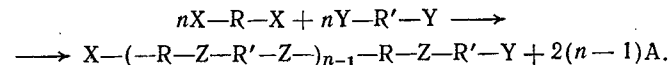
Процесс поликонденсации, в котором участвуют однородные молекулы, называется *гомополиконденсацией*. В общем виде этот процесс может быть изображен следующим уравнением:



где X и Y — функциональные группы исходного вещества; Z — группа, связывающая остатки реагирующих молекул; A — молекула выделяющегося простого вещества.

Процесс поликонденсации, в котором участвуют разнородные молекулы, называется *гетерополиконденсацией*. Эта реак-

ция в общем виде может быть выражена следующим уравнением:



При эквимольном соотношении исходных веществ процесс гетерополиконденсации протекает аналогично гомополиконденсации. Реакция поликонденсации бифункциональных соединений приводит к образованию линейных полимеров. При поликонденсации соединений, содержащих в молекуле больше двух функциональных групп, образуются полимеры разветвленного и пространственного строения.

В результате реакций поликонденсации элементный состав продукта реакции (полимера) отличается от суммарного элементного состава реагирующих веществ. Процессы поликонденсации в промышленности СК применяются при получении полисульфидных (тиоколов) и уретановых каучуков.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем определяются свойства высокомолекулярных соединений?
2. Дайте определение полимеров и опишите основные закономерности их строения; приведите примеры наиболее распространенных полимеров, получаемых в промышленности.
3. Что такое степень полимеризации?
4. Расскажите о линейных полимерах.
5. Каковы основные способы получения высокомолекулярных соединений?
6. Дайте определение процесса полимеризации.
7. Дайте определение радикальной, координационно-ионной, анионной и координационно-анионной полимеризации.
8. Что называется процессом поликонденсации?

ГЛАВА 10

СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ИЗОПРЕНОВЫЕ И БУТАДИЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

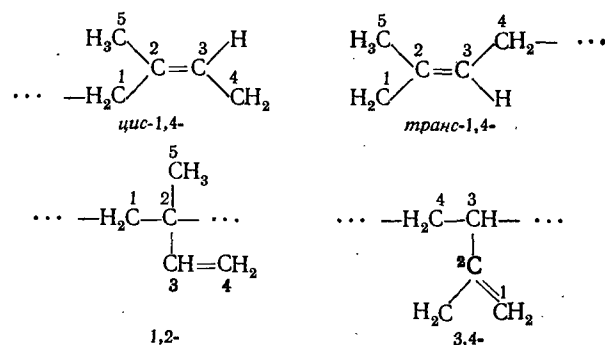
10.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

О СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

Во введении вкратце был освещен вопрос об организации в отечественной промышленности производства стереоспецифических (стереорегулярных) каучуков путем полимеризации изопрена и бутадиена в растворах в присутствии специальных, стереоспецифических катализаторов. Здесь мы подробнее

остановимся на теоретических аспектах стереоспецифической полимеризации на примере полимеризации изопрена*.

При полимеризации изопрена можно, в зависимости от порядка раскрытия двойных связей, получить звенья четырех типов:



В полимерах из *цис*-1,4- или *транс*-1,4-звеньев вероятно присоединение молекул изопрена «голова к хвосту» (C_1-C_4), «голова к голове» (C_1-C_4) или «хвост к хвосту» (C_4-C_4); 3,4- или 1,2-полиизопрены могут иметь другое расположение боковых заместителей, что приводит к получению полимеров нерегулярной структуры. Микроструктура полиизопренов оказывает решающее влияние на свойства резин на их основе. При содержании в полимерах до 60% 1,2- и 3,4-звеньев прочность и эластичность ненаполненных вулканизатов очень малы. При 100%-ном содержании этих звеньев и каучук и резины из него сильно закристаллизованы. Для *цис*-1,4-полиизопрена небольшое содержание структурных неоднородностей сильно влияет на скорость кристаллизации полимера.

Для исследования микроструктуры стереорегулярных полимеров используются инфракрасные и магнитнорезонансные спектры полимеров.

Содержание *цис*-1,4-звеньев определяется в основном типом катализатора, применяемого для полимеризации изопрена. Так, применение циглеровских (на основе тетрахлорида титана и алюминийалкилов) катализаторов позволяет получить полиизопрен, содержащий до 98% *цис*-1,4-звеньев, соединенных по принципу «голова к хвосту», с физико-механическими свойствами близкими к свойствам НК. Следует указать, что в НК практически 100% *цис*-1,4-звеньев соединены по принципу «голова к хвосту». При полимеризации на литийалкильных катализаторах полимер содержит до 93% *цис*-1,4-звеньев и по ряду показателей уступает НК. Свойства вулканизатов поли-

* Более детально с теорией стереоспецифической полимеризации желающие могут ознакомиться по книге: Синтетический каучук/Под ред. И. В. Гармонова. — Л.: Химия, 1983. — С. 100—180.

Таблица 10.1. Свойства вулканизатов полиизопрена, полученных на титановой каталитической системе, и натурального каучука

Показатели	Температура, °С	Вулканизат			
		СКИ	НК	СКИ	НК
		ненаполненный		с 50% технического углерода	
Условная прочность при растяжении, МПа	20 100	29—32 19—23	30—32 20—22	25—30 19—20	31 21
Относительное удлинение при разрыве, %	20 100	750—850 850—950	750—800 800—900	520—570 570—780	550 600
Сопротивление раздиру, кН/м	20 100	— —	— —	100—130 70—75	136 60
Эластичность по отскоку, %	20 100	66—69 78—80	70—72 78—81	37—39 52—54	40 58

изопрена, полученного на титановой каталитической системе, и натурального каучука сравниваются в табл. 10.1.

Вопрос о полной замене НК синтетическим *цис*-1,4-полиизопреном в шинной и резиновой промышленности важен ввиду того, что некоторое количество НК нам пока еще приходится импортировать. Дело в том, что по ряду показателей, таких как когезионная прочность, клейкость, скорость и глубина кристаллизации СКИ-3 пока еще уступает НК. Различия в свойствах СКИ-3 и НК объясняются некоторыми особенностями их молекулярного строения. Основными их характеристиками являются микроструктура полимера, средняя молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение.

Микроструктура СКИ-3 имеет следующие отличия от микроструктуры НК: НК содержит 94% полиизопрена и 6% некаучуковых веществ, а СКИ-3 содержит практически 100% каучукового углеводорода. Кроме того, НК содержит полярные функциональные группы, которые оказывают положительное влияние на его свойства. Более совершенная микроструктура НК оказывает положительное влияние на некоторые свойства резиновых изделий из НК. Сейчас проводятся исследования по достижению резинами на основе СКИ-3 качеств, которые делали бы их полностью равноценными резинам на основе НК.

Полиизопрен с широким молекулярно-массовым распределением обладает лучшими технологическими свойствами. Несмотря на указанную (в табл. 10.1) разницу в свойствах между НК и полиизопреном, последний по сумме технологических и физико-механических свойств можно считать полноценным заменителем НК. Полиизопрен, полученный на катализаторах Циглера — Натта, во многих случаях может полностью заменить НК в шинной промышленности и производстве резинотехнических изделий.

Стереоспецифической полимеризацией отечественная промышленность СК получает в больших масштабах *цис*-1,4-полиизопрены и *цис*-1,4-полибутадиены разных марок.

По количеству производимого стереорегулярного изопренового каучука СССР занимает первое место в мире.

10.2. ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА

Строение и свойства *цис*-1,4-полиизопрена и скорость полимеризации зависят от состава катализатора и содержащихся в нем примесей, наличия примесей в изопрене-ректификате и в растворителе, а также от температуры полимеризации и условий выделения каучука из полимеризата.

Каталитическая система. Максимальный выход полимера получается при строго эквимолекулярном соотношении алюминия и титана. При соотношении $Al:Ti > 1$ наряду с *цис*-1,4-полиизопреном образуются олигомеры — циклические и линейные димеры изопрена, что приводит к снижению прочности и эластичности вулканизатов.

Приготовление каталитического комплекса является одной из важнейших стадий процесса, в значительной степени определяющей скорость полимеризации и структуру получаемого каучука. Образование комплекса протекает с высокой скоростью, связано с выделением большого количества теплоты и сопровождается рядом побочных процессов.

Большое влияние на свойства каучука оказывает чистота исходных компонентов каталитического комплекса. В $TiCl_4$ недопустимо присутствие даже следов HCl , $TiOCl_2$, CCl_4 , $SiCl_4$ и $VOCl_3$. Должен применяться только свежеперегнанный без доступа воздуха $TiCl_4$.

Кислород и вода также разрушают катализатор, поэтому их содержание в техническом азоте, используемом на всех стадиях производства каучука СКИ-3, строго регламентируется: массовое содержание кислорода не должно превышать 0,05%, влаги — 0,001%.

Наиболее сильным ядом для «титанового» катализатора является циклопентадиен. При его содержании $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л катализатор разрушается полностью. На полимеризацию сильно влияют также азот-, кислород- и серосодержащие соединения. Присутствие диметилформамида или бутилмеркаптана заметно уменьшают скорость полимеризации и содержание *цис*-1,4-звеньев в полиизопрене. К каталитическим ядам относятся также ацетиленовые и аленовые углеводороды. Ввиду указанного содержания этих ядов в катализаторе, изопрене, бутадиене и растворителе строго регламентируется. Допустимое массовое содержание вредных примесей в изопрене колеблется от 0,002 до 0,0005%, а в бутадиене от 0,001 до 0,0001%. В раство-

рителе предельно допустимое содержание примесей (в %) следующее:

Карбонильные соединения	0,001
Пероксидные соединения	0,0005
Хлориды	0,0005
Азотистые соединения	0,0005
Органические и неорганические кислоты	Отсутствие

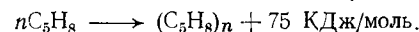
Растворитель. Полимеризацию изопрена проводят в инертном растворителе — это необходимо для поддержания системы в жидком состоянии, облегчения осаждения системы и выделения полученного полимера.

В качестве растворителей используют алифатические и ароматические соединения, хорошо растворяющие образующийся полимер, такие как гептан, гексан, циклогексан, бензол. Природа растворителя не влияет на структуру каучука, но скорость полимеризации и глубина превращения зависят от скорости растворения полимера в растворителе. Продолжительность полимеризации изопрена в разных растворителях показана на рис. 10.1. Наиболее высокая скорость полимеризации наблюдается при применении бензола и изопентана.

Наличие воды приводит не только к разрушению катализатора, но и к нарушению соотношения компонентов каталитического комплекса и к ухудшению качества каучука. Поэтому при стереорегулярной полимеризации необходимо возможно более полное устранение воды из реакционной среды.

Качество мономера. Заметные количества циклопентадиена в изопрене и растворителе сильно тормозят полимеризацию. Другие перечисленные выше примеси также уменьшают скорость полимеризации, снижают содержание в полимере *цис*-1,4-звеньев, молекулярную массу полиизопрена и ухудшают качество получаемого каучука.

Температура полимеризации. Реакция полимеризации изопрена экзотермична, ее можно представить уравнением



Поэтому кроме катализатора и примесей на скорость полимеризации изопрена и микроструктуру получаемого каучука большое влияние оказывает температура процесса. Одной из нежелательных побочных реакций при полимеризации изопрена на комплексных катализаторах Циглера — Натта является образование высококипящих олигомеров, которые практически невозможно полностью удалить из полимеризата принятыми в настоящее время методами дегазации. Оставаясь в каучуках, олигомеры придают им неприятный запах и ухудшают физико-механические свойства вулканизатов. Выход олигомеров возрастает с повышением температуры полимеризации.

Оптимальная температура полимеризации, при которой образуется минимальное количество олигомеров, составляет

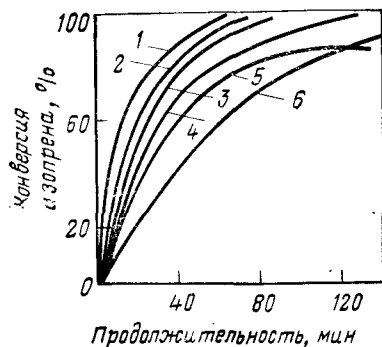


Рис. 10.1. Зависимость продолжительности полимеризации изопрена от типа растворителя: 1 — бензол; 2 — изопентан; 3 — пентаи; 4 — циклогексан; 5 — изооктан; 6 — гептаи.

20 °С. Однако при такой температуре резко снижается скорость реакции. Поэтому на практике полимеризацию проводят при 25—40 °С и даже немного выше.

Прочие факторы. Скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера и катализатора в растворе и тем-

пературе процесса. Температура и концентрация мономера в растворе влияют также на молекулярную массу получаемого полимера: с понижением температуры реакции и повышением концентрации мономера молекулярная масса каучука повышается. Степень конверсии мономера не оказывает заметного влияния на свойства СКИ-3.

10.3. ПОЛУЧЕНИЕ *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА

Процесс получения *цис*-полиизопрена состоит из следующих основных стадий:

- 1) полимеризация изопрена;
- 2) дезактивация катализатора, стабилизация полимера и отмывка полимеризата;
- 3) выделение полимера из полимеризата (водная дегазация);
- 4) обезвоживание и сушка каучука.

Дополнительными стадиями являются приготовление каталитического комплекса и регенерация растворителя.

10.3.1. Полимеризация изопрена

Полимеризацию изопрена проводят непрерывно в батарее из четырех — шести последовательно соединенных полимеризаторов, причем в первых двух поддерживается температура 25—30 °С, в последних 35—40 °С. Реакция полимеризации начинается сразу же после добавления в полимеризационную шихту катализатора. Ввиду экзотермичности реакции для получения каучука хорошего качества необходим эффективный отвод теплоты в условиях высоковязкой реакционной среды. Теплоту реакции отводят путем подачи охлажденного рассола в рубашки полимеризаторов при непрерывном перемешивании содержимого полимеризаторов.

Так как образующийся полимер все время растворяется в растворе, реакционная среда постепенно становится все более вязкой. При содержании в *полимеризате* более 10% полимера перемешивание затруднено, и это ухудшает отвод теплоты

Рис. 10.2. Автоклав для полимеризации в растворах:

1 — вал; 2 — ленточная мешалка; 3 — скребки; 4 — мотор с редуктором; 5 — предохранительное устройство с мембраной; 6 — корпус; 7 — рубашка.

реакции. Вязкость полимеризата зависит не только от концентрации полимера, но и от его средней молекулярной массы, а также от типа растворителя. Этот показатель очень важен для аппаратного оформления всех стадий процесса получения полиизопрена. От вязкости полимеризата зависит также скорость и полнота процессов дезактивации и стабилизации полимера и производительность водной дегазации полимеризата.

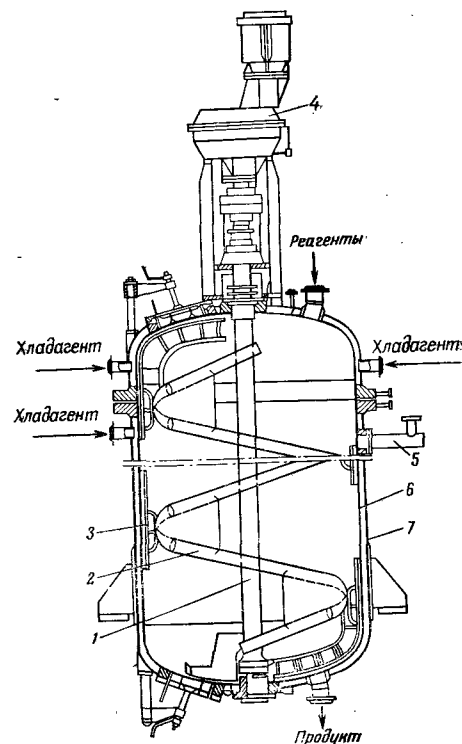
При проведении полимеризации содержание мономера в шихте составляет 12—15%, конверсия мономера 85—90%. При такой конверсии полимеризация длится примерно 2—3 ч. Вязкость полимеризата, выходящего из последнего аппарата и содержащего до 12% полимера, составляет около 3000—4000 МПа·с. Подача шихты и каталитического комплекса на полимеризацию, а также рассола в рубашки полимеризаторов регулируется автоматически.

Ввиду большой вязкости полимеризата и необходимости эффективного отвода теплоты, выделяемой при реакции, полимеризаторы (автоклавы) для полимеризации в растворах должны обладать достаточной поверхностью охлаждения и иметь устройство для очистки всей внутренней поверхности от налипающей пленки полимера. Полимеризаторы, используемые в производстве эмульсионных каучуков, для полимеризации в растворах непригодны.

Автоклав для высоковязких растворов, применяемый в отечественной промышленности (рис. 10.2), представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, снабженный рубашкой и спиральной мешалкой с лопастями и скребками, обеспечивающими непрерывное перемешивание и очистку от полимера всей внутренней поверхности аппарата. Ниже приведена краткая характеристика автоклава:

Объем, м³
Площадь поверхности рубашки, м²

16
45



10.3.3. Выделение полимера из полимеризата

Выделение полимера, незаполимеризованного изопрена и растворителя осуществляется в процессе водной дегазации полимеризата, при которой выделяющийся в виде крошки полимер дополнительно отмывается. Так как содержание растворителя в полимеризате значительно превышает содержание незаполимеризованного изопрена, дегазацию проводят, пока массовое содержание растворителя в каучуке не уменьшится до 0,5%, что практически исключает присутствие свободного мономера.

Процесс дегазации включает несколько стадий: эмульгирование отмытого полимеризата водой и паром, введение антиагломератора, образование крошки каучука, отгонку растворителя и незаполимеризовавшегося изопрена — см. рис. 10.3.

Процесс водной дегазации проводят непрерывно в одну или две ступени. Для предотвращения слипания крошки каучука в отмытый полимеризат в дегазаторе вводят антиагломератор. В качестве антиагломераторов можно применять гидроксиды [например, $Zn(OH)_2$], соли жирных кислот (стеарат кальция) и др. Дегазацию обычно осуществляют в противотоке острого водяного пара и дегазируемой крошки каучука в виде дисперсии ее в воде.

Из усреднителя 12 полимеризат насосом 13 подается в крошкообразователи 14, куда для образования крошки каучука подается острый пар и умягченная вода. Крошка каучука из аппарата 14 и крошка, увлекаемая парами из дегазатора 15 в отпарную колонну 18 и в емкость 19, поступает в верхнюю часть дегазатора 15. На дегазацию вместе с полимеризатом подается также насосом 17 из емкости 16 суспензия антиагломератора в воде.

Пары растворителя и незаполимеризованного изопрена, отгоняемые из дегазатора 15, вместе с парами воды поступают сначала в отпарную колонну 18, а затем в межтрубное пространство конденсатора 21. Там под небольшим давлением с помощью захоложденной воды происходит конденсация паров растворителя, изопрена и воды и частичное разделение конденсата на два слоя. Верхний — масляный слой, состоящий из углеводородов, поступает на окончательную сепарацию в аппарат 22; нижний — водный слой вместе с нижним слоем из сепаратора 22 направляется на регенерацию растворенных в нем углеводородов.

Полученная пульпа каучука из аппарата 15 поступает на обезвоживание и сушку.

10.3.4. Обезвоживание и сушка каучука

Пульпа каучука, получающаяся при водной дегазации и содержащая около 5% каучука, после предварительного обезвоживания (концентрирования) на виброситах, вакуум-фильтрах

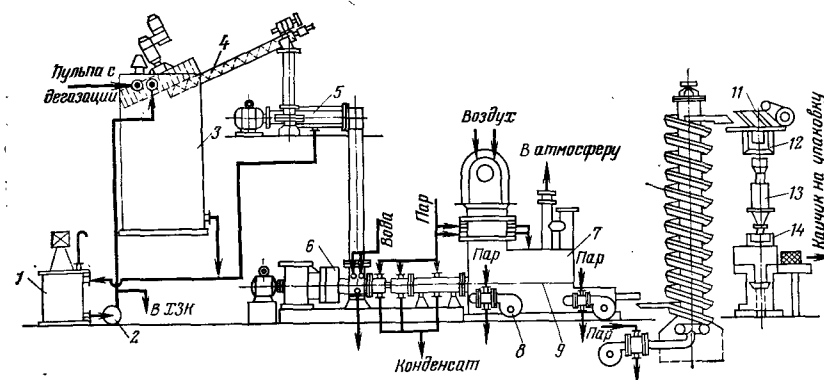


Рис. 10.4. Схема обезвоживания и сушки пульпы каучука на двухшнековом агрегате: 1 — сборник; 2 — насос; 3 — концентратор пульпы; 4 — транспортер для подачи пульпы; 5 — экспеллер; 6 — экспандер; 7 — камера для дополнительной сушки каучука; 8 — калорифер; 9, 11 — горизонтальные транспортеры; 10 — спиральный виброподъемник; 12 — вибропитатель; 13 — загрузочный бункер; 14 — брикетировочный пресс.

или одночервячном шнековом прессе может быть окончательно высушена в трехходовой конвейерной сушилке, обогреваемой горячим воздухом (100—110 °C).

В настоящее время в производстве стереорегулярных каучуков обезвоживание и сушку пульпы каучуков производят главным образом в экспеллерно-экспандерных (двухшнековых) агрегатах. Эти агрегаты позволяют увеличить степень механизации и автоматизации процесса обезвоживания и сушки при одновременном улучшении однородности и качества каучука. Кроме того, процесс обезвоживания и сушки каучука на двухшнековом агрегате значительно рентабельней предварительного обезвоживания каучука с последующей сушкой его в конвейерных сушилках.

Схема обезвоживания и сушки пульпы каучука на двухшнековом агрегате приведена на рис. 10.4.

После водной дегазации полимеризата пульпа поступает в концентратор 3, где крошка отделяется от основной массы воды. Вода сливается в сборник 1 и насосом 2 частично направляется в химзагрязненные стоки, а частично возвращается в аппарат 3. Крошка каучука, содержащая около 50% влаги, после аппарата 3 шнековым транспортером подается в экспеллер 5, где отжимается основная масса воды, стекающей в сборник 1. Экспеллер представляет собой одночервячный шнековый пресс, заключенный внутри фильтрующего цилиндра. Привод шнека работает от мотора через редуктор.

После экспеллера крошка каучука с влажностью не более 10% поступает в экспандер 6, где происходит окончательная досушка каучука.

Каучук, выходящий из головки экспандера 6 с остаточной влажностью 0,5—1,0%, поступает на горизонтальный вибро-11—873

транспортёр 9, заключенный в специальную камеру. В камеру под вибротранспортёр подают нагретый до 140°C воздух, который после насыщения водяным паром и парами органических соединений направляют на сжигание. Продукты сгорания выводят в атмосферу. Горячий воздух досушивает каучук до содержания в нем 0,5% влаги.

Высушенная крошка каучука вибротранспортёром 9 подается в зону охлаждения и при температуре $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$ поступает на спиральный виброподъемник 10. Здесь ее обдувает горячий воздух для удаления влаги с наружной поверхности. Сухая крошка горизонтальным вибротранспортёром 11 и вибропитателем 12 подается сначала в загрузочный бункер 13 автоматических весов и далее в брикетировочный пресс 14. Брикет СКИ-3 массой 25—30 кг ленточным транспортёром подают в металлодетектор, где происходит отбраковка брикетов каучука с включениями железа, затем автоматически заворачивают в полиэтиленовую пленку (два слоя) и направляют на склад.

Важнейшие узлы агрегата — экспеллер и экспандер — изображены на отдельных рисунках.

Экспеллер (рис. 10.5) снабжен подающим и разгрузочным конвейерами. Скорость движения шнека питающего конвейера можно регулировать. Экспеллер работает непрерывно. Обезвоживание каучука происходит за счет сжатия его шнеком 3, вращающимся внутри фильтрующего цилиндра 2 со щелями. При изменении размера выпускного отверстия 1 или скорости подачи каучука изменяется давление шнека на каучук и степень его обезвоживания. Фильтрат стекает через штуцер. Шнек и

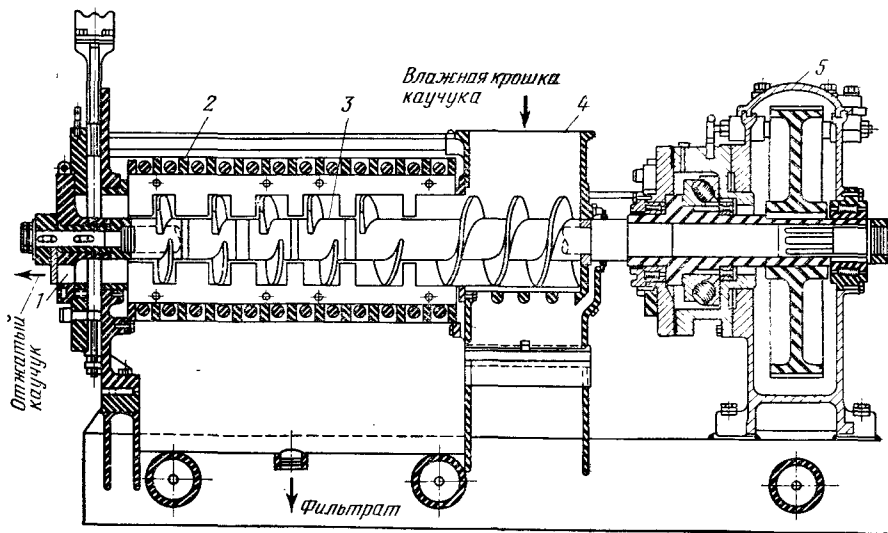


Рис. 10.5. Экспеллер для предварительного обезвоживания крошки каучука:
1 — выпускное отверстие; 2 — фильтрующий цилиндр; 3 — шнек; 4 — питающий бункер; 5 — коробка передач.

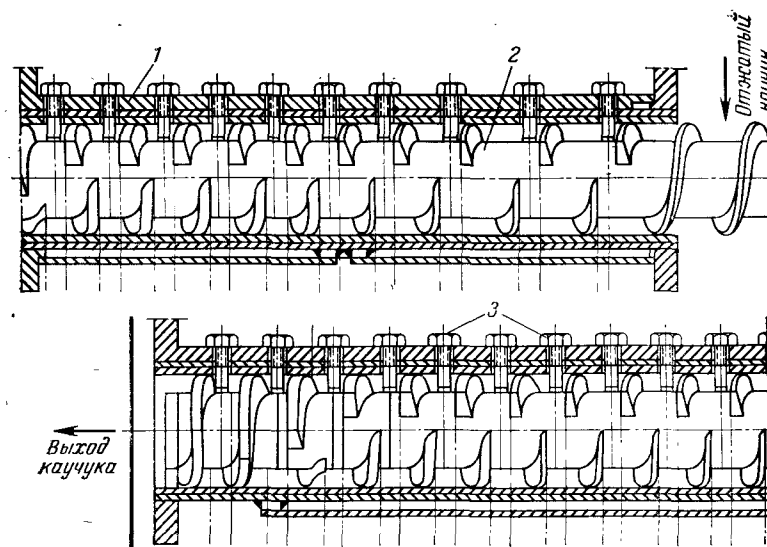


Рис. 10.6. Шнековый вал экспандера:
1 — стальной цилиндр; 2 — шнек; 3 — винты для регулирования степени сжатия каучука.

фильтр изготавливают из нержавеющей стали, корпус — из углеродистой стали.

Экспандер (рис. 10.6) представляет собой горизонтальный шнек 2 с переменным шагом винта, вращающийся в стальном цилиндре без отверстий 1. Винтами 3 регулируют степень сжатия каучука. Крошка каучука, проходя по экспандеру в глубь цилиндра, где шаг винта постепенно уменьшается, сжимается до 5,0 МПа и нагревается вместе с содержащейся в ней водой до 150°C . Несмотря на высокую температуру, влага не может испариться и находится в массе каучука в перегретом состоянии. Для уменьшения потерь теплоты при работе корпус шнека снабжен рубашкой, обогреваемой паром. При выходе из головки экспандера вода из каучука мгновенно испаряется за счет дросселирования давления до атмосферного. Продолжительность пребывания каучука в экспандере около 2 мин, поэтому структурирования каучука не происходит.

Детали экспандера, соприкасающиеся с каучуком, изготовлены из нержавеющей стали, остальные части — из углеродистой стали.

В последние годы на заводах СК кроме двухшнековых агрегатов для обезвоживания и сушки каучуков производительностью до 4 т/ч были установлены агрегаты удвоенной производительности (до 8 т/ч).

В будущем, по-видимому, двухшнековые агрегаты будут применяться и для сушки каучуков других видов.

10.4. ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ *цис*-ПОЛИИЗОПРЕНА

В зависимости от показателей физико-механических свойств *цис*-изопреновый каучук выпускают двух сортов: 1) со Знаком качества, 2) без Знака качества.

Каучук со Знаком качества, содержащий не менее 96% *цис*-1,4-звеньев, выпускают трех групп, различающихся пластозластическими свойствами — см. табл. 10.2.

Каучук выпускают в брикетах массой 30 ± 1 кг. Он не должен содержать механических включений, а также включений влажного и структурированного полимера.

Каучук СКИ-3 без Знака качества выпускают двух марок: СКИ-3 и СКИ-3Д (диэлектрический).

Каучук марки СКИ-3 без Знака качества выпускают трех групп, различающихся по пластозластическим свойствам (табл. 10.3). Указанные каучуки должны содержать не менее 96% *цис*-1,4-звеньев.

В присутствии усовершенствованных каталитических систем на том же оборудовании, что и каучук СКИ-3, получают СКИ-3-безгелевый — высокомолекулярный изопреновый каучук. Новая каталитическая система снижает расход катализатора в 2 раза, а также уменьшает образование олигомеров — димеров и тримеров изопрена.

Таблица 10.2. Физико-механические свойства вулканизатов СКИ-3 со Знаком качества

Показатели	Группа каучука		
	I	II	III
Вязкость по Муни	75—85	65—74	55—64
Допустимые отклонения вязкости внутри партии от среднего значения	± 4	± 4	± 4
Пластичность	0,30—0,35	0,36—0,41	0,42—0,48
Разброс пластичности внутри партии, не более	0,05	0,06	0,06
Эластическое восстановление после определения пластичности, мм, не более	1,8	1,7	1,5
Прочность при растяжении, МПа, не менее			
при 23 °С	30,4	29,4	29,4
при 100 °С	21,4	20,6	20,6
Относительное удлинение, %, не менее	750	750	750
Массовое содержание примесей, %, не более			
золы	0,5	0,5	0,5
меди	0,0001	0,0001	0,0001
железа	0,004	0,004	0,004
титана	0,06	0,06	0,06
стеариновой кислоты	0,4—1,4	0,6—1,4	0,6—1,4
нафтама-2	0,4—0,8	0,4—0,8	0,4—0,8
дифенил- <i>n</i> -фенилендиамина	0,15—0,30	0,15—0,30	0,15—0,30
Потери массы при 105 °С, %, не более	0,6	0,6	0,6

Таблица 10.3 Физико-механические свойства вулканизатов СКИ-3 без Знака качества

Показатели	СКИ-3			СКИ-3Д
	I	II	III	
Вязкость по Муни*	75—86	65—74	55—64	55—75
Допустимые отклонения вязкости внутри партии, не более	± 4	± 4	± 4	± 4
Пластичность	0,30—0,35	0,36—0,41	0,42—0,48	0,36—0,43
Разброс пластичности внутри партии, не более	0,06	0,08	0,08	0,08
Эластическое восстановление после определения пластичности, мм, не более	2,0	1,9	1,6	1,9
Прочность при растяжении, МПа, не менее				
при 23 °С	29,4	28,4	28,4	28,4
при 100 °С	20,6	19,6	19,6	19,6
Относительное удлинение, %, не менее	700	700	700	700
Массовое содержание примесей, %, не более				
золы	0,6	0,6	0,6	0,35
водорастворимой части золы	—	—	—	0,08
меди	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
железа	0,005	0,005	0,005	0,004
титана	0,07	0,07	0,07	0,06
стеариновой кислоты	0,6—1,4	0,6—1,4	0,6—1,4	0,6—1,2
нафтама-2	0,4—0,8	0,4—0,8	0,4—0,8	0,4—0,8
дифенил- <i>n</i> -фенилендиамина	0,15—0,30	0,15—0,30	0,15—0,30	0,15—0,30
Потери массы при 105 °С, %, не более	0,6	0,6	0,6	0,6

* Вязкость по Муни определяют по требованию потребителей вместо показателей пластичности и эластического восстановления после определения пластичности.

Показатели физико-механических свойств вулканизатов СКИ-3 и СКИ-3-безгелевого весьма близки. Отличие в их свойствах обусловлено заметным содержанием гель-фракции в СКИ-3 (20—30%), в то время как безгелевый каучук содержит меньше 1% гель-фракции.

СКИ-3-безгелевый и резиновые смеси на его основе можно перерабатывать методом литья. Они имеют большую клейкость и меньшую усадку, чем резины на основе СКИ-3.

10.5. СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕЗИН НА ОСНОВЕ *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА

По структуре, химическим и физико-механическим свойствам вулканизатов *цис*-1,4-полиизопрен практически не уступает НК (табл. 10.4).

Таблица 10.4. Сравнительная характеристика ненаполненных и наполненных вулканизатов СКИ-3 и НК

Показатели	Ненаполненная смесь		Наполненная смесь*	
	СКИ-3	НК	СКИ-3	НК
Оптимальная продолжительность вулканизации при 133 °С, мин	10—30	10—30	10—20	10—20
Напряжение при удлинении 500 %, МПа	1,5—5,0	2,5—5,5	7,0—13,5	12,0—16,5
Прочность при растяжении, МПа				
при 23 °С	26—35	28—36	28—29	34—39
при 100 °С	16—30	20—30	19,6—20,6	19—26
после старения в течение 72 ч при 100 °С	16—24	18—25	19—24	12—16
Относительное удлинение, %				
при 23 °С	750—1000	700—900	700—750	700—850
при 100 °С	850—1100	850—1100	800—900	700—750
Остаточное удлинение, %	5—16	8—16	25—40	25—35
Твердость по ТМ-2	30—40	35—40	46—50	50—60
Эластичность по отскоку, %				
при 23 °С	65—75	65—75	45—60	50—60
при 100 °С	72—82	72—82	55—71	55—72
Сопротивление раздиру, кН/м	40—50	40—50	65—140	100—165
Температура хрупкости, °С	От —59 до —60	От —59 до —62	От —59 до —61	От —59 до —62
Коэффициент морозостойкости при —45 °С	0,5—0,98	0,4—0,90	0,45—0,55	0,40—0,55
Истираемость, см ³ /(кВт·ч)	—	—	215—230	210—220

* Наполненные смеси содержат 30 масо. ч. технического углерода ДГ-100 на 100 ч. каучука.

Изопреновые каучуки — каучуки общего назначения, они заменяют НК и применяются самостоятельно или в сочетании с другими каучуками, такими как СКД и/или СК(М)С, для изготовления практически всех резиновых изделий: автомобильных шин, всевозможных резинотехнических изделий, резиновой обуви. Каучуки с неокрашивающими и нетоксичными стабилизаторами используют для получения медицинских резиновых изделий, для резин, контактирующих с пищевыми продуктами, и для изделий ширпотреба. Каучук СКИ-3Д используют в кабельной промышленности.

Резины на основе СКИ-3Д характеризуются высокими диэлектрическими показателями: их удельное сопротивление $3,4 \times 10^{14}$ Ом·см ($3,4 \cdot 10^{12}$ Ом·м). По стойкости к агрессивным средам они аналогичны резинам на основе НК. Использование каучука СКИ-3 позволило сократить до минимума импорт НК.

10.6. транс-1,4-ПОЛИИЗОПРЕН

Как известно, изопрен может полимеризоваться также в транс-1,4-положении. Природным транс-1,4-полимером является натуральная гуттаперча, получаемая из латекса гуттаперченых растений (в СССР — из бересклета). Это твердый кожеподобный продукт. При 45—50 °С гуттаперча размягчается и становится пластичной.

В 1977 г. в СССР было освоено производство синтетической гуттаперчи путем каталитической полимеризации изопрена.

В отличие от натуральной гуттаперчи синтетическая не содержит смол и имеет более высокую молекулярную массу, что придает ей способность легко формоваться, повышенные жесткость, каркаемость, сопротивление механическому измельчению и эластичность при повышенных температурах.

Показатели основных свойств синтетической гуттаперчи приведены ниже:

Содержание транс-1,4-звеньев, %	90—98
Прочность при растяжении при 23 °С, МПа	28—37
Относительное удлинение, %	400—500
Эластичность по отскоку, %	55—60
Твердость по ТМ-2	90—96
Пробивная прочность, кВт/мм	46
Растворимость в толуоле	Полная

Синтетическая гуттаперча применяется в обувной, шинной и резиновой промышленности, а также в медицине.

10.7. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

В 1956 г. Дж. Натта синтезировал стереорегулярные полимеры бутадиена, содержащие 100% 1,2-звеньев и 100% транс-1,4- и цис-1,4-звеньев. Было установлено, что эластичными свойствами обладает только цис-1,4-полибутадиен, а остальные два полимера являются твердыми кристаллическими веществами.

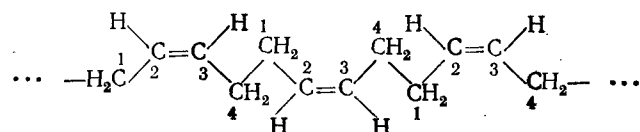
В СССР научно-исследовательские работы по синтезу цис-1,4-полибутадиена начали проводиться с 1956 г. под руководством Б. А. Долгоплюска. Были установлены основные закономерности процесса стереоспецифической полимеризации бутадиена и всех стадий производства цис-1,4-полибутадиена, изучены различные каталитические системы, а также физико-механические и эксплуатационные свойства этого каучука. В короткие сроки была разработана технология получения стереорегулярного бутадиенового каучука марки СКД, промышленное производство которого было организовано в 1964—1967 гг. В настоящее время по масштабам производства СКД занимает у нас третье место после каучуков СКИ-3 и СК(М)С.

Каучук СКД является продуктом стереоспецифической полимеризации бутадиена в растворе в присутствии комплексных

Таблица 10.5. Сравнительная характеристика каучуков — стереорегулярных синтетических и натурального

Показатели	СКД	СКИ-3	НК
Содержание звеньев, %			
<i>цис</i> -1,4	87—93	96—99	98—100
<i>транс</i> -1,4	1—7	0—4	0
1,2	3—6	0—2	0
Непредельность, %	95—98	94—98	95—98
Содержание геля, %	0—1	0—25	10—45
Коэффициент полидисперсности	1,5—5,0	1,7—2,9	1,5—2,6
Температура стеклования, °С	От —105 до —110	—70	—75
Плотность, г/см ³	0,90—0,92	0,91—0,92	0,91—0,92
Температура исчезновения (плавления) кристаллической фазы, °С	От 0 до —10	>25	120
Максимальное массовое содержание кристаллической фазы, %	40	30	30—35
Характеристическая вязкость непластифицированных каучуков, дл/г	1,8—3,0	2,5—6,0	6,0—9,0
Вязкость по Муни	30—60	50—85	70—10

катализаторов. Молекулы СКД содержат в основном *цис*-1,4-звенья:



Микроструктура полибутадиена определяет физико-механические свойства резин на его основе. Основными особенностями СКД являются высокая регулярность молекулярных цепей, их линейность и гибкость, что обуславливает высокие износостойкость, эластичность и прочность саженаполненных резин. Структура и некоторые физико-химические свойства СКД, СКИ-3 и НК сравниваются в табл. 10.5.

10.8. ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА *цис*-ПОЛИБУТАДИЕНА

Степень регулярности (содержание *цис*-1,4-звеньев), физико-механические и технологические свойства полибутадиена зависят в основном от природы и соотношения компонентов комплексного катализатора, концентрации катализатора в полимеризационной шихте, содержания нежелательных примесей в бутадиене, растворителе и шихте, концентрации мономера в шихте и температуры полимеризации.

Полимерная цепь на основе бутадиена может содержать звенья трех типов: *цис*-1,4, *транс*-1,4 и 1,2. Возможность получе-

Таблица 10.6. Сравнительная характеристика стереорегулярных бутадиеновых каучуков, полученных на различных катализаторах

Показатели	Каталитические системы				
	титановая	кобальтовая	никелевая	π -аллильная	литийорганическая
Содержание звеньев, %					
1,4- <i>цис</i>	87—95	93—98	94—98	95—98	32—52
1,4- <i>транс</i>	1—7	1—5	1—5	1—3	42—58
1,2	3—6	1—4	1—2	1—2	8—15
Непредельность, %	95—98	95—98	95—98	95—98	98—100
Характеристическая вязкость, дл/г	1,8—3,0	1,6—2,7	2,4—3,5	—	1,8—3,0
Коэффициент полидисперсности	1,3—4,2	1,6—8,7	2,4—7,3	5—8	1,1—2,7

ния этих типов полимера зависит от природы инициатора, режима полимеризации.

Каталитическая система. Для синтеза *цис*-1,4-полибутадиена известны пять каталитических систем: титановая, кобальтовая, никелевая, π -аллильная и литийорганическая. Структура и некоторые свойства полибутадиена, получаемые на этих системах, сравниваются в табл. 10.6.

В промышленности для получения *цис*-1,4-полибутадиена применяют лишь катализаторы на основе титана, кобальта и никеля. До 30% стереорегулярного бутадиенового каучука, выпускаемого за рубежом, получают с применением кобальтовой системы, состоящей из хлорида кобальта и диизобутилалюминийхлорида. В ряде стран используют никелевую систему, состоящую из нафтената никеля, триэтилалюминия и эфира трифторида бора, и титановую систему.

Стереоспецифичность титановых систем зависит от природы галогена, связанного с атомом титана: в ряду TiCl_4 — TiBr_4 — TiI_4 содержание *цис*-1,4-звеньев в полибутадиенах возрастает от 60 до 90%. Установлено, что наличие атомов иода направляет процесс полимеризации в сторону образования *цис*-1,4-звеньев. Иодсодержащие катализаторы получают либо взаимодействием алюминийалкилов с тетраиодидом или смешанными иодидхлоридами титана, либо на основе тетрахлорида титана с добавкой молекулярного иода, иодида алюминия или алкилалюминийиодида.

Кроме титановой каталитической системы разработана рецептура каталитической системы на основе соединений кобальта и алкилалюминийгалогенидов, которые дают возможность получать полибутадиеновый каучук (СКД-2) с содержанием *цис*-1,4-звеньев до 98%.

Получаемые на кобальтовых катализаторах каучуки характеризуются значительной разветвленностью, которая растет с

повышением конверсии, однако она поддается регулированию путем введения различных добавок.

На каталитических системах на основе солей никеля и π -аллильных комплексов никеля также получают *цис*-1,4-полибутадиен, который содержит до 98% *цис*-1,4-звеньев.

В промышленности используют простые и эффективные катализаторы на основе тетраиодида или смешанных иодидхлоридов титана и триизобутилалюминия. При использовании в качестве растворителя ароматических углеводородов эти системы обеспечивают высокую скорость и степень полимеризации бутадиена.

Для СКД характерно узкое молекулярно-массовое распределение (ММР), но при изменении соотношения между мономером и катализатором в процессе полимеризации получают полимеры с более широким ММР.

Обычно каталитический комплекс для производства *цис*-1,4-полибутадиена получают при подаче отдельных компонентов комплекса непосредственно в полимеризаторы.

Растворитель. В качестве растворителей для полимеризации бутадиена можно применять ароматические углеводороды или их смеси с алифатическими. В промышленности преимущественно используются бензол, толуол или их смеси с циклогексаном или гексаном. Температуры кипения некоторых растворителей приведены ниже:

	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
Бензол	80
Толуол технический	110—111
Гексан технический	66—70
Циклогексан технический	78—83

Скорость полимеризации бутадиена в ароматических растворителях больше, чем в смешанных. Применение толуола предпочтительней применения бензола, который при $+5,5^\circ\text{C}$ кристаллизуется. Смесь толуола с гексаном резко снижает вязкость раствора полимера — это позволяет повысить концентрацию бутадиена в шихте и соответственно концентрацию полимера в полимеризате.

Требуемое качество растворителей может быть достигнуто соответствующей очисткой. Одним из приемов очистки является гидрирование растворителей в присутствии катализаторов. При гидрировании кислород превращается в воду, азотистые соединения — в аммиак, серосодержащие — в сероводород, непредельные органические соединения — в предельные. После отмывки аммиака и сероводорода водой и осушки растворителя на молекулярных ситах, оксидом алюминия или азеотропной дистилляцией растворитель может быть использован для полимеризации бутадиена. При наличии некоторых нежелательных примесей растворители подвергают ректификации.

Возвратный (после дегазации полимеризата) растворитель подвергают осушке и ректификации.

Качество мономера. Для полимеризации требуется бутадиен высокой степени чистоты. Примеси кислорода, оксида и диоксида углерода, аминов, эфиров, непредельных соединений и влаги отрицательно отражаются на процессе полимеризации, структуре полимера и качестве получаемого каучука — см. раздел 2.5.

Перед приготовлением шихты для полимеризации мономер подвергают дополнительной ректификации и осушке на молекулярных ситах, оксидом алюминия или методом азеотропной дистилляции.

10.9. ПОЛУЧЕНИЕ *цис*-ПОЛИБУТАДИЕНА

Процесс получения СКД состоит из следующих основных стадий:

- 1) полимеризация бутадиена;
- 2) дезактивация катализатора и стабилизация полимера;
- 3) дегазация полимеризата, обезвоживание и сушка каучука.

10.9.1. Полимеризация бутадиена

Схема получения стереорегулярного каучука СКД аналогична схеме получения СКИ-3 (см. рис. 10.3), однако изменяется состав каталитического комплекса; дезактивацию катализатора производят слабощелочной водой; в качестве антиоксиданта используют нафтам-2; дегазацию полимеризата проводят в 2—3 степени.

Процесс полимеризации бутадиена экзотермичен, тепловой эффект реакции составляет 72 кДж/моль. Полимеризацию проводят непрерывно в батарее из четырех-шести последовательно включенных полимеризаторов (называемых также реакторами или автоклавами), таких же, как и в производстве СКИ-3.

Полимеризационную шихту готовят из охлажденных бутадиена и растворителя. Шихту, содержащую 10—12% бутадиена, дополнительно охлаждают и насосом под давлением около 0,5 МПа подают в первый полимеризатор. Концентрация бутадиена в шихте контролируется хроматографом. Компоненты комплексного катализатора в виде растворов в толуоле подают в полимеризаторы вместе с шихтой.

Состав катализатора, соотношение компонентов и температура полимеризации бутадиена в растворе существенно влияют на образование олигомеров. Олигомерные продукты (димер и тример бутадиена, циклические олигомеры и др.) имеют резкий, неприятный запах, они снижают выход каучука, их трудно полностью выделить при дегазации полимеризата. Понижение температуры полимеризации существенно уменьшает образование олигомеров, поэтому полимеризацию бутадиена проводят при 30°C .

Теплота реакции полимеризации отводится за счет охлаждения шихты и полимеризаторов рассолом. Заданная температура полимеризации регулируется автоматически. Все полимеризаторы заполнены полностью, переток раствора полимера из одного полимеризатора в другой происходит самотеком за счет постепенного уменьшения давления в полимеризаторах. Продолжительность полимеризации при 90%-ном превращении бутадиена составляет 4—5 ч. Вязкость полимеризата в зависимости от концентрации полимера составляет 3000—4000 мПа·с. Полимеризат, содержащий около 10% полимера, с вязкостью около 3000 мПа·с, поступает на дезактивацию катализатора и стабилизацию полимера.

10.9.2. Дезактивация катализатора и стабилизация полимера

Дезактивацию катализатора проводят 0,5%-ным раствором щелочи (KOH) в воде в смесителе с интенсивным перемешиванием. Стабилизацию полимера проводят в этом же смесителе 5%-ным раствором нафтама-2 в толуоле. Стабилизированный полимеризат поступает затем на дегазацию, обезвоживание и сушку каучука.

10.9.3. Дегазация полимеризата, обезвоживание и сушка каучука

Выделение полимера из полимеризата проводят водной дегазацией в двухступенчатом агрегате, аналогично выделению полиизопрена. При этом на дегазацию одновременно поступает водный раствор антиагломератора. Пар на дегазацию подают противотоком полимеризату.

Пульпу каучука из второго дегазатора насосом перекачивают на обезвоживание и сушку. Содержание каучука в пульпе составляет около 5%.

Обезвоживание и сушка каучука из пульпы, получаемой при дегазации полимеризата, полностью аналогичны этим процессам при производстве СКИ-3.

10.10. ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ *цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА

По действующему ГОСТу выпускают две марки каучука СКД. Требования к ним приведены в табл. 10.7.

10.11. ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРА *цис*-1,4-БУТАДИЕНА С ИЗОПРЕНОМ (КАУЧУК СКДИ)

Как отмечалось выше, СКД — это каучук общего назначения. В процессе его получения применяется токсичный растворитель толуол и образуются (при используемой системе катализаторов — триизобутилалюминий и галогениды металла) дурнопахнущие олигомеры, которые загрязняют воздушный бас-

Таблица 10.7. Физико-механические свойства каучука СКД

Показатели	СКД	
	I	II
Вязкость по Муни	30—45	40—50
Вальцуемость, мм критического зазора	Не менее 0,51	Не более 0,5
Напряжение при удлинении 300 %, МПа, не менее	6,09	6,87
Прочность при растяжении, МПа, не менее	15,7	19,1
Относительное удлинение, %, не менее	470	480
Остаточное удлинение, %, не более	16	22
Эластичность по отскоку, %, не менее	45	51
Массовое содержание примесей, %, не более		
золы	0,3	0,3
меди	0,0002	0,0002
железа	0,004	0,004
нафтама-2	0,8—1,2	0,8—1,2
Потери массы при 105 °С, %, не более	0,3	0,3

сейн. Поэтому в последние годы исследования в области бутадиеновых каучуков были направлены на разработку каталитических систем, исключающих образование олигомеров, а также на дальнейшее повышение производительности оборудования и улучшение качества каучука.

Наибольший интерес в этом отношении представляет сополимер *цис*-1,4-бутадиена с 10—20% изопрена (каучук СКДИ) на основе каталитической системы с использованием редкоземельных элементов.

Процесс сополимеризации бутадиена и изопрена отрабатывался на лабораторных и пилотных установках и проверен в опытно-промышленных условиях. Опытно-промышленная проверка показала, что СКДИ не имеет неприятного запаха, свойственного каучуку СКД.

Испытания СКДИ в лабораторных условиях и на шинных заводах показали близость физико-механических свойств резин на основе СКД и СКДИ, но при этом каучуки СКДИ обнаружили повышенную усталостную выносливость, а также улучшенные технические свойства.

Стереоспецифическая полимеризация важнейших промышленных мономеров — изопрена и бутадиена с использованием других каталитических систем позволяет получить статистический *цис*-1,4-сополимер бутадиена с изопреном с легко регулируемой молекулярной массой и составом, обладающий ценным комплексом свойств.

Полибутадиен, получаемый при использовании катализатора на основе других систем, имеет наиболее высокое содержание *цис*-1,4-звеньев, обладает наиболее высокими прочностными показателями, а резины на его основе — высоким сопротив-

лением раздиру. С введением небольших количеств изопрена за счет подавления кристаллизации повышается морозостойкость каучука и вулканизатов. Важно, что при этом улучшается также усталостная выносливость резин без заметного изменения их износостойкости. В итоге выявлены следующие преимущества нового процесса и качества каучука СКДИ:

1) отсутствие реакций олигомеризации бутадиена и изопрена, что уменьшает расходные коэффициенты по мономерам; а также затраты на охрану окружающей среды;

2) возможность проведения процесса получения каучука в бензине, что позволяет значительно уменьшить потребление токсичного ароматического растворителя и улучшить технико-экономические показатели.

Технологическая схема, а также аппаратное оформление процесса получения каучука СКДИ в основном аналогичны процессу получения каучука СКД.

Технологический процесс получения каучука СКДИ состоит из следующих стадий:

- 1) прием и очистка мономеров;
- 2) очистка возвратного растворителя;
- 3) синтез катализатора и приготовление каталитического комплекса;
- 4) сополимеризация бутадиена и изопрена;
- 5) дегазация полимеризата;
- 6) выделение, сушка и упаковка каучука.

10.11.1. Прием и очистка мономеров

Привозной бутадиен со склада для хранения углеводородов подвергается азеотропной осушке по существующей схеме регенерации возвратного бутадиена на колоннах азеотропной осушки и очистки от тяжелых углеводородов. Возвратный бутадиен производства каучука СКДИ совместно с бутадиеном производства бутадиен-стирольных каучуков подвергается очистке и концентрированию.

Прием и хранение изопрена осуществляется в складе для хранения углеводородов, в котором устанавливаются дополнительные емкости. Полученный со стороны изопрен подвергается очистке от воды и ингибитора.

10.11.2. Очистка возвратного растворителя

В производстве каучука СКДИ в качестве растворителя используется бензин. Очистка возвратного растворителя осуществляется на оборудовании для очистки растворителя производства каучука СКД, но при этом дополнительно устанавливаются два колонных агрегата.

10.11.3. Приготовление каталитического комплекса

Катализатор для производства каучука СКДИ состоит из четырех компонентов. Три из них поступают со стороны в контейнерах. Складирование контейнеров и приготовление рабочих растворов указанных компонентов осуществляется на производстве каучука СКДИ.

Синтез одного из компонентов (в пять стадий) и приготовление каталитического комплекса осуществляют непосредственно на производстве.

Каталитический комплекс получают путем последовательного введения расчетных количеств всех четырех компонентов в ароматическом растворителе при температуре 20—40 °С.

Каталитический комплекс созревает в течение суток при перемешивании, после чего подается на полимеризационную батарею дозировочным насосом, установленным на циркуляционной линии.

10.11.4. Сополимеризация бутадиена и изопрена

Процесс сополимеризации бутадиена с изопреном осуществляется в том же цехе, где производится каучук СКД, на шести батареях полимеризаторов, при этом каждая батарея состоит из шести полимеризаторов объемом по 16 м³.

Схема производства СКДИ показана на рис. 10.7.

Раствор каталитического комплекса поступает из цеха, где его готовят в емкости 1, а оттуда, после созревания, центробежными насосами 2 подается в линию подачи подогре-

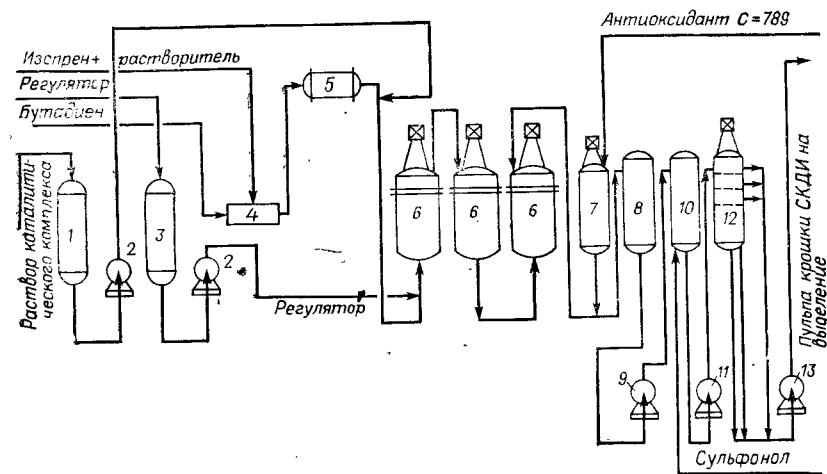


Рис. 10.7. Схема производства каучука СКДИ:

1 — емкость для приема и дозировки раствора каталитического комплекса; 2 — дозировочные насосы; 3 — емкость для регулятора; 4 — смеситель; 5 — подогреватель шнхты; 6 — полимеризаторы; 7 — емкость для антиоксиданта; 8 — усреднитель; 9, 11, 13 — насосы; 10, 12 — дегазаторы.

той шихты после теплообменника 5. Процесс сополимеризации бутадиена и изопрена осуществляется в среде растворителя — бензина. Температура полимеризации поддерживается на уровне 60—80 °С, для этого шихта в специально установленных подогревателях подогревается до 35—45 °С.

Полимеризат СКДИ после выхода из последнего полимеризатора заправляется стабилизатором; в качестве стабилизатора применяется антиоксидант С-789.

10.11.5. Дегазация полимеризата

Дегазация полимеризата СКДИ осуществляется в агрегатах водной дегазации по той же технологической схеме, что и дегазация полимеризата СКД. В качестве антиагломератора крошки, так же как и в случае СКД, применяется сульфол.

10.11.6. Выделение, сушка и упаковка каучука

Выделение, сушку и упаковку каучука СКДИ производят на оборудовании, которое используется в производстве СКД, а именно на сушильных агрегатах, которые имеют производительность 3—3,5 т/ч, а также червячно-отжимных агрегатах ЛК-8 с производительностью 6 т/ч. Сушильные агрегаты и червячно-отжимные прессы ЛК-8 оборудованы линиями брикетирования и упаковки с автоматическими прессами и укладкой брикетов каучука в контейнеры.

10.12. МАСЛО- И САЖЕНАПОЛНЕННЫЕ КАУЧУКИ

Для улучшения перерабатываемости резиновых смесей на основе СКД и снижения стоимости часть каучука выпускают с наполнителями.

При получении маслосодержащих каучуков в полимеризат перед дегазацией вводят подогретое минеральное масло, после чего смесь тщательно перемешивают и направляют на дегазацию, обезвоживание и сушку. Выбор типа масла (парафиновые, нафтенные или ароматические) и его дозировка зависят от назначения каучука. При этом необходимо учитывать, что физико-механические свойства маслосодержащего каучука заметно ухудшаются по сравнению с показателями СКД. В Советском Союзе в промышленном масштабе производят в сравнительно небольших количествах каучуки, наполненные ароматическими маслами.

Саженополненные каучуки получают двумя способами: 1) водорастворным, при котором технический углерод (сажа) диспергируется в воде с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) или при эффективном перемешивании в интенсивных смесителях; 2) углеводородным, при котором получают дисперсию технического углерода в растворителях, используемых для полимеризации.

Таблица 10.8. Сравнительная характеристика наполненных и ненаполненных вулканизатов СКД

Показатели	СКД	СКДМ-30	СКДМ-30С-65
Напряжение при удлинении 300%, МПа	8,3	5,6	8,6
Прочность при растяжении, МПа	21,9	18,1	20,5
Относительное удлинение, %	590	660	—
Остаточное удлинение, %	10	12	—
Твердость по ТМ-2	67	62	—
Эластичность по отскоку, %	52	46	45
Сопротивление раздиру, кН/м	40	—	45
Истираемость, см ³ /(кВт·ч)	190	—	160

Дисперсия сажи, полученная любым из этих способов, должна быть однородной и стабильной. Дисперсию вводят в полимеризат перед дегазацией.

Для улучшения распределения технического углерода в каучуке в полимеризат вводят также до 15 частей ароматического масла на 100 частей СКД.

Сажемаслосодержащие каучуки легче вальцуются и шприцуются, а их вулканизаты обладают лучшим сопротивлением раздиру и разрастанию трещин, чем вулканизаты СКД, полученные при введении технического углерода на вальцах.

Маслосодержащие каучуки обозначаются буквами СКДМ и числовым индексом, показывающим содержание масла (в масс. ч. на 100 масс. ч. СКД). Для сажемаслосодержащих каучуков после буквы М с числовым индексом ставят букву С, после которой стоит числовой индекс, показывающий содержание технического углерода (в масс. ч. на 100 масс. ч. СКД).

Основные физико-механические свойства вулканизатов СКД, СКДМ-30 и СКДМ-30С-65 сравниваются в табл. 10.8.

Несмотря на некоторые преимущества саже- и сажемаслосодержащих каучуков, они производятся в сравнительно небольших количествах.

10.13. СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕЗИН НА ОСНОВЕ цис-ПОЛИБУТАДИЕНА

Основные физико-механические свойства вулканизатов СКД сравниваются с аналогичными показателями для СКИ-3 и НК в табл. 10.9.

К недостаткам СКД относятся: плохое совмещение каучуков с наполнителями вследствие их повышенной жесткости; плохие технологические свойства (трудно вальцуются, шприцуются, каландрируются, дают большую усадку); недостаточная клейкость, текучесть на холоду. Эти недостатки затрудняют самостоятельное применение СКД в качестве каучука

Таблица 10.9. Сравнительная характеристика наполненных вулканизатов СКД, СКИ-3 и НК

Показатели	СКД	СКИ-3	НК
Оптимальная продолжительность вулканизации	40 мин (при 143 °С)	10—20 мин (при 133 °С)	10—20 мин (при 133 °С)
Напряжение при удлинении 300%, при 23 °С, МПа	6,0—12,0	3,5—3,0	7,0—10,0
Прочность при растяжении, МПа			
при 23 °С	16—24	28,4—30	34—39
при 100 °С	7—12,5	17—22,5	19—26
после старения в течение 72 ч при 100 °С	10—16	19—24	12—16
Относительное удлинение, %			
при 23 °С	470—700	700—900	700—850
при 100 °С	300—610	800—900	700—750
после старения в течение 72 ч при 100 °С	200—360	500—750	500—700
Остаточное удлинение, %	4—15	25—40	25—35
Твердость по ТМ-2	58—68	45—60	50—60
Эластичность по отскоку, %			
при 23 °С	44—58	45—60	50—60
при 100 °С	44—62	55—71	55—72
Сопротивление раздиру, кН/м, при 23 °С	30—55	65—140	100—165
Коэффициент морозостойкости при —45 °С	0,45—0,85	0,45—0,55	0,40—0,55
Истираемость, см ³ /(кВт·ч), при 22 °С	70—180	215—230	210—220

* Смеси на основе СКД наполнены 50 масс. ч. технического углерода ПМ-70 на 100 масс. ч. каучука, смеси на основе СКИ-3 и НК — 50 масс. ч. технического углерода канального типа.

общего назначения, в частности для изготовления автомобильных шин. Поэтому оказалось наиболее целесообразным использовать СКД в смесях с каучуками СКИ-3, СК(М)С и НК, с которыми СКД хорошо совмещается. Смеси этих каучуков, содержащие до 45% СКД, обладают удовлетворительными технологическими свойствами. Введение до 45% СКД в протекторные резины повышает их износостойкость, а введение 25% СКД в брекерные и каркасные резины повышает их эластичность и морозостойкость. В настоящее время шинная промышленность потребляет около 85% производимого у нас количества СКД.

В шинной промышленности используют СКД II в смесях с каучуками СКИ-3, СК(М)С и НК; в резинотехнической промышленности — СКД I и III для производства транспортерных лент и других изделий с повышенной износостойкостью; в кабельной промышленности применяют СКД для изготовления морозостойких кабельных изделий.

Каучук СКД-ПС, содержащий неокрашивающие стабилизаторы, используют в производстве ударопрочных пластмасс.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что понимается под терминами «стереоспецифическая полимеризация» и «стереорегулярные каучуки»?
2. Напишите формулы *цис*-1,4- и *транс*-1,4-полиизопрена.
3. Получение стереорегулярного изопренового каучука (СКИ).
4. Требования к катализаторам и растворителям для получения СКИ.
5. Ассортимент, свойства и области применения СКИ.
6. Аппаратурно-технологическое оформление получения СКИ.
7. Требования к качеству каучука СКИ; по каким показателям СКИ уступает НК?
8. Получение стереорегулярных бутадиеновых каучуков (СКД).
9. Применение СКД.
10. Требования к катализаторам и растворителям для получения СКД.
11. Аппаратурно-технологическое оформление получения СКД и СКИ.
12. Получение масло- и саженаполненных каучуков СКД.
13. Каковы отличительные особенности процесса получения каучука СКДИ от каучука СКД?
14. Расскажите о новой каталитической системе для получения растворных каучуков.
15. Кратко опишите технологический процесс получения каучука СКДИ — стадии процесса, приготовление мономеров, сополимеризацию бутадиена и изопрена, дегазацию, выделение, сушку и упаковку СКДИ.
16. В чем состоят сходство и различие в схеме получения каучука СКДИ по сравнению с получением каучука СКД?

ГЛАВА 11

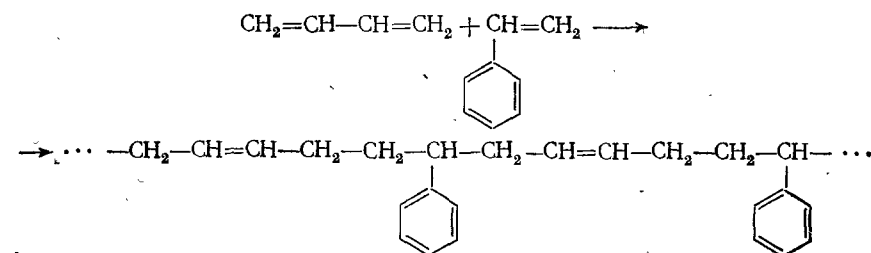
РАСТВОРНЫЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЕ КАУЧУКИ

11.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКАХ И ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТАХ

За последние годы учеными разработана рецептура и технология получения растворных бутадиен-стирольных каучуков.

Сополимеры бутадиена и стирола получают в растворе в присутствии литийорганических катализаторов с модификаторами (сокатализаторами), позволяющими избежать образования полистирольных блоков. Благодаря более высокому, чем у эмульсионных сополимеров, содержанию *цис*-1,4-звеньев и меньшему содержанию 1,2-звеньев, отсутствию низкомолекулярных фракций, они имеют лучшую морозостойкость, а также сопротивление разрастанию порезов и износостойкость.

Синтез растворного бутадиен-стирольного каучука, протекающий по схеме

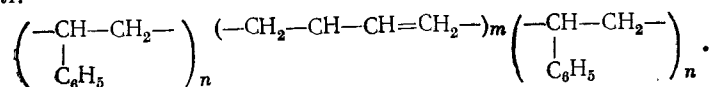


дает нерегулярный сополимер со статистическим расположением звеньев.

Бутадиен-стирольные термоэластопласты представляют собой новый класс полимеров, сочетающих свойства эластомеров и пластмасс. При рабочих температурах они ведут себя как вулканизаты каучуков — резины, не требуя вулканизации, а при повышенных температурах перерабатываются как термопласты (литьем под давлением, экструзией и т. д.).

В связи с тем, что термоэластопласты не требуют вулканизации, изделия из них получают гигиеничнее, дешевле. Термоэластопласты легко окрашиваются в различные тона, что позволяет производить из них большой ассортимент изделий.

Бутадиен-стирольные термоэластопласты представляют собой блоксополимеры типа полистирол — полибутадиен — полистирол:



11.2. ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРНЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ И ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Бутадиен-стирольные каучуки, получаемые полимеризацией в растворе, прочно завоевали свое место среди каучуков общего назначения.

Основными причинами роста производства растворных бутадиен-стирольных каучуков является возможность управления микро- и макроструктурой полимеров благодаря многоступенчатости процесса полимеризации, получению материалов, пригодных для изготовления широкого ассортимента резинотехнических изделий.

При проведении полимеризации в растворе по сравнению с эмульсионной требуется меньшая номенклатура вспомогательных материалов, достигается полная конверсия мономеров, процесс может быть организован с небольшим количеством сточных вод или даже полным их исключением.

В качестве растворителей используются алифатические, ароматические углеводороды или их смеси. Одним из перспективных направлений синтеза бутадиен-стирольных растворных каучуков является получение их в растворе углеводородов в присутствии литийорганических катализаторов в комбинации с модификаторами.

Из большого ассортимента растворных бутадиен-стирольных каучуков и термоэластопластов остановимся на статистическом каучуке ДССК-25 и термоэластопласте ДСТ-30.

11.2.1. Технология производства каучука ДССК-25

Технологический процесс производства ДССК-25 имеет сходство с производством стереорегулярных каучуков СКИ-3 и СКД. В этом можно убедиться, рассмотрев рис. 11.1.

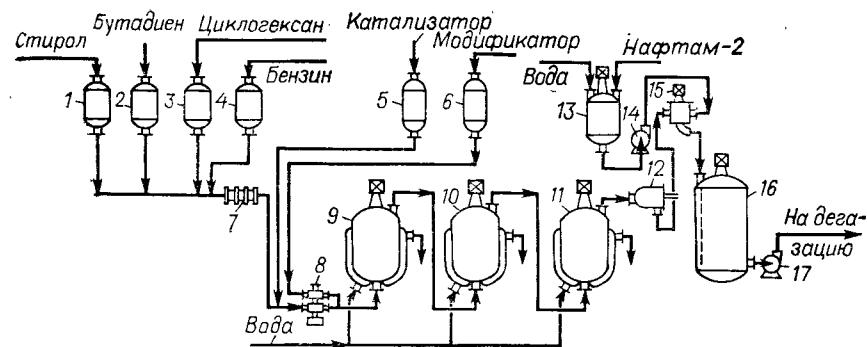


Рис. 11.1. Схема полимеризации при получении ДССК-25:

1—6 — мерники; 7 — диафрагмовый смеситель; 8 — дозировочный насос; 9, 11 — полимеризаторы; 12 — фильтр; 13 — аппарат для приготовления дисперсии стабилизатора; 14, 17 — насосы; 15 — интенсивный смеситель; 16 — усреднитель.

Исходную шихту готовят, смешивая мономеры — стирол и бутадиен — с растворителем, состоящим из циклогексана и бензина в соотношении 75 : 25.

Массовый состав исходной шихты, %:

Бутадиен	11,25
Стирол	3,75
Растворитель	85,00

Исходная смесь мономеров и растворителя поступает в диафрагмовый смеситель 7 из мерников 1—4 и дозировочным насосом 8 подается на полимеризацию в аппараты 9—11. Перед полимеризаторами шихта смешивается с раствором катализатора и модификатора, поступающих из мерников 5 и 6. Применение модификатора позволяет сблизить константы полимеризации бутадиена и стирола и исключить образование блоков полистирола. Дозировку катализатора и модификатора выбирают в расчете на связывание микропримесей, находящихся в исходной шихте, и собственно на процесс полимеризации.

Процесс полимеризации ведется в батарее, состоящей из трех-четырех полимеризаторов объемом 20 м³ с охлаждающими рубашками, при непрерывной подаче шихты снизу и выводе полимеризата из верхней части аппарата. Процесс ведется при температуре 50—80 °С, на выходе из последнего полимеризатора достигается полная конверсия мономеров.

Время полимеризации колеблется в пределах 5—6 ч, при этом теплота реакции полимеризации отводится промышленной холодной водой через рубашку.

По выходе из последнего аппарата полимеризат поступает в фильтр 12, где отделяется нерастворимый полимер, подается в безобъемный интенсивный смеситель 15, туда же с помощью насоса 14 поступает 20%-ный водный раствор стабилизатора, который готовится в аппарате 13. Таким образом, заправленный стабилизатором полимеризат поступает на усреднение в

аппарат 16, откуда насосом 17 направляется на водную дегазацию. Процесс дегазации осуществляется по схеме получения растворных стереорегулярных каучуков при температуре 100—130 °С и давлении 0,15—0,30 МПа.

Переработка полимеризата ДССК-25, выделение, сушка и упаковка каучука проводятся по той же технологической схеме, что и получение растворных каучуков типа СКИ-3 и СКД.

11.2.2. Технология производства термоэластопласта ДСТ-30

Растворный бутadiен-стирольный термоэластопласт ДСТ-30 получают по периодическому способу полимеризации в аппарате объемом 12—20 м³.

Технологический процесс состоит из следующих стадий:

1) химическая очистка исходных мономеров и растворителя;

2) полимеризация с получением блоксополимера;

3) стабилизация блоксополимера;

4) безводная (или водная) дегазация;

5) выделение, сушка и упаковка термоэластопласта.

На рис. 11.2 представлена технологическая схема получения блоксополимера ДСТ-30.

Ниже приводится массовый состав исходной шихты, %:

Бутадиен	14
Стирол	6
Растворитель	80

Термоэластопласт ДСТ-30 представляет собой блоксополимер, получаемый последовательной полимеризацией I, II, III блоков полимера.

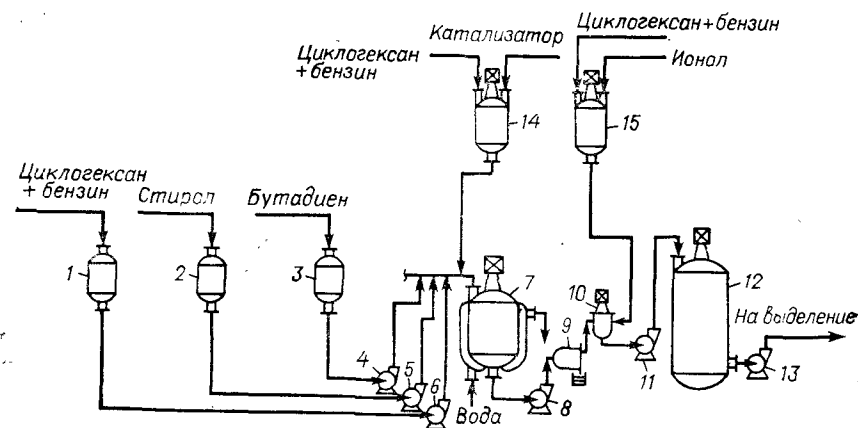


Рис. 11.2. Схема подготовки исходных продуктов и полимеризации при получении ДСТ-30:

1—3 — мерники; 4—6, 8, 11, 13 — насосы; 7 — полимеризатор; 9 — фильтр; 10 — интенсивный смеситель; 12 — усреднитель; 14 — аппарат для приготовления катализатора; 15 — аппарат для приготовления стабилизатора.

Рис. 11.3. Схема дегазации термоэластопласта ДСТ-30:

1 — усреднитель; 2 — смеситель; 3, 17, 19, 26, 29 — насосы; 4, 9, 21 — фильтры; 5 — крошкообразователь; 6 — полимыватель; 7 — циклон; 8 — отбойник; 10 — конденсатор воздушного охлаждения; 11 — дегазатор; 12, 22 — конденсаторы, охлаждаемые промышленной водой; 13, 23 — конденсаторы, охлаждаемые заходящей водой; 14, 24 — теплообменники; 15, 16, 18 — емкости; 25 — конденсатор, охлаждаемый; 27 — аппарат с мешалкой; 28 — эжектор.

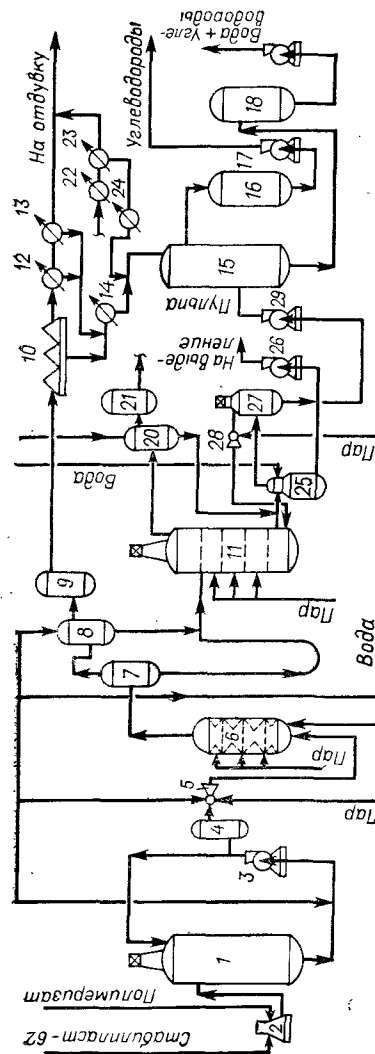
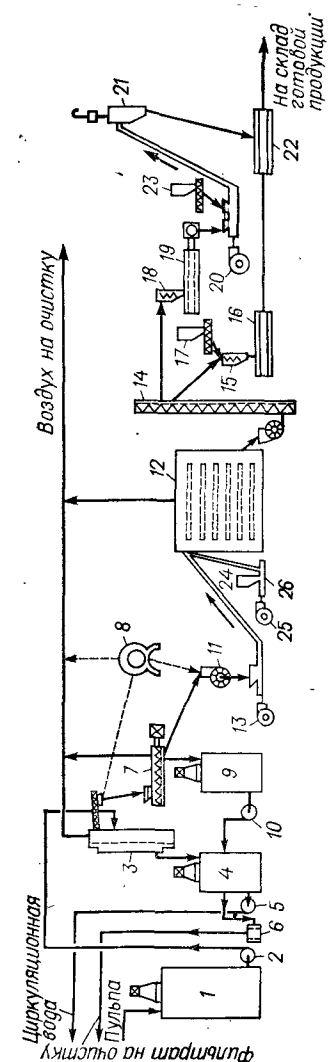


Рис. 11.4. Схема выделения, сушки и упаковки термоэластопласта ДСТ-30:

1 — усреднитель; 2, 5, 10 — насосы; 3 — концентратор; 4, 9 — емкости; 6 — фильтр; 7 — отжимная машина; 8 — вакуум-фильтр; 11 — дробилка; 12 — сушилка; 13, 20, 25 — транспортеры; 14 — виброподъемник; 15 — бункер для агрегата; 16, 22 — бункеры для талька; 17, 23 — бункеры для талька; 18 — бункер с уплотнительным шнеком; 19 — гранулятор; 21 — циклон; 24 — бункер для бракованных гранул; 26 — машина для повторного гранулирования.



Для получения I блока (полистириллития) в полимеризатор 7 из мерника 1 заливается растворитель, а из мерника 14 — раствор катализатора. Катализатор дозируется в количестве, необходимом для связывания микропримесей, находящихся в растворителе и мономерах, и для обеспечения полимеризации.

Смесь катализатора и растворителя в полимеризаторе усредняется, после чего начинается дозировка стирола. Стирол дозируется с такой скоростью, чтобы температура реакции полимеризации не превышала 40—50 °С. Съем теплоты полимеризации осуществляется подачей хладагента в рубашку полимеризатора.

Для получения II и III блоков в полимеризатор из мерников 2 и 3 дозированно подаются стирол и бутадиен. На этой стадии процесса температура в полимеризаторе повышается до 80—100 °С. Вначале полимеризуется бутадиен. Полимеризация оставшегося стирола осуществляется после полного исчезновения бутадиена. Отвод теплоты полимеризации осуществляется за счет подачи хладагента в рубашку реактора и за счет нагрева реакционной массы.

Предусмотрена возможность подогрева реакционной массы, подаваемой в реакторы 7, в начальной стадии полимеризации.

После окончания процесса полимеризации полимеризат насосом 8 направляется через фильтр 9 в интенсивный смеситель 10. Туда же из аппарата 15 поступает раствор стабилизатора, который дозируется из расчета 0,7 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера. Полимеризат после заправки стабилизатором поступает в усреднитель 12, а из него насосом 13 направляется на выделение.

На рис. 11.3 показана технологическая схема отделения дегазации.

Усредненный полимеризат из аппарата 1 насосом 3 через фильтр 4 непрерывно подается на дегазацию через крошкообразователь 5, в котором полимеризат смешивается с острым паром давления 0,7 МПа и циркуляционной водой. При выпуске маслонеполненного термоэластопласта ДСТ-30РМ полимеризат заправляется маслом «Стабилпласт-62» в смесителе 2.

Парожидкостная смесь из крошкообразователя 5 подается в барботажный полимервыделитель 6, который работает при температуре 100—110 °С и давлении 0,2—2,2 МПа. В аппарат 6 подаются водяной пар и циркуляционная вода.

Для предотвращения слипания крошки полимера в трубопровод циркуляционной воды вводится 1%-ный раствор сульфанола.

Пароинжекционная смесь с крошкой ДСТ из аппарата 6 поступает в циклон 7, где пары воды и углеводородов отделяются от жидкости и направляются через отбойник 8 и фильтр 9 на конденсацию в конденсаторы воздушного охлаждения 10, а крошка каучука в воде с примесью углеводородов из циклона 7 самотеком поступает в дегазатор 11.

Несконденсированные пары из конденсатора 10 поступают последовательно в конденсаторы 12 и 13, охлаждаемые соответственно промышленной и захлажденной водой. Конденсат из аппаратов 10, 12, 13 через теплообменник 14 сливается в емкость 15 на отстой и расслоение, после чего верхний углеводородный слой через емкость 16 насосом 17 откачивается в отделение очистки бутадиена, а нижний водный слой через емкость 18 насосом 19 откачивается на отпарку.

Дегазатор 11 тарельчатый с механическим перемешиванием пульпы на каждой тарелке и подачей пара на каждую тарелку.

Режим работы дегазатора:

Температура, °С	Давление, МПа	
в верхней части	110—115	в верхней части
в кубе	115—120	в кубе
		'0,15—0,17 0,17—0,27

Пары углеводородов и воды из дегазатора 11 через отбойник 20 и фильтр 21 последовательно поступают в конденсаторы 22 и 23, охлаждаемые промышленной и захлажденной водой соответственно. Конденсат из аппаратов 22 и 23 поступает в теплообменник 24 и из него сливается в емкость 15, а несконденсированные пары после конденсаторов 13 и 23 направляются на абсорбцию.

Пульпа из дегазатора 11 подается в конденсатор-охладитель 25. Туда же на смешение с пульпой подается циркуляционная вода с температурой 90 °С. Из аппарата 25 осветленная вода насосом 26 отводится в отделение выделения, а пульпа, содержащая 4% полимера и охлажденная до 100 °С, поступает в аппарат с мешалкой 27. В этом аппарате с помощью эжектора 28 создается небольшое разрежение с целью дальнейшего охлаждения пульпы до 93—95 °С, а затем насосом 29 пульпа подается в цех выделения, а пары — в куб дегазатора 11.

Технологическая схема отделения выделения, сушки и упаковки ДСТ-30 показана на рис. 11.4.

Дегазированная пульпа поступает из отделения дегазации в усреднитель 1, откуда насосом 2 подается в концентратор 3, где крошка отделяется от фильтрата. Фильтрат собирается в емкость 4 и насосом 5 подается на водную дегазацию, а избыток через фильтр 6 направляется на очистку от катализатора.

Затем крошка ДСТ (влажность 50—60%) с помощью выгрузного шнека концентратора 3 поступает или в отжимную машину 7, или в барабанный вакуум-фильтр 8.

Фильтрат собирается в емкость 9, откуда насосом 10 через фильтр 6 направляется на очистку от катализатора.

Из аппаратов 7 и 8 крошка поступает на дробилку 11.

Измельченный термоэластопласт пневмотранспортом 13 подается в трехходовую конвейерную сушилку 12. Сушка осуществляется воздухом, нагнетаемым вентиляторами через калориферы, в которые подается пар $P=0,6$ МПа.

При выпуске ДСТ-30 в виде крошки высушенную крошку виброподъемником 14 и шнековым транспортером подают через бункер 15 к упаковочному агрегату 16. В бункере 15 крошка опудривается тальком, который поступает из бункера 17 с питателем и весовым дозатором.

Мешки с крошкой массой 10 кг от агрегата 16 по транспортеру направляются на склад готовой продукции.

При выпуске гранулированного термоэластопласта сухую крошку от виброподъемника 14 шнековым транспортером через бункер с уплотнительным шнеком 18 подают в агрегат для гранулирования 19.

Гранулы термоэластопласта из гранулирующей головки с помощью пневмотранспортера 20 через циклон 21 поступают к упаковочному агрегату 22.

Предварительно гранулы опудриваются тальком, поступающим из бункера 23 с питателем и весовым дозатором.

Мешки с гранулами массой 15—20 кг по транспортерам поступают на склад готовой продукции.

Бракованные гранулы собираются в бункер с ворошителем 24 и с помощью пневмотранспортера 25 подаются на повторное гранулирование в машину 26.

Недоосушенная крошка также собирается в бункер 24 и пневмотранспортером 25 направляется в сушилку 12.

11.3. СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТВОРНЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Статистические бутадиен-стирольные каучуки ДССК, полученные методом растворной полимеризации, по целому ряду свойств превосходят бутадиен-стирольные каучуки эмульсионной полимеризации.

К наиболее ценным свойствам растворных каучуков относятся следующие:

1) содержание в сополимере 1,2-звеньев, что повышает прочность, эластичность, морозостойкость и износостойкость вулканизатов, наполненных техническим углеродом;

2) низкое содержание примесей;

3) узкое молекулярно-массовое распределение, которое обеспечивает лучшие динамические свойства резины.

Основные свойства растворных бутадиен-стирольных каучуков и каучуков эмульсионной полимеризации типа СКС-30 сравниваются в табл. 11.1.

Кроме того, во время механической обработки растворные каучуки не подвергаются деструкции, они хорошо смешиваются с другими каучуками общего назначения, такими как полиизопреновые, полибутадиеновые и др.

В отличие от эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков, растворные каучуки могут наполняться значительно большим количеством технического углерода, масла — при этом физико-механические свойства резин не ухудшаются.

Таблица 11.1. Сравнительная характеристика растворных и эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков

Показатели	Растворный каучук	Эмульсионный каучук
Массовое содержание, %		
полимера	98	91
органических кислот	—	5,8
золь	0,05—0,1	0,4—0,6
Содержание звеньев 1,2; <i>цис</i> -1,4; <i>транс</i> -1,4	9; 34; 57	15; 12; 73
Наличие боковых ответвлений	Нет	Есть
Молекулярно-массовое распределение	Узкое	Широкое

Высокая линейность полимерных цепей (34%) обеспечивает резиновым смесям на основе растворных каучуков меньшую усадку, а также высокое значение вязкости по Муни по сравнению с эмульсионными при близких значениях пластичности.

Следует отметить, что технологические и физико-механические свойства растворных каучуков зависят от содержания связанного стирола. Так, блоксополимеры при содержании стирола в концевом блоке 10% и вязкости по Муни 30—35 относятся к новому классу каучуков — термоэластопластам. Наполненные техническим углеродом смеси на основе таких полимеров могут перерабатываться методом литья под давлением. Термоэластопласты обладают высокой стойкостью к воде, щелочам, кислотам, спиртам, аммиаку, ограниченно стойки к маслам и не стойки к бензину, толуолу, ацетону.

Сополимеры с содержанием стирола 60—85% сохраняют физические свойства эластомеров.

Если содержание связанного стирола в каучуке повышается, его технические свойства улучшаются, но вместе с тем это ведет к снижению отдельных физико-механических свойств резин: уменьшается пластичность по отскоку, морозостойкость, сопротивление износу.

Однако следует отметить, что увеличение содержания связанного стирола в сополимере повышает прочностные свойства. Оптимальным содержанием связанного стирола в сополимере считается 18% — в этом случае имеет место наилучшее сочетание прочностных и эластических свойств. Применение такого сополимера в протекторных резинах при изготовлении автомобильных шин позволяет повысить сопротивление истиранию и адгезию к мокрому дорожному покрытию.

Сополимеры, в которых содержание стирола более 25% при блочном его распределении, служат хорошим материалом для обувной промышленности.

В табл. 11.2 приводится ассортимент бутадиен-стирольных каучуков растворной полимеризации — ДССК.

Бутадиен-стирольные каучуки растворной полимеризации применяются для изготовления резинотехнических изделий

Таблица 11.2. Характеристика растворных бутадиен-стирольных каучуков ДССК

Показатели	ДССК-10	ДССК-18	ДССК-25	ДССК-25ЛН	ДССК-45	ДССК-65	ДССК-85
Содержание, %							
связанного стирола	10	18	25	25	45	65	85
блочного стирола	0,0	0,0	0,0	6—8	15—30	15—40	45—60
летучих	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,8
зола			0,04—0,1	для всех марок			
остаточного стирола	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	0,05	0,05
Вязкость по Муни	40—55	40—55	40—55	30—35	40—60	60—80	—

Примечание. Приведенные марки ДССК имеют одинаковую структуру и содержат 40—50% *цис*-1,4-звеньев, 32—47% *транс*-1,4 и 8—12 1,2-звеньев.

различного назначения, кабельных изделий, резиновой обуви, спортивного инвентаря, детских игрушек, а также для упаковки пищевых продуктов.

Термоэластопласты применяются для изготовления различных резинотехнических изделий, обуви, для модификации и повышения морозостойкости пластмасс, а также модификации битумов — придания им морозостойкости, повышения теплоустойчивости и эластичности.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как осуществляется синтез растворных бутадиен-стирольных каучуков?
2. Из каких стадий состоит технологический процесс получения растворных бутадиен-стирольных каучуков типа ДССК-25?
3. Чем отличается способ получения растворных термоэластопластов типа ДСТ-30 от других типов? Стадии технологического процесса получения ДСТ-30.
4. Технологическая схема полимеризации при получении ДСТ-30.
5. Технологическая схема дегазации, выделения и упаковки ДСТ-30.
6. Чем отличаются растворные бутадиен-стирольные каучуки от эмульсионных?
7. Где применяются растворные бутадиен-стирольные каучуки?

ГЛАВА 12

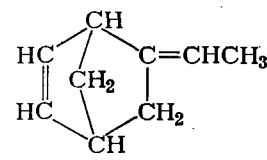
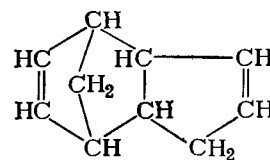
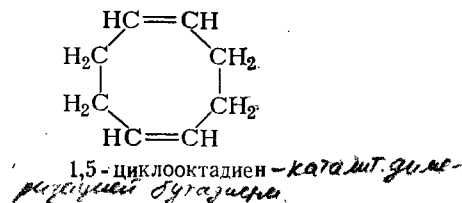
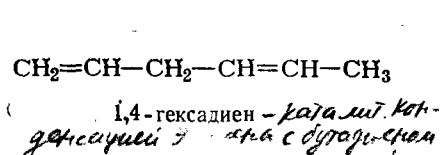
ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

12.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫХ КАУЧУКАХ

Получение этиленпропиленовых каучуков стало возможным после открытия катализаторов Циглера — Натта. Исходным сырьем для получения этих каучуков являются продукты пиролиза нестабильного бензина: этилен и пропилен.

Этиленпропиленовые каучуки выпускают в виде двойных (СКЭП) и тройных (СКЭПТ) сополимеров этилена с пропиленом.

В качестве третьего мономера применяют диеновые углеводороды, как например 1,4-гексадиен, 1,5-циклооктадиен, дициклопентадиен:



Наиболее доступным из этих мономеров является дициклопентадиен. Однако тройные сополимеры с дициклопентадиеном обладают низкими физико-механическими показателями. В последнее время в качестве третьего мономера при получении этиленпропиленовых каучуков стали применять этилиденнорборнен.

В промышленности освоен выпуск четырех марок СКЭП и семи марок СКЭПТ.

Работы по синтезу этиленпропиленовых каучуков начаты в СССР в 1956 г. В результате были разработаны два способа получения каучуков: в среде инертного растворителя (гексан, изопентан) и в среде жидкого пропилена.

В настоящее время в СССР действует опытно-промышленное производство этиленпропиленового каучука и создается крупное промышленное производство тройного этиленпропиленового каучука в среде инертного растворителя.

12.2. ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Технология получения этиленпропиленовых каучуков в среде углеводородных растворителей имеет много общего с процессами получения каучуков растворной полимеризации.

В процессе полимеризации применяют этилен с содержанием основного вещества 99,9%, а пропилен — не менее 99,8%. Вредное воздействие на процесс полимеризации оказывают примеси ацетилена, кислорода, влаги и сернистых соединений. Поэтому их предельное содержание в мономерах должно составлять не более 0,0001—0,0002%.

Сополимеризацию этилена и пропилена ведут с применением каталитических систем на основе соединений ванадия и алю-

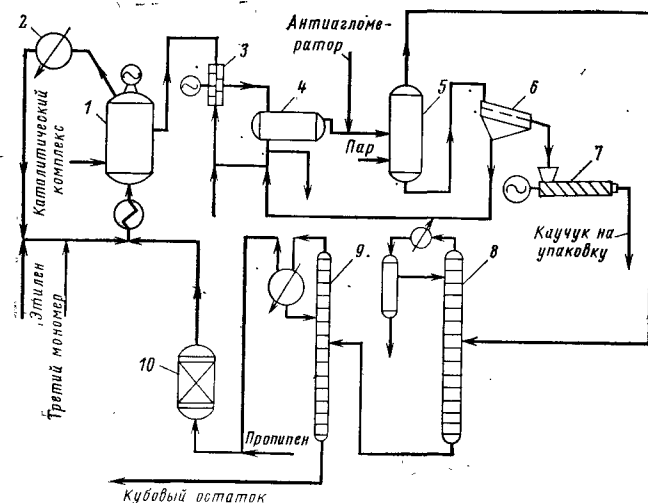


Рис. 12.1. Схема получения этиленпропиленового каучука в инертном растворителе: 1 — реактор; 2 — конденсатор; 3 — смеситель; 4 — отстойник; 5 — дегазатор; 6 — вибросито; 7 — червячно-отжимная машина; 8 — ректификационная колонна; 9 — колонна азеотропной осушки; 10 — адсорбционный осушитель.

миния, ванадия и титана в сочетании с алкилами или алкилхлоридами алюминия.

Поскольку этилен и пропилен имеют различную активность, соотношение мономеров в сополимере отличается от соотношения в зоне реакции. Для получения каучуков заданного состава необходимо обеспечить постоянство концентрации исходных мономеров во времени и по всему объему реакционной зоны. Поэтому при сополимеризации применяются реакторы идеального перемешивания. Теплота реакции отводится при испарении мономеров через теплопередающие поверхности реактора.

Процессы получения этиленпропиленовых каучуков в промышленности могут быть разделены на два типа в зависимости от состояния получаемого полимера на стадии полимеризации — в виде раствора или в виде суспензии.

Схема процесса получения этиленпропиленовых каучуков в среде избытка пропилена с отводом теплоты реакции за счет испарения мономеров приведена на рис. 12.1.

В реактор 1 поступают мономеры (этилен, пропилен и третий мономер), компоненты каталитического комплекса, а также циркулирующая газожидкостная смесь. Температура полимеризации поддерживается в пределах 0—20 °С, давление 0,3—0,6 МПа. Газовая фаза состоит из смеси этилена, пропилена и регулятора молекулярной массы. Их соотношение определяется динамическим равновесием между газом и жидкостью в реакторе. Газовая фаза непрерывно выводится из реактора и поступает на охлаждение и конденсацию в конденсатор 2.

Суспензия полимера из реактора поступает в смеситель 3, в котором происходит смешение с водой и разрушение каталитического комплекса. После смесителя суспензия полимера поступает в отстойник 4 для разделения водного и углеводородного слоев. Часть продуктов разрушения каталитического комплекса вместе с водным слоем поступает на отмывку, а часть после смешения со свежей водой возвращается в смеситель 3.

После отмывки полученный полимер поступает в дегазатор 5, в котором происходит отгонка с паром непрореагировавших мономеров. В дегазаторе в пульпу полимера вводят антиагломератор с целью предотвращения слипания крошки. Из дегазатора 5 пульпа поступает на вибросито 6 для отделения воды от крошки полимера. Вода возвращается в отстойник 4, а полимер поступает в червячно-отжимную машину 7, где сначала происходит предварительный отжим полимера от влаги, а на второй стадии — окончательная сушка каучука.

Нпрореагировавшие мономеры после ректификационной колонны 8, колонны азеотропной осушки 9, и осушителя 10 возвращаются в процесс.

Преимуществом процесса получения этиленпропиленовых каучуков в избытке пропилена является простота технологического оформления и легкость регулирования соотношения мономеров в реакционной массе.

К недостаткам относится ограниченная возможность регулирования молекулярно-массового распределения полимера.

Схема получения этиленпропиленового каучука в углеводородном растворителе с отводом основной части теплоты реакции через теплопередающую поверхность приводится на рис. 12.2.

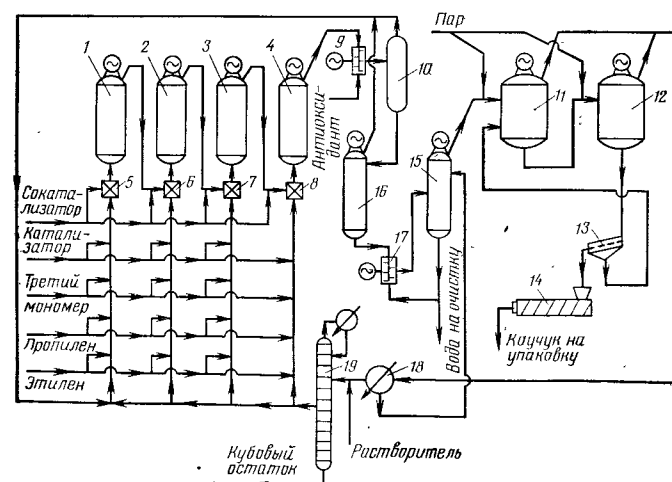


Рис. 12.2. Схема получения этиленпропиленового каучука в углеводородном растворителе в батарее последовательных реакторов: 1—4 — реакторы; 5—9, 17 — смесители; 10, 16 — дросселизаторы; 11, 12 — дегазаторы; 13 — вибросито; 14 — червячно-отжимная машина; 15 — отмывная колонна; 18 — конденсатор; 19 — ректификационная колонна.

Полимеризация проводится в батарее полимеризаторов 1—4, соединенных последовательно системой трубопроводов. По трубопроводам в смесители 5—8 подают мономеры и каталитический комплекс. Полимеризацию проводят при температуре 20—50 °С и давлении 1—2 МПа.

В качестве растворителя применяют гексан, гептан, бензин. Теплота реакции полимеризации отводится через рубашку хладагентом. Молекулярную массу полимера регулируют изменением параметров процесса (температуры, концентрации катализатора). Полимеризацию проводят до массового содержания полимера в суспензии 8—12%.

Технологические параметры процесса поддерживаются постоянными с помощью автоматической системы. Учитывая, что скорость полимеризации этилена во много раз превышает скорость полимеризации пропилена, перед каждым полимеризатором в смесь дополнительно вводят этилен. Обрыв реакции полимеризации осуществляется в аппарате 9, в который вводят метиловый, этиловый или бутиловый спирты.

После смесителя 9 полимеризат с выделенным стабилизатором поступает на двухкратное дросселирование в аппараты 10 и 16 для удаления незаполимеризовавшихся мономеров. Мономеры после очистки возвращаются в батарею полимеризаторов. После отмывной колонны 15 раствор полимера поступает на водную дегазацию в аппараты 11 и 12.

Растворитель после дегазаторов проходит очистку и осушку в колонне 19 и возвращается в систему для повторного использования. Крошка каучука из дегазаторов поступает сначала на вибросито 13, а затем на червячно-отжимные прессы 14 для обезвоживания и сушки.

12.3. СВОЙСТВА ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫХ КАУЧУКОВ И РЕЗИН НА ИХ ОСНОВЕ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Свойства этиленпропиленовых каучуков зависят от содержания в них этилена и пропилена, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, кристалличности и композиционной неоднородности, а также от природы третьего мономера, содержания непредельных звеньев, равномерности их распределения и разветвленности молекулярной цепи (для СКЭПТ).

Это обуславливает специфические свойства этиленпропиленового каучука: стойкость к тепловому, окислительному и озонному старению, к действию агрессивных сред. Он обладает хорошими диэлектрическими свойствами, благодаря чему широко применяется в качестве изоляционного материала в кабельной и электротехнической промышленности. Этиленпропиленовый каучук превосходит другие синтетические каучуки по износостойкости, сопротивлению разрастанию трещин и стойкости при повышенных температурах.

Таблица 12.1. Сравнительная характеристика вулканизатов двойных и тройных сополимеров этилена с пропиленом

Показатели	СКЭП	СКЭПТ
Прочность при растяжении, МПа	6,2	21—30
Относительное удлинение, %	450	400—450
Остаточное удлинение, %	10	18—20
Эластичность по отскоку, %	49	42—54
Сопротивление раздиру, кН/м	46	44—47
Коэффициент морозостойкости при —35 °С	0,64	0,42—0,6

Этиленпропиленовый каучук в настоящее время применяется в производстве резинотехнических и других изделий.

Этиленпропиленовые каучуки находят применение в производстве транспортных лент, в антикоррозионных покрытиях химической аппаратуры, резинотехнических изделий, работающих в агрессивных средах, деталей автомобилей и др.

В целях улучшения технологических свойств этиленпропиленовых каучуков их наполняют на стадии раствора маслами по известной технологии получения маслонеполненных каучуков.

К недостаткам этиленпропиленового каучука следует отнести плохую адгезию, клейкость и совместимость с высокотемпературными каучуками.

Вулканизацию СКЭП проводят в присутствии органических пероксидов в сочетании с серой при температуре 150—180 °С. Основные свойства вулканизатов приведены в табл. 12.1.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какое исходное сырье применяется для получения этиленпропиленовых каучуков?
2. Какие типы этиленпропиленовых каучуков выпускаются в промышленности и в чем их различие?
3. Какие существуют способы получения этиленпропиленовых каучуков?
4. Технологическая схема получения этиленпропиленового каучука в избытке пропилена.
5. Технологическая схема получения этиленпропиленового каучука в углеводородном растворителе.
6. Какими свойствами обладают этиленпропиленовые каучуки?
7. В каких изделиях применяются этиленпропиленовые каучуки?

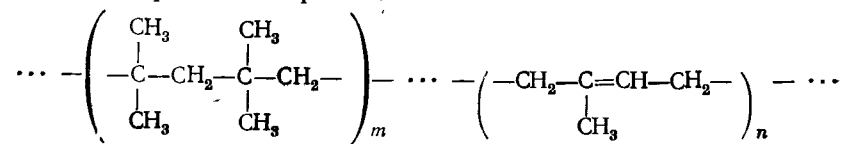
ГЛАВА 13

БУТИЛКАУЧУК И ПОЛИИЗОБУТИЛЕН

13.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О БУТИЛКАУЧУКЕ

Бутилкаучук — продукт совместной полимеризации изобутилена с небольшим количеством диеновых углеводородов, 13—873

главным образом изопреном:



Это один из немногих промышленных каучуков, который получают методом низкотемпературной каталитической полимеризации по катионному механизму.

В качестве катализатора в процессе совместной полимеризации применяют трихлорид алюминия. Реакцию проводят при температуре -100°C , при этом в качестве охлаждающего агента используют жидкий этилен, а в качестве инертного разбавителя — метилхлорид.

Для получения полимера достаточной молекулярной массы из смеси изобутилена с небольшим количеством изопрена требуется более низкая температура, чем при полимеризации одного изобутилена. Поэтому молярное содержание изопреновых звеньев в бутилкаучуке составляет всего 0,6—3,0%. Однако этого количества достаточно для его вулканизации. Более 99% звеньев изопрена присоединены в положении 1,4 и распределены статистически, доля присоединений в положении 1,2 и 3,4 составляет менее 1% (на изопрен). Исследователи предполагают, что молекулы полиизобутиленов и бутилкаучука не имеют разветвлений или поперечных связей, что подтверждается также полной растворимостью полимера.

Так как уже небольшое содержание диенов значительно снижает молекулярную массу сополимера, то бутилкаучук с повышенной неопределенностью обладает меньшей молекулярной массой.

В ряде стран, в том числе и в СССР, в последние годы проводились исследования по подбору каталитических систем для синтеза бутилкаучука в углеводородном растворителе. Метод внедрен в промышленном масштабе, однако при освоении производства встретились трудности.

Впервые бутилкаучук был получен Томасом и Спарксом в 1937 г., а промышленное производство его было начато в США и Канаде в 1943 г. В СССР исследования по синтезу бутилкаучука проводились с 1946 г., а в 1956 г. было пущено первое промышленное производство. В настоящее время он вырабатывается на ряде заводов СК.

13.2. ПОЛУЧЕНИЕ БУТИЛКАУЧУКА В СРЕДЕ МЕТИЛХЛОРИДА

В промышленности СК бутилкаучук получают путем совместной полимеризации изобутилена с небольшим количеством (от 1,5 до 4,5%) изопрена. Процесс полимеризации осуществ-

Таблица 13.1. Максимально допустимое содержание примесей в исходных мономерях и растворителе (в %)

Примеси	Изобутилен	Изопрен	Метилхлорид
н-Бутилены	0,2	—	—
Спирты	0,002	—	—
Вода	0,002	0,002	0,002
Пиперилен и изоамилены	—	1,0	—
Карбонильные соединения	—	0,0009	—
Диметилвый эфир	—	—	Отсутствие
Хлорид-ион	—	—	»
Непредельные соединения	—	—	»

ляется при температуре около -100°C в среде инертного разбавителя метилхлорида в присутствии катализатора AlCl_3 . Он протекает с большой скоростью и сопровождается выделением большого количества теплоты, что затрудняет управление процессом.

Применение разбавителей позволяет несколько снизить скорость процесса, обеспечить отвод теплоты реакции и получать полимер в виде крошки, суспензии или взвеси.

Процесс низкотемпературной катионной полимеризации очень чувствителен к наличию даже следов примесей в исходных мономерях и разбавителях, поэтому содержание примесей строго нормировано (табл. 13.1).

Несоблюдение этих норм приводит к замедлению реакции полимеризации, в результате чего понижается молекулярная масса и выход бутилкаучука. Поэтому исходные мономеры (изобутилен, изопрен) и метилхлорид должны быть подвергнуты тщательной осушке и очистке. Особенно высокие требования предъявляются к изобутилену. Изобутилен может быть освобожден от примесей ректификацией или обработкой щелочью, осушен с помощью эффективных осушителей, таких как цеолиты и активный оксид алюминия. Возвратный изобутилен, используемый при полимеризации, подвергается осушке и периодически выводится из системы для удаления накапливающихся в нем н-бутиленов и других примесей.

Метилхлорид используют в качестве среды и растворителя катализатора. Он получил широкое применение вследствие доступности и низкой себестоимости. Установлено, что метилхлорид обладает наибольшей растворяющей способностью по отношению к применяемым катализаторам и обеспечивает получение каучука высокого качества. Кроме того, метилхлорид обладает высоким давлением пара при температуре дегазации полимера, что позволяет легко отделить незаполимеризовавшиеся мономеры от полимера бутилкаучука. Концентрация основного вещества в метилхлориде должна быть не менее

99,5%. При этом не допускается наличие диметилового эфира и хлороводорода.

Изопрен, используемый для приготовления исходной шихты, должен иметь концентрацию не менее 98,5%. При этом допускается не более 1,0% примесей пиперилена и изоамилена.

Технологический процесс получения бутилкаучука состоит из следующих стадий:

- 1) приготовление катализаторного раствора;
- 2) приготовление исходных мономеров;
- 3) полимеризация;
- 4) двухступенчатая водная дегазация;
- 5) выделение, сушка и упаковка каучука;
- 6) разделение возвратных продуктов.

13.2.1. Приготовление раствора катализатора

Схема процесса изображена на рис. 13.1.

Исходным сырьем для приготовления раствора катализатора служат безводный хлорид алюминия и очищенный метилхлорид, которые загружаются в аппарат 2; в аппарате поддерживается температура от -20 до -30°C , перед загрузкой его продувают азотом. Порядок загрузки следующий: из бункера 1 трихлорид алюминия подается в аппарат 2, после этого туда же поступает метилхлорид. Полученная первая порция катализаторного раствора направляется в емкость 9, откуда некондиционный раствор катализатора

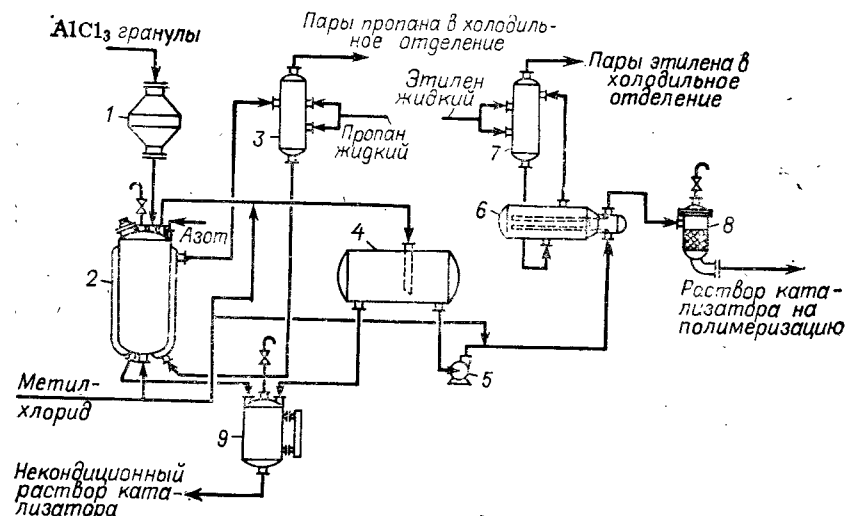


Рис. 13.1. Схема приготовления катализаторного раствора в производстве бутилкаучука: 1 — бункер; 2 — аппарат для приготовления концентрированного катализаторного раствора; 3, 7 — сепараторы; 4 — емкость; 5 — насос; 6 — холодильник; 8 — фильтр; 9 — сборник некондиционного катализаторного раствора.

ление катализаторного раствора. Для выдерживания температурного режима раствора трихлорида алюминия в рубашку аппарата 2 подается из аппарата 3 жидкий пропан при температуре кипения. Полученный 1%-ный катализаторный раствор направляется в емкость 4, по пути в трубопроводе разбавляется метилхлоридом до массового содержания AlCl_3 0,1%. Из емкости 4 насосом 5 разбавленный раствор подается на охлаждение в холодильник 6, который охлаждается жидким этиленом из сепаратора 7. Приготовленный и охлажденный до температуры не ниже -90°C катализаторный раствор через фильтр 8 направляется на полимеризацию.

13.2.2. Приготовление исходной смеси мономеров, полимеризация и выделение каучука

Технологическая схема перечисленных в заглавии операций приведена на рис. 13.2.

Исходная шихта представляет собой смесь изобутилена, изопрена, возвратного метилхлорида, которые поступают со склада в емкость 1; для более полного смешивания компонентов используется циркуляционный насос 2. Состав смеси контролируется хроматографом и в зависимости от получаемой марки бутилкаучука производится корректировка смеси. Так, при получении БК-2045 шихта должна иметь следующий состав:

Изобутилен	18,2% (по массе)
Метилхлорид	81,8% (по массе)
Изопрен	3,6% (по объему)

Приготовленная смесь мономеров насосом 3 подается на охлаждение в холодильники 4 и 5 (первый из них охлаждается пропаном, а второй — этиленом). По выходе из последнего холодильника смесь с температурой -95°C поступает в полимеризатор 6, который охлаждается жидким этиленом и за счет этого в нем поддерживается температура -100°C . Смесь мономеров и катализаторный раствор подаются в нижнюю часть полимеризатора, смешиваются осевым циркуляционным насосом; по центральной переточной трубе реакционная смесь подается в верхнюю часть полимеризатора, откуда по периферическим циркуляционным трубам, которые охлаждаются жидким этиленом, возвращается в нижнюю часть аппарата. Образующаяся дисперсия бутилкаучука, содержащая 8—12% полимера, выводится из верхней части полимеризатора по трубе в водный дегазатор 7. В трубопровод выхода полимера подается стоппер — изопропиловый спирт — с целью дезактивации катализатора.

Полимеризатор бутилкаучука работает периодически; в течение 24 ч система работает на выпуске полимера, за это время на стенках аппарата откладывается полимер, что ведет к

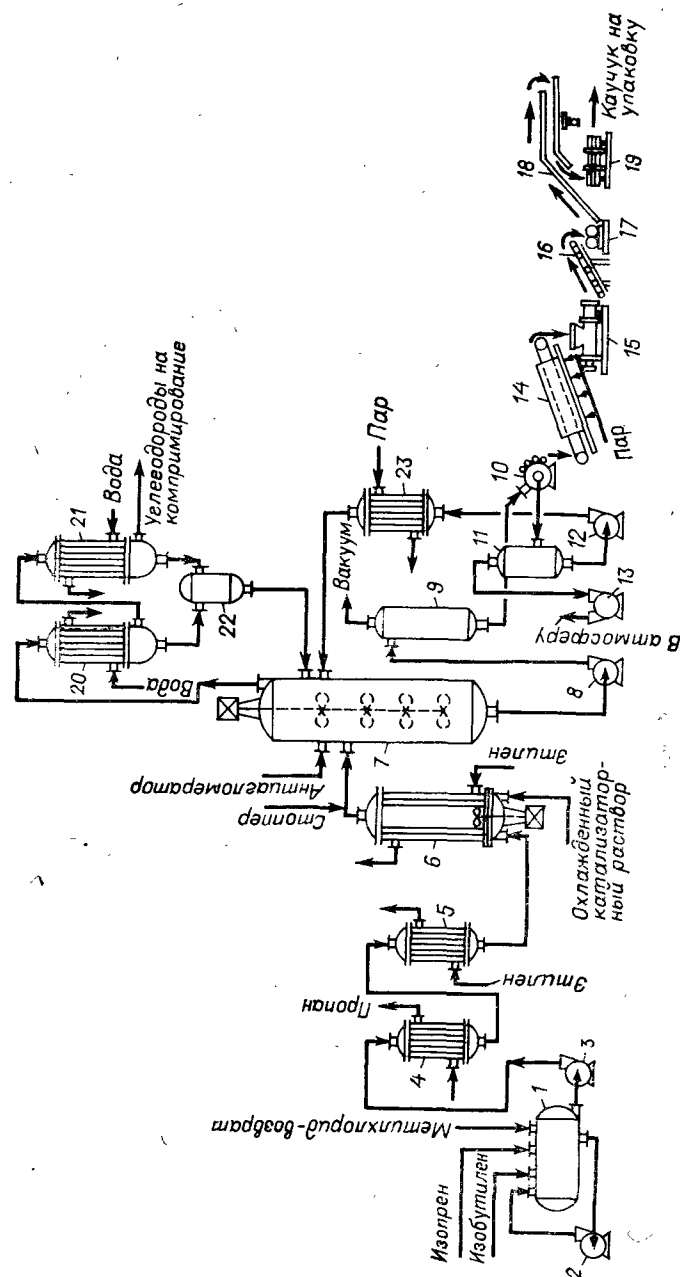


Рис. 13.2. Схема получения бутилкаучука в среде метилхлорида:

1 — емкость для приготовления шихты; 2, 3, 8, 12 — насосы; 4—5 — холодильники; 6 — полимеризатор; 7 — водный дегазатор; 9 — вакуумный дегазатор; 10 — вакуум-фильтр; 11 — вакуум-насос; 13 — вакуум-насос; 14 — сушилка; 15 — шприц-машина; 16 — конвейер; 17 — вальцы; 18 — охлаждающий конвейер; 19 — брикетировочная машина; 20, 21 — конденсаторы; 22 — сепаратор; 23 — подогреватель.

ухудшению теплообмена. В следующие 16 ч производится освобождение полимеризатора от раствора полимера, затем аппарат промывают гексановой фракцией и готовят к новому рабочему циклу. Учитывая цикличность работы полимеризатора бутилкаучука, для достижения необходимой мощности устанавливают несколько аппаратов и обвязывают их в батареи, так что поступление полимера на дегазацию и выделение каучука осуществляется непрерывно.

Поскольку сополимеризация изобутилена и изопрена осуществляется при низких температурах, то большое внимание уделяют подбору конструкции реактора (полимеризатора).

Используемые в настоящее время реакторы представляют собой вертикальные цилиндрические аппараты со съемной верхней крышкой, изготовленные из легированной стали. Снаружи реактор покрыт слоем изоляции толщиной 20 см. Внутри аппарата концентрически расположены две трубы. В нижней части центральной всасывающей трубы смонтирована мешалка. Центральная труба и реактор снабжены рубашками для охлаждения жидким этиленом. При другом конструктивном решении в реакторе помещена только одна центральная всасывающая труба с смонтированной мешалкой, а по периферии расположено большое число трубок меньшего диаметра. В реакторе такой конструкции хладагент подается в межтрубное пространство. Для подачи катализаторного раствора и шихты в нижней части реактора устанавливаются подвижные сопла. Вверху реактора установлена переточная труба, через которую выводится взвесь полимера. Расположение выводной трубы обеспечивает полное заполнение реактора жидкостью.

В дегазаторе первой ступени 7 поддерживаются температура 70—75°C, давление 0,145 МПа и постоянный уровень; при этом под действием температуры испаряется основная часть мономеров и метилхлорида, которые поступают в конденсаторы 20 и 21, а несконденсированная часть направляется на компримирование и дальнейшую переработку. В дегазатор подается антиагломератор — стеарат кальция — для предотвращения слипания крошки каучука.

Крошка каучука в воде из дегазатора 7 насосом 8 подается на вторую ступень — в вакуумный дегазатор 9, в котором отгоняют оставшуюся часть мономеров и метилхлорида. Из дегазатора 9 крошка каучука в воде направляется на конденсаторы, а затем в усреднители. Усреднители объемом 100—150 м³ служат для усреднения крошки каучука с целью получения однородного полимера. Из усреднителя насосом крошка каучука в воде направляется на выделение, сушку и упаковку.

Выделение и сушка бутилкаучука осуществляются в двух вариантах. По первому варианту сушку каучука проводят в воздушной сушилке 14 подогретым воздухом при температуре 100—120°C. До входа в сушилку крошка каучука отделяется от воды на барабанном вакуум-фильтре 10. Вода поступает в

сепаратор 11, откуда насосом 12 подается в подогреватель 23 и возвращается в дегазатор первой ступени 7. Вакуум в системе создается вакуум-насосом 13. В последнее время вакуум-фильтры заменили прессами предварительного отжима перед сушилками, что позволило уменьшить влажность каучука до 12—15% вместо 40—50% после вакуум-фильтра. Влажность каучука после сушилки равна 0,5%. После сушилки каучук поступает в шприц-машину 15, из которой выходит в виде ленты и конвейером 16 подается на вальцы 17, где удаляются остатки влаги и летучие продукты. Далее каучук охлаждается воздухом на конвейере 18, брикетируется, взвешивается, упаковывается на машине 19 и отправляется на склад. Масса брикета равна 30 кг.

По второму варианту выделение, сушка и упаковка бутилкаучука производится в червячно-отжимных прессах типа «Нева-4» или «Нева-8» по схемам, принятым для растворных каучуков.

13.2.3. Разделение возвратных продуктов

Углеводороды из конденсатора (поз. 21 на рис. 13.2) поступают на первую ступень компрессора (поз. 1 на рис. 13.3), охлаждаются сначала в водяном, затем в пропановом холодильниках, отделяются от воды в сепараторе и поступают в осушитель 2, который заполнен цеолитами марки КА-3М. Регенерация цеолитов производится подогретым азотом. После осушителя пары углеводородов поступают на вторую ступень компрессора 1, где компримируются до 1,02 МПа и конденсируются в холодильнике 3; конденсат собирается в емкость 4, туда же добавляется свежий метилхлорид-сырец со склада.

Очистка возвратных продуктов производится в ректификационных колоннах 6, 8, 13, 16. Имеются два варианта организации процесса. По первому конденсат из емкости 4 насосом 5 подается на разделение на колонны 6 и 8, работающие последовательно. Из верха колонны 8 отгоняется метилхлорид-ректификат, который конденсируется в дефлегматоре 10, часть конденсата возвращается на орошение колонны 8, метилхлорид-ректификат собирается в емкость 11, откуда насосом 12 откачивается в емкость 2 на приготовление катализаторного раствора.

По второму варианту из куба колонны 6 метилхлорид поступает в середину колонны 13, где получается концентрированный метилхлорид. Из верха колонны 13 пары поступают в дефлегматор 14, конденсат, состоящий из изобутилен-метилхлоридной фракции, направляется на приготовление исходных мономеров, а часть конденсата возвращается на орошение колонны 13. Кубовый продукт колонны 13 подается на колонну 16 для разделения изобутилена и изопрена. Пары из верха колонны 16 направляются в дефлегматор 17, откуда часть кон-

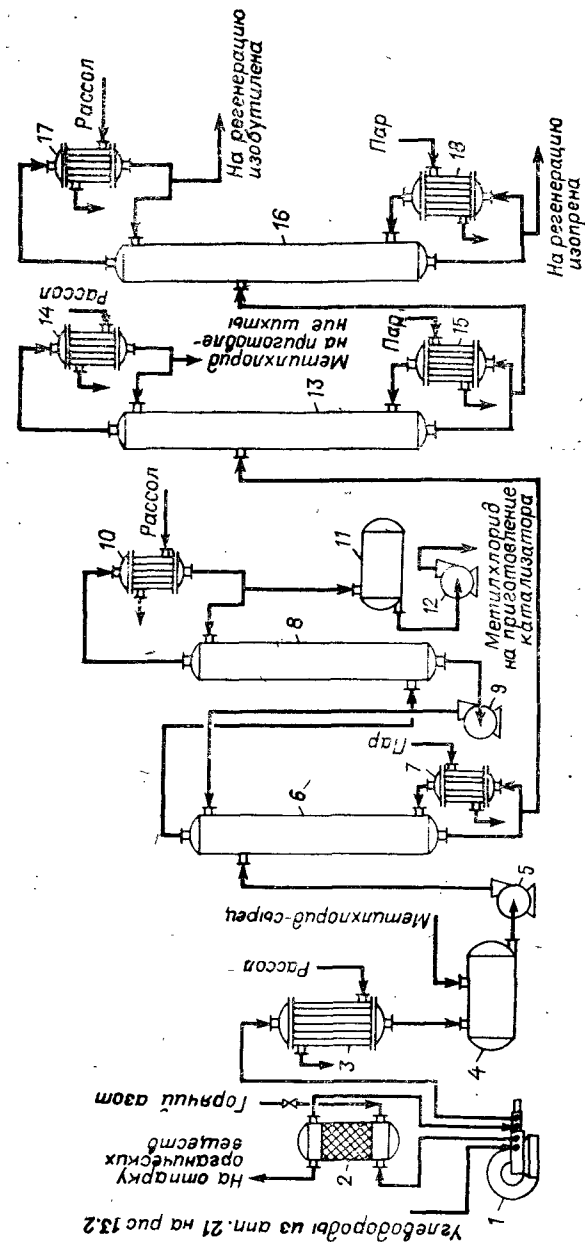


Рис. 13.3. Схема разделения возвратных продуктов производства бутилкаучука: 1 — компрессор; 2 — осушитель; 3 — холодильник; 4, 11 — емкости; 5, 9, 12 — насосы; 6, 8, 13, 16 — ректификационные колонны; 7, 15, 18 — кипятильники; 10, 14, 17 — дефлегматоры.

Таблица 13.2. Режим работы ректификационных колонн разделения возвратных продуктов

Показатели	Колонна 8	Колонна 13	Колонна 16
Температура, °C			
верх	40—50	40—50	40—50
низ	45—55	70—75	50—60
Давление, МПа			
верх	0,9—1,0	0,8—1,0	0,5—0,6
низ	0,9—1,1	0,9—1,0	0,5—0,7
Число тарелок	57	82	59
Флегмовое число	5	2	20

Денсата возвращается на орошение колонны, а остальное выводится на регенерацию изобутилена. Кубовый продукт колонны 16 отводится на выделение изопрена, ректификационные колонны 6, 13, 16 обогреваются паром 0,4 МПа и снабжены кипятильниками 7, 15, 18. Режим работы колонн приводится в табл. 13.2.

13.3. ПОЛУЧЕНИЕ БУТИЛКАУЧУКА В УГЛЕВОДОРОДНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Одним из недостатков получения бутилкаучука в среде метилхлорида является токсичность последнего, поэтому в последние годы в нашей стране проводились исследования в поисках новых каталитических систем и растворителей при синтезе бутилкаучука.

В НИИМСК была разработана новая каталитическая система для производства бутилкаучука, состоящая из комплексного катализатора на основе алюминийорганического соединения; в качестве растворителя применяется изопентан. Аппаратурное оформление процесса производства бутилкаучука в растворе изопентана аналогично получению бутилкаучука в среде метилхлорида (за исключением полимеризатора). Однако имеются различия в режиме полимеризации: реакцию полимеризации проводят при более высоких температурах (от —78 до —85 °C), что облегчает регулирование процесса полимеризации.

Продолжительность непрерывной полимеризации между промывками реактора составляет 90 ч, полимеризат содержит до 10% полимера. Выделение и сушка полимера производятся так же, как и в схеме получения бутилкаучука в растворе метилхлорида. Пары изопентана и незаполимеризовавшихся мономеров (изобутилен, изопрен), которые образуются при выделении полимера в процессе дегазации, компримируются и конденсируются. Полученный конденсат отмывают водой, пропускают через осушители и ректификационные колонны. После обработки возвратные продукты используются в процессе поли-

меризации. Получение бутилкаучука по новой технологической схеме позволяет регулировать молекулярно-массовое распределение и молекулярную массу бутилкаучука в широких пределах.

Характеристики основных марок растворного бутилкаучука аналогичны приведенным в табл. 13.3.

13.4. СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БУТИЛКАУЧУКА

В макромолекуле бутилкаучука, которая имеет линейную структуру, изопреновые и изобутиленовые звенья расположены беспорядочно и почти полностью присоединены в положении 1,4.

Линейная структура молекул бутилкаучука обуславливает его высокую стойкость к действию кислорода, озона, кислот, щелочей, теплоты и солнечного света. Бутилкаучук обладает исключительно низкой газо- и паропроницаемостью.

Основные марки выпускаемых бутилкаучуков характеризуются неопределенностью (содержанием звеньев с двойными связями) и молекулярной массой.

Резиновые смеси на основе бутилкаучука получают и перерабатывают на обычном оборудовании резиновой промышленности. Вулканизацию бутилкаучука проводят при высоких температурах, применяя активные ускорители.

Физико-механические свойства вулканизатов бутилкаучука зависят от типа полимера. При увеличении вязкости по Муну и уменьшении неопределенности бутилкаучука повышается прочность при растяжении ненаполненных вулканизатов.

Характеристика бутилкаучуков основных марок, выпускаемых в СССР, приведена в табл. 13.3.

Бутилкаучук благодаря своим особым свойствам — газонепроницаемости, высокой озono- и химической стойкости, тепло- и температуростойкости — нашел широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. В шинной промышленности бутилкаучук применяется вместо НК для изготовления автомобильных камер. Ездовые камеры с использованием бутилкаучука в 8—10 раз превосходят по воздухо- и водонепроницаемости камеры из НК. Для камерных резин применяется бутилкаучук с высокой вязкостью и средней неопределенностью. Диафрагмы форматоров-вулканизаторов на шинных заводах в основном изготавливаются из бутилкаучука. Бутилкаучук находит широкое применение в резинотехнической промышленности при изготовлении транспортерных лент и паропроводных шлангов, работающих в тяжелых температурных условиях. Он также широко применяется для изготовления резиновых изделий медицинского и пищевого назначения.

Особое место занимает использование бутилкаучука для изготовления газо- и водонепроницаемых тканей.

Таблица 13.3. Свойства хлорметильных бутилкаучуков, выпускаемых в СССР, и их вулканизатов

Показатели	БК-0845	БК-1040	БК-1645	БК-1675	БК-2045
Каучук					
Вязкость по Муни	45±4	42±4	45±4	—	45±4
Молярное содержание изопреновых звеньев, %	0,8±0,2	1,0±0,2	1,6±0,2	1,6±0,2	2,0±0,2
Потери массы при 105 °С, %, не более	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Содержание примесей, %, не более	—	—	—	—	—
зола	0,35	0,4	0,35	0,4	0,4
нафтама-2	0,1—0,3	0,1—0,3	0,1—0,3	0,1—0,3	0,1—0,3
Вулканизат					
Напряжение при удлинении 400 %, МПа, не менее	—	—	—	8,0	7,5
Прочность при растяжении, МПа, не менее	18	18	18	19,5	18
Относительное удлинение, %, не менее	750	750	600	600	600
Остаточное удлинение, %, не более	60	60	60	60	65

Высокие диэлектрические свойства, хорошее противодействие длительному воздействию высоких температур, способность выдерживать большие напряжения, высокая влаго- и озоностойкость делают бутилкаучук ценным сырьем для изготовления изоляции кабелей высокого и низкого напряжения.

Недостатком бутилкаучука является его несовместимость с непредельными неполярными каучуками, в присутствии которых бутилкаучук практически не вулканизуется.

Для преодоления этого недостатка бутилкаучук модифицируют, вводя полярные группы (Cl, Br). Хлорированный и бромированный бутилкаучуки применяют в производстве многослойных резиновых изделий из бутилкаучука и непредельных каучуков как промежуточные или клеевые прослойки, способствующие повышению адгезии между слоями. Они используются также в производстве герметизирующих слоев бескамерных шин, клеев, некоторых формовых деталей для автомобилей, тракторов и других машин.

Бутилкаучук хорошо совмещается с полиэтиленом, полиизобутиленом и этиленпропиленовым каучуками. Вулканизаты таких каучуков отличаются очень хорошими диэлектрическими свойствами. Резины на основе бутилкаучука в сочетании с СКЭПТ характеризуются повышенной эластичностью и отличной озоно- и атмосферостойкостью. Введение хлоропренового каучука обеспечивает смесям высокую теплостойкость.

13.5. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНОВ

Полиизобутилены — высокомолекулярные соединения, полученные полимеризацией изобутилена высокой степени чистоты в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта при температуре от 0 до —100 °С. Реакция полимеризации алкенов под действием трифторида бора была открыта в 1875 г. Подробные исследования полимеризации изобутилена были проведены С. В. Лебедевым. Он установил основные закономерности этой реакции, которые были положены в основу промышленного синтеза низкомолекулярных и высокомолекулярных полиизобутиленов.

В настоящее время высокомолекулярные полиизобутилены получают двумя способами: полимеризацией изобутилена в присутствии катализатора трифторида бора в растворе этилена, а также с применением катализатора трихлорида алюминия в растворе этилхлорида или метилхлорида; схема производства полиизобутиленов аналогична схеме производства бутилкаучука.

При низкотемпературной полимеризации изобутилена в присутствии галогенидов металлов необходимо вводить в систему третий компонент — *соинициатор* (спирты, органические кислоты).

Процесс получения высокомолекулярных полиизобутиленов в растворе жидкого этилена проводят при низкой температуре. Теплота реакции полимеризации отводится за счет испарения этилена ($t_{\text{кип}} = -104^\circ\text{C}$). Так, например, полиизобутилен с молекулярной массой свыше 100 000 можно получить при температуре реакции не ниже —85 °С (рис. 13.4).

Реакция в присутствии трифторида бора протекает почти мгновенно. При этом катализатор сравнительно легко отделяется от примесей и удаляется из полимера при перемешивании и нагревании.

Зависимость выхода полиизобутилена от содержания катализатора показана на рис. 13.5.

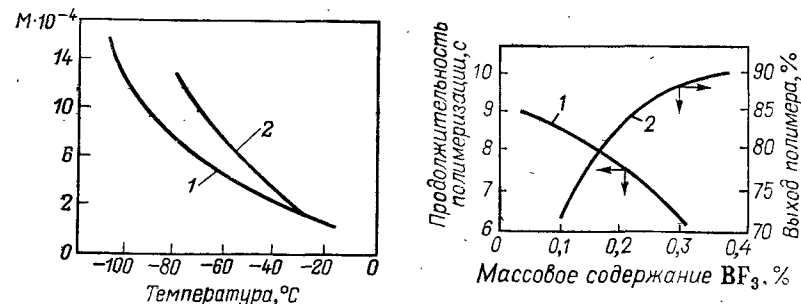


Рис. 13.4. Зависимость молекулярной массы полиизобутилена от температуры полимеризации в среде этилена (1) и этилхлорида (2).

Рис. 13.5. Зависимость продолжительности полимеризации изобутилена (1) и выхода полиизобутилена (2) от содержания катализатора.

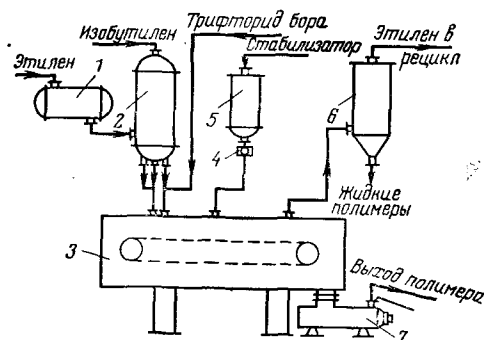


Рис. 13.6. Схема получения полиизобутилена в среде жидкого этилена:

1 — сборник жидкого этилена; 2 — холодильник; 3 — полимеризатор; 4 — смотровой фонарь; 5 — мерник для стабилизатора; 6 — адсорбционная колонна; 7 — смеситель-мастикатор.

Видно, что увеличение содержания катализатора ускоряет полимеризацию и увеличивает выход полиизобутилена. Так, при содержании 0,3%

BF_3 можно получить полиизобутилен с молекулярной массой до 200 000.

Поскольку для полимеризации изобутилена большое значение имеет чистота исходного мономера, растворителя и катализатора, то эти продукты подвергаются тщательной очистке и осушке.

Скорость полимеризации изобутилена, температура в зоне реакции, а также молекулярная масса получаемого полимера зависят от соотношения между этиленом и изобутиленом (табл. 13.4.). С уменьшением доли растворителя в исходной смеси возрастает скорость полимеризации, однако при этом снижается выход полимера. Регулирование молекулярной массы полимера производится добавкой диеновых углеводородов (изопрена или диизобутилена).

В промышленном масштабе реализованы два способа получения полиизобутилена. При полимеризации изобутилена в среде испаряющегося этилена реакцию ведут в присутствии трифторида бора на движущейся ленте (рис. 13.6). Процесс состоит из нескольких стадий: подготовки исходных мономеров, полимеризации изобутилена, дегазации, ректификации возвратных продуктов.

Процесс полимеризации осуществляется в полимеризаторе ленточного типа 3, представляющем собой бесконечную движу-

Таблица 13.4. Зависимость параметров полимеризации изобутилена от соотношения этилен : изобутилен

Соотношение этилен : изобу- тилен (по мас- се)	Продолжитель- ность реакции, с	Выход полиме- ра, %	Молекулярная масса, $M \cdot 10^{-3}$
4:1	9	91,6	215
2,5:1	6	89,4	180
2:1	4	84,5	145
1,25:1	Мгновенно	65,4	100
1:1	»	55,4	72

щуюся ленту из нержавеющей стали, натянутую на два вала, передний из которых приводится в движение электромотором. Лента смонтирована в цилиндрическом корпусе, который снабжен окнами для наблюдения за процессом. Под головной частью корпуса находится двухвалковый смеситель-мастикатор 7, куда поступает недегазированный полимер.

Процесс полимеризации осуществляется следующим образом. Изобутиленовая шихта, предварительно охлажденная до минус 30 — минус 40 °С, поступает в змеевиковый холодильник 2. Там она охлаждается этиленом до минус 90 — минус 95 °С за счет частичного испарения этилена. Перед входом в полимеризатор изобутилен смешивается с жидким этиленом в соотношении 1:1. После этого в полимеризатор подается катализатор. Полимеризация протекает с большой скоростью, при этом выделяется большое количество теплоты, которая отводится при испарении жидкого этилена. На образовавшийся полимер, который движется вместе с лентой, непрерывно из мерника 5 по каплям поступает раствор стабилизатора для предотвращения деструкции полимера при дегазации и переработке. Поступление стабилизатора контролируется визуально через смотровой фонарь 4.

Стабилизированный полимер срезают с ленты вручную ножом, и специальное устройство проталкивает его на горячие валки смесителя-мастикатора 7, нагреваемые паром до 130—140 °С. В смесителе происходит гомогенизация и дегазация полимера от легколетучих примесей, после чего полиизобутилен поступает на упаковку.

Пары изобутилена, этилена и катализатора поступают в адсорбционную колонну 6, в которой происходит поглощение BF_3 . Очищенный этилен с примесью изобутилена поступает на ректификацию, этилен-ректификат возвращается в процесс, а жидкие полимеры изобутилена периодически сливаются из куба колонны и направляются на утилизацию.

Другой процесс получения полиизобутилена — в присутствии катализатора трихлорида алюминия — аналогичен производству бутилкаучука. Он заключается в полимеризации изобутилена в растворе метилхлорида в присутствии хлорида алюминия в реакторе с мешалкой.

13.6. СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНОВ

Характеристика и свойства полиизобутиленов определяются средней молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением полимеров. В промышленности выпускают жидкие низкомолекулярные полиизобутилены марок П-10 и П-20, а также высокомолекулярные П-85, П-118, П-155, П-200. Цифры в обозначении марки полимера указывают на среднюю молекулярную массу (в тыс.).

Таблица 13.5. Некоторые свойства отечественных полиизобутиленов

Марка полиизобутилена	Молекулярная масса $M \cdot 10^{-3}$	Прочность при растяжении, МПа
П-10	7—12	—
П-20	15—25	—
П-85	70—89	1,47—1,96
П-118	100—134	1,47—1,96
П-155	135—174	1,96—5,4
П-200	175—225	1,96—5,9

Полиизобутилены — предельные углеводороды, поэтому они обладают высокой стойкостью к действию ряда агрессивных сред. Они растворимы в маслах, алифатических и ароматических углеводородах. В изделиях полиизобутилены используются в невулканизованном состоянии. Введение активных наполнителей (технического углерода, графита) способствует повышению химической стойкости и прочностных показателей. Молекулярная масса и прочность выпускаемых в СССР полиизобутиленов приведены в табл. 13.5.

Низкомолекулярные полиизобутилены П-10 и П-20 характеризуются высокой вязкостью, что позволяет использовать их для приготовления минеральных масел, эксплуатирующихся при низких температурах. Они нашли также применение при производстве консистентных смазок, клеев, антикоррозионных покрытий, их используют в качестве жидких диэлектриков и пластификаторов при переработке пластических масс и каучуков.

Высокомолекулярные полиизобутилены — это продукты, эластичность которых возрастает по мере увеличения молекулярной массы. Они отличаются хорошей морозостойкостью: сохраняют эластические свойства при -50°C . Кроме того, они растворяются в ароматических углеводородах, бензине, сероуглероде, минеральных маслах, стойки к тепловому и световому старению, обладают водо- и газонепроницаемостью при повышенных температурах, а также хорошими электроизоляционными свойствами.

Высокомолекулярные полиизобутилены способны при обработке совмещаться с синтетическими изопреновыми, бутадиеновыми и бутадиен-стирольными каучуками, а также с пластическими массами и смолами. Поскольку при пониженных температурах происходит механическая деструкция макромолекул полиизобутилена, они способны перерабатываться на обычном оборудовании резиновой промышленности (вальцах, каландрах, червячных машинах, прессах) при температуре $100-200^\circ\text{C}$. Полиизобутилены нашли широкое применение в производстве линолеума, искусственной кожи, при изготовлении обуви и других изделий.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие особенности отличают реакцию синтеза бутылкаучука от получения каучуков других типов?
2. Исходные сырье и катализаторы получения бутылкаучука.
3. Перечислите стадии технологического процесса получения бутылкаучука.
4. В чем состоит процесс приготовления катализаторного раствора?
5. Схема и режим приготовления исходной смеси мономеров.
6. Конструкция полимеризатора и режим процесса полимеризации бутылкаучука.
7. Конструкция дегазатора и режим процесса дегазации.
8. Схема выделения, сушки и упаковки бутылкаучука.
9. Схема разделения возвратных продуктов производства бутылкаучука.
10. Свойства и области применения бутылкаучука.
11. Какие Вы знаете способы получения полиизобутиленов?
12. Свойства и области применения полиизобутиленов.

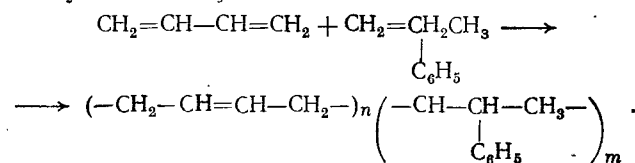
ГЛАВА 14

СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

14.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКАХ

Полимеризация в водных эмульсиях в промышленности СК является одним из основных способов получения синтетических каучуков общего назначения. Это объясняется простотой технологической схемы и аппаратного оформления процесса, доступностью исходных мономеров, высокой скоростью реакции и хорошими свойствами получаемых полимеров. Однако каучуки, получаемые этим методом, уступают каучукам растворной полимеризации по ряду физико-механических и эксплуатационных свойств, поэтому общий выпуск эмульсионных синтетических каучуков в общем объеме в перспективе будет уменьшаться. В настоящее время методом эмульсионной полимеризации производят бутадиен-стирольные (бутадиен- α -метилстирольные), бутадиен-нитрильные, хлоропреновые, акрилатные, метилвинилпиридиновые каучуки, а также синтетические латексы в большом ассортименте.

Из перечисленных каучуков, получаемых методом эмульсионной полимеризации, наиболее распространены бутадиен-стирольные — продукт сополимеризации бутадиена со стиролом (α -метилстиролом). Их синтез осуществляется по свободному радикальному механизму:



Идея полимеризации в эмульсии принадлежит Гофману, который еще в 1912 г. сделал попытку получить каучук, аналогичный натуральному. Большой вклад в теорию эмульсионной полимеризации внесли советские ученые С. С. Медведев, Б. А. Долгоплоск, А. И. Юрженко, П. М. Хомяковский и др.

Эмульсия представляет собой смесь двух взаимно нерастворимых или не вполне растворимых жидкостей, из которых одна (*дисперсная фаза*) содержится в другой (*дисперсионной среде*) во взвешенном состоянии в виде мельчайших капель. Вещества, способствующие эмульгированию жидкостей, называются *эмульгаторами*.

В системе эмульсионной полимеризации дисперсионной средой является вода. Для получения высококачественного и однородного каучука вода должна быть тщательно очищена. Обычно ее очищают на ионообменных смолах и дегазируют от кислорода. Качество воды контролируется по электропроводимости. Содержание растворенного кислорода в воде ограничивается во избежание ингибирования радикальной полимеризации и при низкотемпературном процессе не должно превышать 0,3 мг/л. Тщательно регламентируются также общая жесткость, содержание щелочи, диоксида углерода, железа и взвешенных частиц.

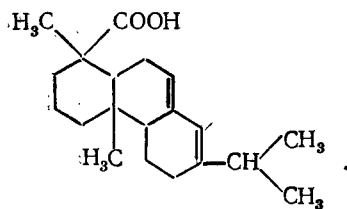
В воде в виде мелких капель распределен мономер (или мономеры), являющийся дисперсной фазой. Эмульсия представляет собой термодинамически неустойчивую систему, стремящуюся расслоиться. Эмульгаторы оказывают на систему стабилизирующее действие.

14.2. ЭМУЛЬГАТОРЫ И ДРУГИЕ КОМПОНЕНТЫ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Для осуществления эмульсионной полимеризации необходим эффективный эмульгатор. Природа и концентрация эмульгатора оказывают существенное влияние на скорость полимеризации и свойства получаемого полимера.

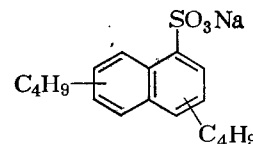
В качестве эмульгаторов применяют мыла: олеаты, пальмитаты, лаураты щелочных металлов, натриевые соли ароматических сульфокислот.

Наиболее распространенными промышленными эмульгаторами являются мыла на основе канифоли. Присутствие производных канифоли в каучуках улучшает их свойства: возрастает клейкость резиновых смесей, увеличивается прочность при растяжении, сопротивление раздиру и истиранию. Древесная канифоль содержит около 90% смоляных кислот различного строения, из которых основной является абиетиновая кислота

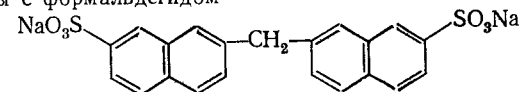


Наличие системы сопряженных двойных связей, способных участвовать в радикальных процессах, приводит к замедлению процесса полимеризации, поэтому большее распространение получили мыла на основе модифицированной канифоли: гидрированной, галогенированной или диспропорционированной (дрезинаты).

Из солей сульфокислот наибольшее значение имеют алкилсульфонаты, полученные при омылении продуктов сульфохлорирования синтетических парафинов или газойлевой фракции нефти. До последнего времени широко применялись мыла на основе дибутилнафталинсульфокислот (некаль). Это смесь продуктов алкилирования и сульфирования нафталина, причем сульфогруппа находится преимущественно в α -положении:



Основной недостаток некаля — высокая устойчивость к биологическому окислению, что сильно затрудняет очистку сточных вод. Поэтому применение некаля при эмульсионной полимеризации исключено. В качестве *диспергаторов*, повышающих устойчивость латекса, используют лейканол (диспергатор НФ) — натриевую соль продукта конденсации β -нафталинсульфокислоты с формальдегидом



По типу групп в молекуле эмульгаторы делят на ионогенные и неионогенные. Ионогенные эмульгаторы в растворе диссоциируют на ионы, неионогенные на ионы не диссоциируют, а носителями гидрофильности в них являются полярные группы.

Неионогенные эмульгаторы весьма перспективны, особенно при получении товарных латексов. Это в основном полноксиэтиленовые эфиры спиртов или алкилфенолов, а также блоксополимеры этилен- и пропиленоксида. Часто их используют в комбинации с ионогенными эмульгаторами.

Молекула эмульгатора представляет собой длинную неполярную углеводородную цепь, содержащую полярную группу — карбоксильную или сульфогруппу.

Применяемые эмульгаторы, как правило, обладают ограниченной растворимостью в воде. Основная их часть находится в растворе в агрегированном состоянии в виде мицелл.

Благодаря структуре эмульгаторов их молекулы в мицеллах ориентированы полярной частью к водной фазе, а углеводородной — внутрь мицелл. Вследствие этого внутри мицелл создается как бы углеводородная фаза, в которой растворяется часть мономера. Создание поверхностной пленки эмульгатора на каплях мономера способствует стабилизации эмульсий.

Таким образом, при эмульгировании мономера в воде образуется сложная система: молекулярный водный раствор эмульгатора и мономера (если мономер растворим в воде), в котором взвешены капли мономера и мицеллы эмульгатора с растворенным в них мономером.

При эмульсионной полимеризации в систему часто вводят регуляторы процесса (модификаторы) и буферные вещества (бикарбонаты, фосфаты, ацетаты) для поддержания постоянного рН среды, который влияет как на стабильность эмульсии, так и на кинетику полимеризации.

$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} - \text{O} - \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{S} - \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

Итак, основными компонентами эмульсионной полимеризации являются мономер, дисперсионная среда, эмульгатор и водорастворимый инициатор.

На рис. 14.1 схематически изображен процесс эмульсионной полимеризации. Видно, что система состоит из частиц трех типов: капелек мономера, неактивных мицелл, в которых не протекает полимеризация, и активных мицелл, в которых идет реакция полимеризации.

The diagram illustrates the initial stages of emulsion polymerization. It is divided into three main sections:

- Top Left:** Labeled "Мицеллы с мономером" (Micelles with monomer). It shows two vertical columns of small circles, each labeled "Мономер" (Monomer).
- Top Right:** Labeled "Частица полимера в мономере" (Polymer particle in monomer). It shows a large oval labeled "Полимер Мономер" (Polymer Monomer) with several small circles attached to its perimeter.
- Bottom Left:** Labeled "Водная фаза" (Aqueous phase). It shows a small circle with a line extending from it, labeled $Y \rightarrow R\cdot$.
- Bottom Center:** Labeled "Капля мономера" (Monomer droplet). It shows a large semi-circular shape with many small circles attached to its upper edge.
- Center:** Labeled "Эмульгатор" (Emulsifier). It shows a small circle with a line extending from it.

212

ной стадии полимеризации это мицеллы эмульгатора (мыла), в углеводородной среде которых растворено много мономера, а поверхностный слой содержит водорастворимый инициатор. По мере полимеризации мономера, растворенного в мицеллах эмульгатора, образуются полимерные частицы, окруженные адсорбционным слоем эмульгатора. На определенной стадии полимеризации (при 13—20 %-ном превращении мономеров) мицеллы эмульгатора исчезают, он полностью переходит в адсорбционные слои на поверхности полимерных частиц. Последние впитывают мономер, который по мере полимеризации диффундирует из эмульгированных капель.

Исследования кинетики эмульсионной полимеризации показывают, что роль эмульгаторов не ограничивается только стабилизацией эмульсии. Эмульгатор сильно влияет на сам процесс полимеризации, определяя его механизм.

Особенности кинетики эмульсионной полимеризации отдельных мономеров определяются их растворимостью в воде, распределением между фазами системы, степенью дисперсности компонентов. Существенную роль играет растворимость инициатора в воде и мономере.

213

При уменьшении количества воды или понижении температуры процесса повышается вязкость латекса и ухудшаются свойства полимера. Поэтому обычно процесс проводят при соотношении дисперсионной и дисперсной фаз, равном $(200 \div 250) : 100$. Увеличение количества воды в системе благоприятно сказывается на условиях теплообмена, облегчает автоматический контроль и регулирование процесса, оказывает положительное влияние на кинетику полимеризации и свойства каучука.

Хотя влияние температуры на процесс эмульсионной полимеризации изучено еще недостаточно, можно считать, что с небольшими отклонениями оно имеет тот же характер, что и в гомогенной полимеризации. С повышением температуры суммарная скорость полимеризации повышается вследствие увеличения константы скорости роста K_p и числа частиц полимера N , которое увеличивается вследствие повышения скорости образования радикалов при более высоких температурах. Однако при повышении температуры несколько понижается концентрация мономера в частицах (например, при повышении температуры от 30 до 90 °C концентрация стирола при его полимеризации уменьшается на 15%).

Мы рассмотрели общепринятый вариант эмульсионной полимеризации, при котором мономер, нерастворимый в воде, эмульгируется в ней в присутствии эмульгатора, причем полимеризацию инициируют водорастворимые инициаторы. Возможен и другой вариант, когда водный раствор водорастворимого мономера, например акриловой кислоты или акриламида, эмульгируется в нерастворимой в воде органической жидкости в присутствии эмульгатора.

В качестве инициаторов полимеризации здесь применяют вещества, растворимые в воде или органических растворителях.

По механизму полимеризации такие инверсионные системы почти не отличаются от обычных эмульсионных систем, но частицы в инверсионных эмульсиях гораздо менее стабильны, чем в обычных, что связано, вероятно, с разной природой электростатических сил, действующих в обеих системах.

Эмульсионная полимеризация имеет ряд отличий от других методов полимеризации. Так, для всех методов, кроме эмульсионного, наблюдается обратная зависимость скорости полимеризации от молекулярной массы полимера, и это существенно ограничивает возможность регулирования молекулярной массы. При полимеризации в растворе существенного увеличения молекулярной массы можно добиться, либо уменьшив скорость полимеризации, либо за счет снижения концентрации инициатора, либо путем понижения температуры реакции. Эмульсионная полимеризация позволяет повысить молекулярную массу полимера, не снижая скорости полимеризации; молекулярную массу и скорость полимеризации можно варьировать в широких пределах независимо друг от друга.

Каучуки эмульсионной полимеризации получают при низкой (5 °C) и высокой (50 °C) температурах. Текучесть получаемых каучуков позволяет выпускать их как по периодической, так и по непрерывной схеме с использованием автоматизированных систем управления. Непрерывные процессы обладают рядом преимуществ. К ним относятся: более высокая производительность оборудования; возможность механизации и автоматизации процессов; меньшие затраты труда; получение более однородного продукта.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы преимущества синтетических каучуков, получаемых методом эмульсионной полимеризации?
2. Назовите типы каучуков, выпускаемых методом эмульсионной полимеризации.
3. Какие наиболее распространенные эмульгаторы применяются при эмульсионной полимеризации?
4. Какие вы знаете регуляторы и какова их роль при получении каучуков?
5. Что называется дисперсной фазой и дисперсионной средой, каково их влияние на свойства каучука?

ГЛАВА 15

ЭМУЛЬСИОННЫЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЕ (α -МЕТИЛСТИРОЛЬНЫЕ) КАУЧУКИ

15.1. ВЫСОКО- И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

В промышленности бутадиен-стирольные (α -метилстирольные) каучуки получают методом полимеризации, как при высоких (+50 °C), так и при низких температурах (+5 °C).

Организация в СССР производства высокотемпературного бутадиен-стирольного каучука относится к 1948—1950 гг.

В настоящее время в небольших количествах получают высокотемпературные каучуки СК(М)С следующих марок: СКМС-10, СКМС-10К, СКС-30, СКМС-30 РП, СКМС-50 П*. Для примера рецептура и параметры процесса полимеризации двух из перечисленных каучуков приводятся в табл. 15.1 и 15.2.

В производстве бутадиен-стирольных каучуков высокотемпературной полимеризации в качестве инициатора применяют персульфат калия, регулятором молекулярной массы служит дипроксид — его вводят в систему в три приема, или трет-додецилмеркаптан — его вводят в один прием в первый аппарат полимеризационной батареи. В качестве эмульгатора используют

* Обозначение СК(М)С принято при одновременном упоминании бутадиен-стирольных и бутадиен- α -метилстирольных каучуков.

Таблица 15.1. Массовый состав реакционной смеси для каучуков высокотемпературной полимеризации СКМС-10К и СКМС-30 РП, части на 100 частей мономера

Компоненты	СКМС-10К	СКМС-30 РП
Мономеры		
Бутадиен	88—92	68
α -Метилстирол	8—12	32
Эмульгаторы		
Калиевое мыло канифоли	2,5—2,7	—
Натриевое мыло стеариновой (парафиновой) кислоты	0,7—0,9	2,8—3,2
Диспергатор		
Лейканол	0,2—0,3	0,3
Электролиты		
Хлорид калия	1,0—1,25	1,25—1,35
Едкий натр	0,2—0,4	0,3
Инициатор		
Персульфат калия	0,45—0,6	0,35—0,45
Регуляторы молекулярной массы		
Дипроксид	0,10—0,25	0,36
Триэтианоламин	0—0,05	—
Стоппер		
Диметилдитиокарбамат натрия	0,1—0,15	—
Вода	1,05	1,05

Таблица 15.2. Параметры процесса полимеризации каучуков СКМС-10К и СКМС-30 РП

Показатели	СКМС-10К	СКМС-30 РП
Соотношение водной и углеводородной фаз	1,05—1,0	1,05—1,0
pH водной фазы	12	10
Температура полимеризации, °С	40—50	48—52
Давление в полимеризаторах, МПа	0,65—0,70	0,65—0,70
Конверсия мономеров, %	56±2	59±2

натриевые соли синтетических жирных кислот ($C_{12}-C_{16}$) и калиевое мыло канифоли.

Полимеризацию проводят до заданной конверсии в батарее, состоящей из 12 полимеризаторов объемом 12—20 м³ (одновременно работают 10 полимеризаторов, остальные в ремонте или

Таблица 15.3. Массовый состав реакционной смеси для некоторых каучуков низкотемпературной полимеризации, части на 100 частей мономера

Компоненты	Марки каучука				
	1500	1712	СКМС-30 АРК	СКМС-30 АРКМ-27	СКМС-30 АРКМ-15
Мономеры					
Бутадиен	70—71	70—71,5	68	68	68—70
Стирол	29—30	30—28,5	—	—	—
α -Метилстирол	—	—	32	32	30—32
Эмульгаторы					
Калиевое или натриевое мыло диспропорционированной канифоли	4,5—5,0	2,25	4,5—5,0	2,4	4,1
Калиевое мыло жирных кислот	—	2,25	4,7	2,4	1,1
Диспергаторы					
Даксад	—	0,15	0,15	—	—
Тамол	0,01—0,1	—	—	—	—
Лейканол	—	—	0,15	0,15	0,15
Электролиты					
Тринатрийфосфат	0,5—0,7	—	0,7	0,5	0,3—0,5
Хлорид калия	—	—	0,5	—	0,0—0,1
Иницирующая окислительно-восстановительная система					
Пирофосфат калия	0,18	0,14	—	—	—
Трилон Б	—	0,04	0,028	0,022	0,026
Сульфат железа семи-водный	0,04—0,16	0,04—0,12	0,014	0,011	0,013
Ронгалит	0,1	0,02	0,1	0,08	0,08
Версен Fe ₃ *	0,06	0,01	—	—	—
Гидросульфит** натрия	0,025	—	—	—	—
Гидропероксид циклогексилпропилбензола	—	—	0,06	0,04	0,05
Гидропероксид <i>n</i> -метана	0,12	0,08	0,06	0,06	—
Регулятор					
трет-Додецилмеркаптан (или смесь меркаптанов $C_{12}-C_{16}$)	0,18	0,15	0,12	0,2	0,15
Вода	200	200	200	180	180

* Версен Fe₃ — смесь ди- или тринатриевой солей этилентетрауксусной кислоты и натриевой соли диэтанолглицина.

** Гидросульфит натрия Na₂S₂O₄ для связывания кислорода по реакции: Na₂S₂O₄ + O₂ + H₂O = NaHSO₄ + NaHSO₃.

чистке). В результате проведения полимеризации образуется латекс, который проходит через батарею со скоростью, обеспечивающей на выходе из последнего полимеризатора заданную конверсию мономеров. Продолжительность полимеризации примерно 15 ч, содержание сухого остатка в латексе по первому рецепту равно 24—30%, а по второму — 28—30%. Температура процесса полимеризации автоматически регулируется подачей горячей воды в первый аппарат, и холодной в последующие аппараты батареи.

В качестве стоппера для СКМС-30 РП используется нафтам-2 (α -фенил- β -нафтиламин), который одновременно является стабилизатором каучука.

Отгонка непрореагировавших мономеров производится в двух колонных агрегатах при прямоточной подаче латекса и пара.

Выделение каучука из латекса производится в виде ленты или крошки на лентоотливочных машинах. В качестве коагулирующих агентов используются хлорид калия и серная или уксусная кислота.

В настоящее время в промышленности в основном выпускаются каучуки СК(М)С низкотемпературной полимеризации следующих марок: СКМС-30АРКМ-15, СКМС-30АРКП(Н), СКМС-30АРК, СКМС-30АРКМ-27, СКС-30АРПД, СКС-30АКО. По технологии и аппаратурному оформлению процессы низкотемпературной и высокотемпературной полимеризации аналогичны. Отличия имеются в рецептуре и проведении отдельных операций — табл. 15.3.

15.2. ПОЛУЧЕНИЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ [α-МЕТИЛСТИРОЛЬНЫХ] КАУЧУКОВ

Производство бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков состоит из следующих стадий:

- 1) приготовление углеводородной и водной фаз;
 - 2) приготовление растворов инициатора, активатора, регулятора, прерывателя и дисперсии антиоксиданта;
 - 3) эмульсионная полимеризация;
 - 4) дегазация латекса (удаление непрореагировавших мономеров);
 - 5) выделение каучука из латекса, сушка и упаковка.
- Технологический процесс оформлен по непрерывной схеме.

15.2.1. Приготовление растворов компонентов

Приготовление углеводородной фазы. Мономеры, применяемые в производстве эмульсионных каучуков, должны удовлетворять следующим техническим требованиям (табл. 154).

Приготовление углеводородной фазы (рис. 15.1) заключается в смешении бутадиена со стиролом (α -метилстиролом).

Т а б л и ц а 15. 4. Массовый состав мономеров, %

Компоненты	Бутадиен	Стирол	α -Метил-стирол
Основное вещество, не менее	98	99,6—99,8	99,7
Примеси, не более			
карбонильные соединения (в пересчете на ацетальдегид)	0,006	0,01—0,02	—
ацетиленовые углеводороды (в пересчете на винилацетилен)	0,02	—	—
тяжелый остаток	0,3	—	—
пероксиды	0,001	0,003	—

При этом состав углеводородной фазы автоматически поддерживается постоянным. На ее приготовление используются не только свежий бутadiен и стирол (α -метилстирол), но и возвратные мономеры, которые выделяются из латекса при дегазации и подвергаются затем концентрированию и дистилляции. Поступающие бутadiен и стирол (α -метилстирол) принимаются в специальные емкости 1 и 3, расположенные на наружных установках, а затем в заданном соотношении насосами подаются на приготовление углеводородной фазы в аппараты 4 и 7. Из емкости 7 углеводородная фаза насосом 9 подается на щелочную и водную отмывку в последовательно расположенные колонны 11 и 12. Отмывка предназначена для полного удаления из смеси мономеров карбонильных соединений, а также

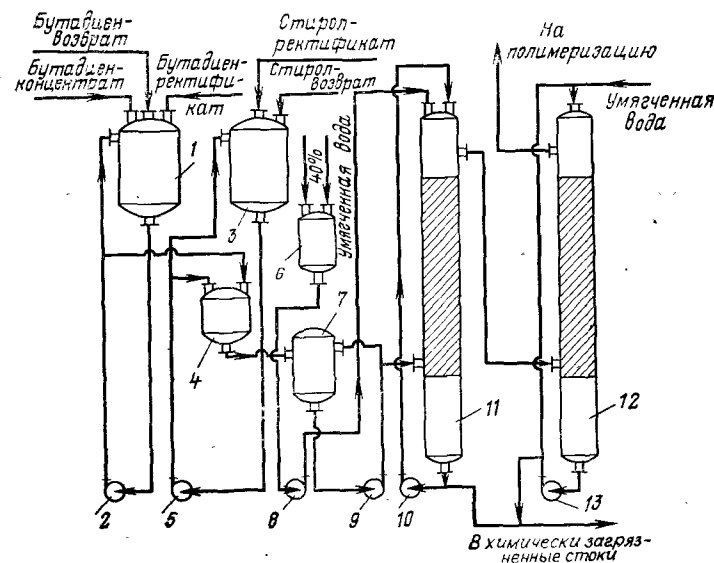


Рис. 15.1. Схема приготовления углеводородной фазы:

1 — емкость для бутаднена; 2, 5, 8–10 — центробежные насосы; 3 — емкость для стирола (α-метилстирола); 4, 6, 7 — дозировочные емкости; 11, 12 — колонны отмывки углеводородной фазы.

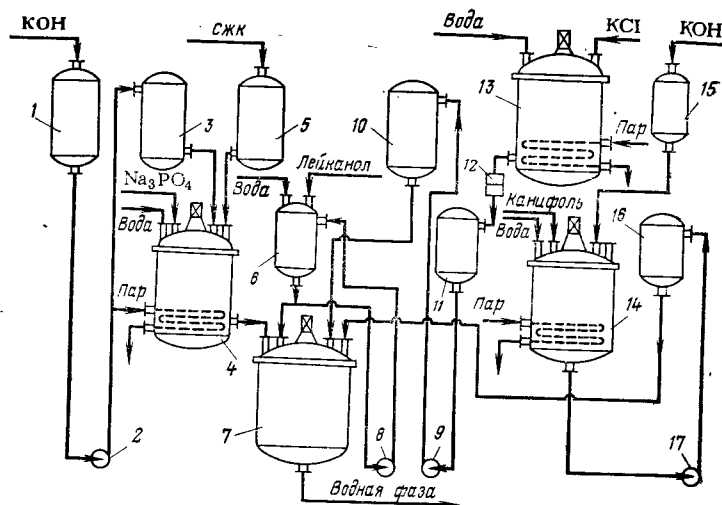


Рис. 15.2. Схема приготовления водной фазы и растворов:

1, 5, 11, 15 — емкости; 2, 8, 9, 17 — центробежные насосы; 3, 10, 16 — мерники; 4, 6 и 13 — аппараты для приготовления растворов Na_3PO_4 , лейканола и KCl соответственно; 7 — аппарат для приготовления водной фазы; 14 — аппарат для приготовления канифольного мыла.

фенолов, аммиака, соединений меди. Отмывка проводится циркулирующим щелочным раствором (массовое содержание едкого натра или едкого кали до 3,5%). Щелочь разбавляется в аппарате 6 и подается в верхнюю часть колонны 11 противотоком к углеводородной фазе. Отмывка углеводородов от щелочи производится умягченной водой по циркуляционной схеме. Загрязненная вода направляется на отпарку.

Приготовление водной фазы. Водную фазу готовят по периодической схеме (рис. 15.2) в аппаратах из нержавеющей стали или гуммированных, снабженных перемешивающим устройством и змеевиком для обогрева. В аппараты подается умягченная вода, прошедшая специальную очистку на ионообменных смолах от солей железа и других примесей. Обычно умягченную воду подвергают деаэрации для удаления растворенного в ней кислорода, способного ингибировать полимеризацию. В аппарат 7 для приготовления водной фазы последовательно при перемешивании подаются растворы канифольного и жирнокислотного эмульгаторов, лейканола, ронгалита и тринатрийфосфата. После загрузки все компоненты перемешивают в течение 2 ч.

Приготовление раствора эмульгатора. В начальный период освоения производства бутадиев-стирольных каучуков в качестве эмульгатора применялся некаль — натриевая соль дибутилнафталинсульфокислоты, что приводило к загрязнению сточных вод. Замена некаля на эмульгатор, состоящий из мо-

дифицированной канифоли и смеси жирных кислот, позволила решить проблему биохимической очистки сточных вод производства СК(М)С, а также значительно улучшить качество каучуков.

Эмульгатором для водной фазы, как правило, служит раствор калиевого или натриевого мыла диспропорционированной канифоли. Раствор готовят омылением диспропорционированной канифоли щелочью при температуре 90—95°C в аппарате из нержавеющей стали при перемешивании. Кислотное число исходной канифоли равняется 160—165. Этот раствор содержит 15—20% мыла и 0,02—0,05% избыточной щелочи.

Раствор жирнокислотного эмульгатора готовится омылением стеариновой или синтетических жирных кислот C_{12} — C_{16} калиевой щелочью при температуре 65—70°C и при перемешивании. Этот раствор содержит 10% мыла. С целью снижения вязкости латекса в производстве СК(М)С используются растворы тринатрийфосфата ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Возможен ввод тринатрийфосфата в раствор мыла.

Приготовление растворов других компонентов. Раствор железотрилонового комплекса (1—2%-ный) готовят при комнатной температуре в аппарате из нержавеющей стали с мешалкой. Трилон Б (динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) растворяют в воде или ведут омыление этилендиаминтетрауксусной кислоты щелочью до $\text{pH} \approx 8 \div 10$. Затем к раствору добавляют семиводный сульфат железа. Приготовленный раствор железотрилонового комплекса имеет $\text{pH} = 6 \div 8$.

Раствор ронгалита (2%-ный) готовят при комнатной температуре при перемешивании в течение одного часа. Чтобы латексу придать повышенную устойчивость, в систему вводят соединения, которые снижают возможность агломерации частиц латекса при полимеризации. Такие соединения получили названия диспергаторов. К ним относятся даксад и лейканол, которые получают конденсацией натриевой или калиевой соли формальдегида с алкилнафталинсульфокислотой.

В производстве низкотемпературных СК(М)С чаще всего применяют две окислительно-восстановительные системы: железопирофосфатную (восстановитель — пирофосфатный комплекс двухвалентного железа) и железо-трилон-ронгалитовую (восстановитель — трилоновый комплекс $\text{Fe}^{2+} + \text{ронгалит}$). В этих системах в качестве окислителей применяются гидропероксиды изопропилбензола, циклогексилэтилпропилбензола и их смеси, *n*-ментана, диизопропилбензола.

Применение окислительно-восстановительного железо-трилон-ронгалитового рецепта при эмульсионной полимеризации с канифольным эмульгатором взамен гидрохинон-сульфитного рецепта с некалевым эмульгатором позволило увеличить скорость реакции полимеризации на 30—35%.

Инициатор — раствор гидропероксида изопропилбензола в канифольном мыле готовят при комнатной температуре в ап-

парате из нержавеющей стали с перемешивающим устройством. Концентрация 5%.

Раствор регулятора трет-додецилмеркаптана (3—5%-ный) в стироле (α -метилстироле) готовят при комнатной температуре в аппарате из нержавеющей стали с перемешивающим устройством. Продолжительность перемешивания раствора 30 мин.

Раствор стоппера полимеризации диметилдитиокарбамата натрия (1%-ный) готовят при комнатной температуре и перемешивании в течение 1 ч.

В качестве антиоксиданта в производстве сополимерных каучуков применяют нафтам-2, суспензию которого готовят в коллоидной мельнице. В последнее время в производстве маслonaполненных СК(М)С вместо нафтам-2 используют антиоксидант ВС-1. Это вязкая жидкость, которая смешивается с маслом. Введение ВС-1 повышает стабильность каучука в условиях теплового старения и термомеханической обработки. Применение этого антиоксиданта значительно улучшает условия труда работающих при приготовлении раствора антиоксиданта.

15.2.2. Эмульсионная полимеризация

При проведении эмульсионной полимеризации большое значение имеет соотношение дисперсионной и дисперсной фаз.

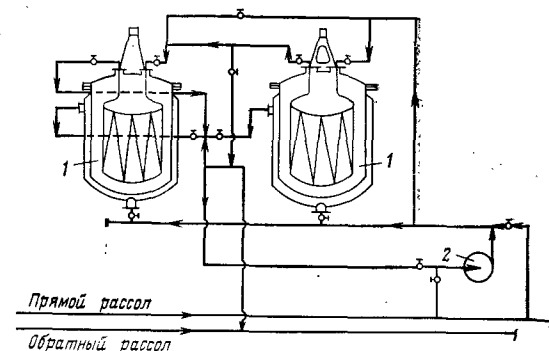
При низкотемпературной полимеризации, когда возрастает вязкость системы, необходимо повышенное содержание воды для улучшения условий теплообмена, управления процессом и повышения качества получаемого каучука. Однако это приводит к неэффективному использованию полимеризаторов, так как уменьшается съем каучука с 1 м³ полимеризатора (табл. 15.5).

Из таблицы следует, что при сополимеризации бутадиена с α -метилстиролом при температуре 5—8°C конверсия мономеров достигает 60—62% за 16 ч. Рецепт реакционной смеси для низкотемпературной полимеризации бутадиена с α -метилстиролом приведена в табл. 15.3.

Таблица 15.5. Характеристика процесса низкотемпературной полимеризации бутадиена с α -метилстиролом (стандартный рецепт для каучука СКМС-30 АРКМ-15) при различном соотношении фаз

Соотношение дисперсионной и дисперсной фаз	Съем каучука с 1 м ³ полимеризатора		Продолжительность процесса до степени превращения 60—62%, ч	Расходные коэффициенты при коагуляции		
	кг/(м ³ ·ч)	%		NaCl, кг/т	H ₂ SO ₄ , кг/т	H ₂ O на промывку, м ³ /т
200:100	14,7	108,0	16,2	252	13,4	40,5
154:100	15,6	106,5	18,7	196	11,5	42,0
133:100	15,8	107,1	20,3	170	11,2	45,0

Рис. 15.3. Схема установки змеевиков в полимеризаторах и циркуляции хладагента: 1 — полимеризатор; 2 — центробежный насос.



Эмульсионную полимеризацию проводят по непрерывной схеме в батарее, состоящей из 12 аппаратов. Проведение сополимеризации бутадиена со стиролом (α -метилстиролом) при низкой температуре привело к необходимости изменений конструкции полимеризаторов: установки змеевиков из нержавеющей стали для увеличения поверхности охлаждения полимеризаторов и системы циркуляции хладагента. В качестве хладагента используют аммиак, пропан или охлажденный раствор хлорида кальция. Для отвода теплоты реакции при низкотемпературной полимеризации применяют хладагент с температурой от — 5 до — 7°C. Схема циркуляции хладагента в полимеризаторах представлена на рис. 15.3.

Принципиальная технологическая схема получения СК(М)С низкотемпературной полимеризацией показана на рис. 15.4.

Смесь дисперсионной и дисперсной фаз предварительно эмульгируется в смесителе. Полученная эмульсия охлаждается до 12—15°C. Соотношение фаз, а также распределение по батарее регулируется автоматически. Активатор дозируется в водную фазу перед смесителем.

Эмульсия насосом подается в первый полимеризатор батареи 5, куда последовательно поступают растворы инициатора и регулятора.

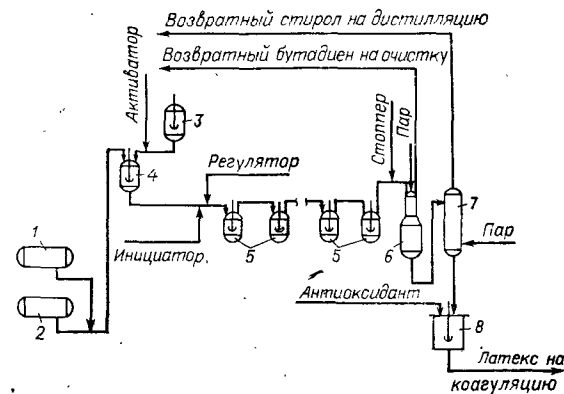


Рис. 15.4. Схема получения бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков: 1 — емкость для бутадиена; 2 — емкость для стирола; 3 — аппарат для приготовления углеводородной фазы; 4 — аппарат для приготовления водной фазы; 5 — полимеризаторы; 6, 7 — отгонные колонны; 8 — емкость для латекса.

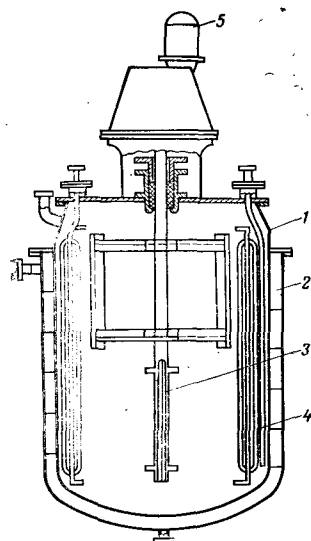


Рис. 15.5. Полимеризатор с рамной мешалкой, применяющийся в производстве эмульсионных каучуков: 1 — корпус; 2 — рубашка; 3 — рамная мешалка; 4 — змеевик для дополнительного охлаждения; 5 — редуктор с мотором.

Полимеризация проводится при температуре 5–8 °С.

Полимеризатор (рис. 15.5) представляет собой цилиндрический стальной аппарат, снабженный рамной мешалкой. Объем полимеризатора может колебаться от 12 до 20 м³. С целью предохранения от коррозии мешалка и внутренние поверхности полимеризатора и змеевиков выполнены из никельсодержащих сталей. Мешалка приводится в движение электродвигателем взрывобезопасного исполнения через редуктор. Полимеризатор снабжен рубашкой и змеевиком для дополнительного охлаждения.

Полимеризатор снабжен рубашкой и змеевиком для дополнительного охлаждения. Змеевиком для дополнительного охлаждения.

Измерение температуры полимеризации производится автоматически потенциометрами. Конверсия мономеров определяется также автоматически ультразвуковыми анализаторами конверсии или по сухому остатку латекса периодически.

Для обрыва реакции полимеризации в латекс по выходе из последнего полимеризатора подается 0,15% (в пересчете на каучук) диметилдитиокарбамата натрия. Выделяющаяся теплота реакции полимеризации отводится рассолом, подаваемым в рубашку и змеевики полимеризатора.

Полимеризация по железо-трилон-ронгалитовому рецепту обеспечивает высокую скорость процесса и позволяет получать каучуки высокого качества. На качество каучуков влияют также применение мономеров высокой концентрации, применение активных гидропероксидов, а также хранение растворов в атмосфере азота, особенно для низкотемпературного процесса. В результате внедрения железо-трилон-ронгалитового рецепта полимеризации значительно возросла выработка каучука на существующем оборудовании. Съем с 1 м³ реакционного объема полимеризатора составляет ≈ 20 кг/ч. Это позволяет увеличить мощности заводов СК по производству СК(М)С.

15.2.3. Дегазация латекса

Латекс, заправленный стоппером (прерывателем) диметилдитиокарбаматом натрия, после выхода из последнего полимеризатора подвергается дегазации (отгонке) от непрореагировавших мономеров (рис. 15.6). Перед отгонными колоннами

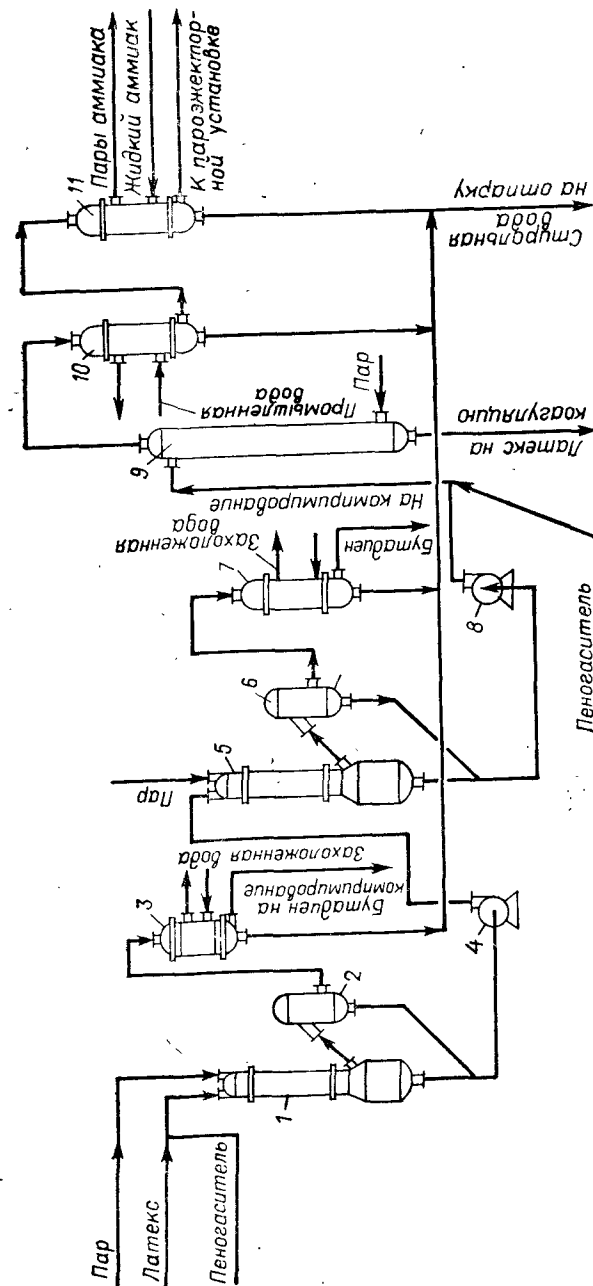


Рис. 15.6. Схема дегазации латекса:

1 — колонна предварительной дегазации; 2, 6 — каплеотбойники; 3, 7, 10 — конденсаторы; 4, 8 — насосы; 5, 9 — колонны 1-й и 2-й ступени дегазации; 11 — охлаждаемый аммиаком.

латекс фильтруют для отделения от частиц коагулюма. Стадия отгонки мономеров из латекса является одной из сложных в технологическом процессе. Поэтому при дегазации латекса необходимо соблюдать особые условия:

1) строго выдерживать температурный режим дегазации, так как повышение температуры в отгонных колоннах вызывает коагуляцию латекса и, как следствие, преждевременный вывод колонн на чистку;

2) создавать минимальное остаточное давление в отгонных колоннах, что позволит проводить дегазацию при пониженных температурах;

3) путем применения специальных распылителей создать хороший контакт между паром и латексом.

С целью уменьшения уноса латекса в систему конденсации применяют специальные пеногасители.

Латекс, полученный по режиму низкотемпературной полимеризации, подвергается дегазации в несколько ступеней. На колоннах первой ступени, которые работают при небольшом избыточном давлении, при температуре 55—60 °С производится предварительная дегазация с целью удаления незаполимеризовавшегося бутадиена. Вместе с бутадиеном отгоняются легколетучие продукты, а это приводит к уменьшению нагрузки на вторую стадию дегазации.

В колоннах, которые работают по принципу прямотока, устанавливаются пакетные насадки, состоящие из кольца и диска. Подача латекса ведется вместе с острым паром в верхнюю часть колонны. При прохождении вниз по насадке латекс нагревается, при этом бутадиен испаряется. Латекс, освобожденный от бутадиена (до 2,5%), насосом подается на вторую ступень дегазации, которая работает под вакуумом.

После первой ступени в латексе содержится 21—23% каучука; 0,9—2,5% бутадиена и 2,5—5,5% стирола (α -метилстирола).

Таблица 15.6. Сравнительная характеристика агрегатов дегазации латекса с использованием противоточных и прямоточных колонн

Показатели	Противоточная дегазация		Прямоточная дегазация	
	норма	фактически	норма	фактически
Температура, °С, не более				
верх	40	44	95	98
куб	63	62	80	78
Вакуум, кПа, не менее				
верх	93	89	—	—
куб	81	81	350	270
Расход пара, кг/ч	—	7300	—	6000
Содержание α -метилстирола	0,15	0,1	0,3	0,25
Производительность по латексу, кг/ч	—	4400	—	3000

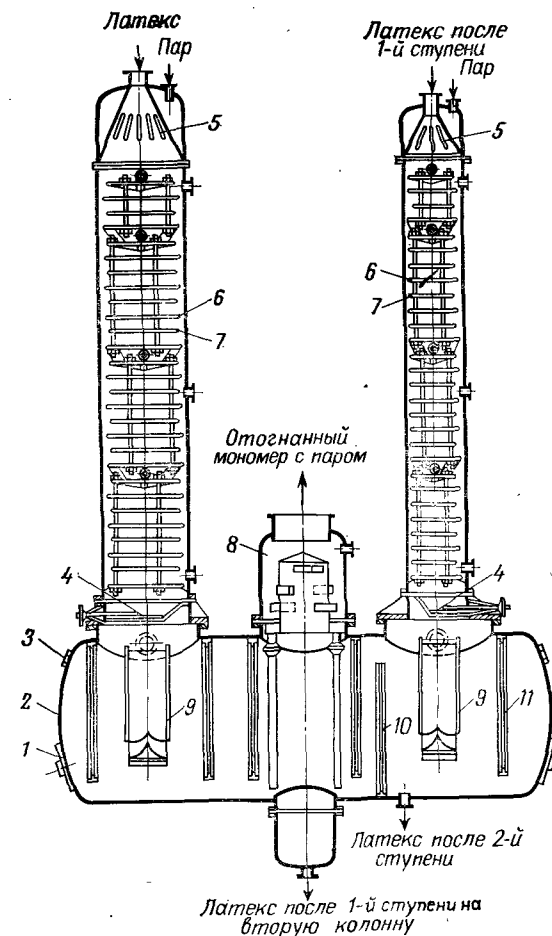


Рис. 15.7. Агрегат двухступенчатой дегазации латекса:

1 — латекс; 2 — куб колонны; 3 — смотровое окно; 4 — шиберы; 5 — конус; 6 — кольца; 7 — диск; 8 — каплеотбойник; 9 — лотки; 10 — перегородка; 11 — ребро жесткости.

Окончательная дегазация латекса производится на вакуумных колоннах, которые работают в прямоточных или противоточных режимах (табл. 15.6). Эти колонны оборудованы специальными тарелками, состоящими из диска и кольца, или ситчатыми тарелками. В настоящее время внедрены противоточные колонны дегазации, более производительные и экономичные, так как потребляют меньше пара и электроэнергии и обеспечивают более глубокую дегазацию латекса.

Один из вариантов используемых в промышленности агрегатов дегазации низкотемпературного латекса (рис. 15.7) состоит из двух колонн, объединенных общим кубом 2. После предварительной дегазации латекс поступает через штуцер на

первую колонну, где смешивается с водяным паром, поступающим через специальный штуцер. Для лучшего контакта между латексом и паром в конусе 5 верха колонны имеются щели. Латекс с водяным паром проходит тарелки, состоящие из диска 7 и кольца 6, и поступает в куб колонны 2. При этом латекс дросселируется задвижкой 4. В первой колонне практически полностью отгоняется бутадиеи и часть стирола (α -метилстирола).

Куб 2 колонны делится на две части перегородкой 10, которая не доходит до верха, поэтому паровое пространство сообщается между первой и второй колоннами. Из куба первой колонны латекс насосом подается в верхнюю часть второй колонны; туда же через штуцер подается водяной пар. Во второй колонне латекс вместе с паром проходит тарелки, после дегазации поступает во второй отсек куба и через штуцер и гидрозатвор стекает в емкости дегазированного латекса. Отогнанные мономеры вместе с водяным паром выходят через штуцер в систему конденсаторов. С целью уменьшения уноса латекса водяные пары и отгоняемые мономеры пропускают через каплеотбойник 8.

Трудности при работе отгонных агрегатов по дегазации латекса связаны с забивкой колонн и конденсаторов полимером, что уменьшает срок их работы. Чистка колонн от полимера выполняется с применением гидромониторов, которые подают на загрязненную поверхность струю воды под большим давлением.

После второй колонны в латексе содержится 21,5% полимера и не более 0,3% стирола (α -метилстирола).

15.2.4. Выделение каучука из латекса, сушка и упаковка

Латекс после дегазации собирается для усреднения в больших емкостях (300 м³), снабженных устройствами для подогрева и мешалками. Существует несколько методов выделения каучука из латекса: механический; с применением электролитов; вымораживание; тепловое воздействие; с применением растворителей.

В промышленности СК при получении СК(М)С каучук выделяют с применением электролитов и кислоты, под действием которых происходит разрушение эмульгатора на поверхности частиц каучука и нарушается стабильность коллоидной системы. В качестве электролитов используют хлориды натрия, кальция, магния. Из кислот чаще всего применяют серную или уксусную. Помимо коагуляции латекса электролитами существует метод выделения каучука из латекса вымораживанием.

При технологическом оформлении процесса коагуляции учитываются следующие параметры: количество, концентрация и тип электролита, который должен обеспечить полную коагуляцию латекса, а также образование дисперсии каучука с части-

цами крошки необходимых размеров в водной фазе; температуры латекса, электролита и промывной воды; степень разбавления образующейся крошки и интенсивность смешения потоков латекса с электролитом; продолжительность контакта латекса с электролитом; продолжительность химических реакций при коагуляции.

Использование смеси электролитов — хлорида натрия и кислоты (уксусной, серной) при коагуляции латексов, стабилизированных мылами карбоновых кислот, позволяет достигнуть равномерного распределения электролитов. Образование крошки полимера проводят в таких условиях, которые обеспечивают наибольшую устойчивость и однородность образующейся крошки.

Приготовление раствора хлорида натрия состоит из двух стадий. На первой стадии производится растворение соли, а на второй — очистка солевого раствора от взвешенных частиц и солей жесткости. Соль из железнодородных цистерн разгружается в железобетонный приямок, куда поступает горячая вода. Насосом солевой раствор подается на очистку в аппарат, куда поступает также раствор кальцинированной соды и щелочи — для осаждения солей жесткости. Для лучшего шламообразования в этот же аппарат подается омыленный полиакриламид. Очищенный и осветленный 24%-ный раствор хлорида натрия (плотность не ниже 1,18 г/см³) подается насосом для выделения каучука из латекса.

Приготовление раствора серной кислоты. 1,3—2%-ный раствор серной кислоты готовят смешением концентрированного раствора серной кислоты с умягченной водой. Смешение происходит непрерывно и автоматически в смесителе-индикаторе. Разбавленный раствор серной кислоты из смесителя-индикатора поступает в емкость, откуда насосом подается на установку коагуляции латекса.

Для коагуляции латексов, полученных в присутствии эмульгатора некаля, необходимо минимальное время контакта (доли секунды), поэтому прежде, когда некаль еще применяли, смешение потоков латекса и электролита велось в системе трубопроводов со струйными аппаратами. Замена некаля при полимеризации на канифольные и жирнокислотные эмульгаторы привела к изменению технологического оформления процесса коагуляции латекса. В присутствии электролитов хлорида натрия и серной кислоты происходит коагуляция латекса и превращение эмульгатора в свободные карбоновые кислоты. Последний процесс зависит от кислотности среды и, как правило, длится несколько минут. После коагуляции латекс направляют на стадию выделения каучука.

В промышленности СК применяют два метода выделения каучука из латекса: в виде ленты и в виде крошки. Технологический режим выделения каучука из латекса определяется выбранной схемой. При выделении каучука из латекса в виде ленты крошки каучука размером 1—3 мм должна обладать определенной клейкостью, что возможно при условии удержания крошкой каучука четырехкратного объема воды. При выделении каучука в виде крошки размером 5—30 мм стремятся обеспечить более полное обезвоживание. Это достигается путем повышения кислотности среды, а также более длительного кон-

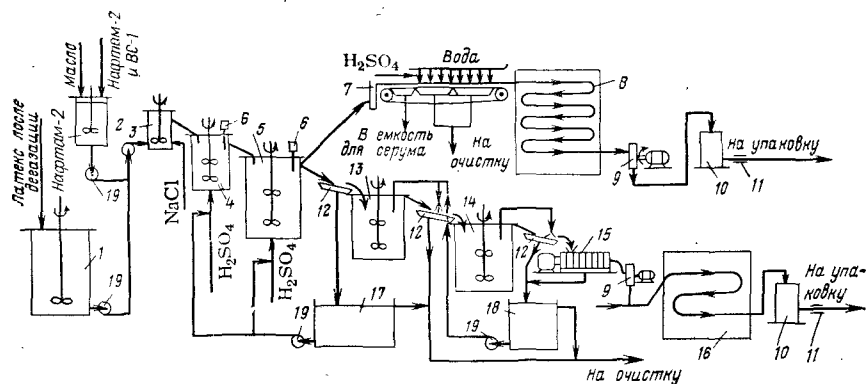


Рис. 15.8. Схема выделения каучука из латекса:

1 — емкость для латекса; 2 — емкость для масла; 3, 4, 5 — аппараты постадийной коагуляции; 6 — рН-метр; 7 — лентоотливочная машина; 8 — ленточная сушилка; 9 — дробилка; 10 — брикетировочный пресс; 11 — магнитодетектор; 12 — вибросита; 13, 14 — промывочные емкости; 15 — отжимной пресс; 16 — сушилка для крошки каучука; 17 — емкость для серума; 18 — емкость для промывных вод; 19 — центробежный насос.

такта с серной кислотой. Размер зерна обеспечивается путем подбора режима коагуляции, степени разбавления крошки каучука водой или серумом*, интенсивностью смешения потоков латекса и электролитов, скоростью перемешивания потоков на стадии коагуляции, степенью промывки крошки. Все это также влияет на условия сушки каучука.

Технологическая схема процесса выделения каучука из латекса в виде ленты и в виде крошки приводится на рис. 15.8.

Выделение каучука из латекса в виде ленты производится по каскадной схеме в двух последовательно соединенных аппаратах 4 и 5, которые оборудованы перемешивающим устройством. Латекс из емкости 1 проходит эжектор, где частично агломерируется, и поступает в аппарат 4. Туда же поступает серум, предварительно смешанный со слабым раствором серной кислоты, а также раствор хлорида натрия. Частично скоагулированный латекс из верхней части аппарата 4 по переливной трубе поступает в верхнюю часть аппарата 5, в нижнюю часть которого подается слабый раствор серной кислоты, смешанный с серумом. В аппарате 5 происходит дальнейшая коагуляция латекса. В случае получения маслонеполненного каучука из емкости 2 насосом 19 в аппарат 4 подается масло ПН-6К в смеси с антиоксидантом ВС-1 и нафтамом-2. Из верхней части аппарата 5 скоагулированная масса поступает в приемный ящик первой части лентоотливочной машины 7, где на движущем сите происходит образование ленты каучука и промывка ее водой. Фильтрат (серум) собирается в специальном аппарате и

насосом подается опять на коагуляцию, а избыток направляется на очистку.

Во второй части лентоотливочной машины лента каучука промывается холодной умягченной водой, туда же поступает слабый раствор серной кислоты. Здесь происходит окончательное превращение связанных карбоновых кислот в свободные кислоты. Ленту каучука после промывки холодной умягченной водой промывают горячей умягченной водой с температурой 50—60 °С для повышения прочности связи между отдельными частицами каучука. При этом каучук отмывается от минеральных солей и остатков серной кислоты. Затем ленту снова промывают холодной водой для уменьшения прилипания ее к ситам машины. Промытая лента должна иметь $pH=6,5 \div 7,5$.

На стадии предварительной агломерации латекса для снижения расхода электролита при коагуляции добавляют 2—3 кг раствора костного клея на 1 т каучука. Расход хлорида натрия при коагуляции латекса составляет 300—350 кг, а с добавкой раствора костного клея уменьшается до 150—170 кг на 1 т каучука. Расход серной кислоты составляет 15—20 кг на 1 т каучука.

Сформированная и отжатая на специальных валах лента каучука после отжимных вальцов по транспортеру поступает в многоярусную ленточную сушилку (рис. 15.9).

Сушка каучуков типа СКМС-30 АРМК-15, СКМС-10, СКС-30 производится в многоярусной сушилке, которая разделена по высоте перегородками на четыре температурные зоны: I — 150—160 °С; II — 135—140 °С; III — 115—120 °С; IV — 34—40 °С. Сушилка оборудована 19 транспортерами, на которые натянута металлическая сетка. Для подачи воздуха в сушилку в каждой зоне имеются 20 вентиляторов. Влажный воздух из верхней ча-

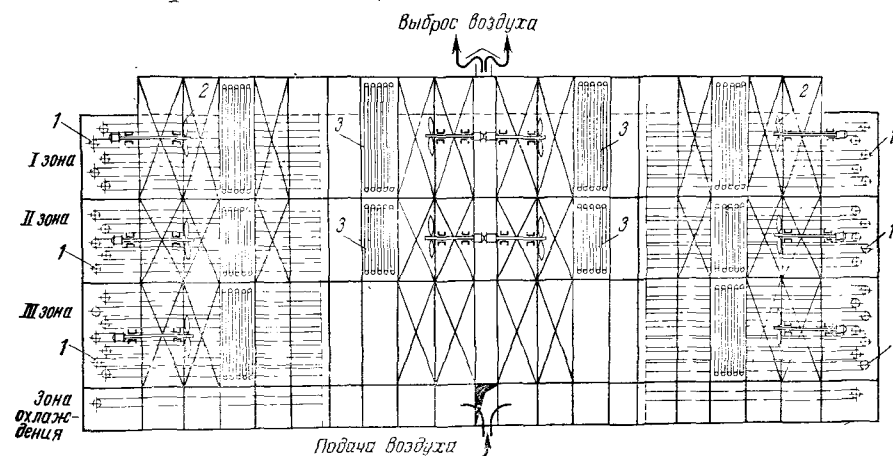


Рис. 15.9. Многоярусная воздушная сушилка для сушки каучуков в виде ленты: 1 — транспортеры; 2 — вентиляторы; 3 — калориферы I, II и III зон сушки.

* Серум — вода с примесью электролитов и отдельных водорастворимых компонентов латекса.

сти сушилки направляется вентилятором на специальные установки для сжигания органических примесей.

Сырая лента каучука проходит последовательно три температурные зоны, встречается с потоком горячего воздуха и высушивается. Высушенная лента поступает в четвертую зону сушилки, где охлаждается холодным воздухом. Движение ленты осуществляется с помощью транспортеров, которые приводятся в движение системой зубчатых колес и цепей Галля. Для предотвращения разрыва ленты каучука при усадке устанавливается определенное соотношение скоростей движения ленты по температурным зонам сушилки, которое колеблется от 10 м/мин в первой зоне до 8,5 м/мин в четвертой. Производительность сушилок 2,5—3 т высушенного каучука в час. Размеры сушилок: длина 20 м, ширина 4,8 м, высота 9,3 м.

Вернемся к рис. 15.8. Высушенная лента каучука после четвертой зоны поступает в дробилку 9. Каучук, раздробленный на куски размером 40—50 мм, подается через дозировочный бункер на автоматические весы. После взвешивания определенной порции крошка каучука поступает в камеру брикетировочного пресса 10, где под давлением 12,0 МПа происходит прессование каучука в брикеты. Готовый брикет массой 32 кг поступает в автомат упаковки в полиэтиленовую пленку и после прохождения металлодетектора (с целью обнаружения металла) по транспортеру поступает на склад готовой продукции.

Выделение каучука из латекса в виде крошки — более совершенный способ.

После замены некаля на смесь канифольного и жирнокислотного эмульгаторов в производстве СК(М)С была внедрена каскадная схема коагуляции. Время пребывания скоагулированной массы в трех последовательно расположенных аппаратах с мешалками 3, 4, 5 составляет соответственно 3, 5 и 7 мин. В первый аппарат каскада 3 насосом 19 из емкости 1 подается латекс, содержащий высокоароматизированное масло ПН-6К и стабилизатор ВС-1, которые поступают из емкости 2. В этот же аппарат 3 поступает раствор электролита хлорида натрия, предварительно очищенный от ионов кальция и магния при обработке кальцинированной содой и щелочью. Во второй и третий аппараты каскада 4 и 5 подается серум, подкисленный серной кислотой. При этом во втором аппарате 4 $pH=6,5 \div 7,2$, в третьем аппарате 5 $pH=2,5 \div 3,5$, температура в аппаратах поддерживается на уровне 50 °С. Далее крошка каучука из аппарата 5 поступает через вибросита 12 в промывочные емкости 13 и 14.

Перед сушкой производится обезвоживание крошки каучука на вакуум-фильтрах или в червячно-отжимных прессах 15. Применение прессов предварительного отжима позволяет уменьшить содержание влаги в крошке с 30—35 до 10—15%, что облегчает условия работы сушилки. При выделении каучука из латекса в виде крошки применяются трехъярусные сушилки.

Кроме трехъярусных воздушных сушилок при сушке крошки можно использовать и другие конструкции, например, одноходовую сушилку с восходящим потоком греющего воздуха.

С целью сокращения расхода на коагуляцию довольно дефицитной поваренной соли, уменьшения засолонения водоемов и сокращения расхода воды на промывку в последнее время разработан ряд способов бессолевой и малосолевой коагуляции. Один из них основан на коагуляции латекса в кислой среде с подогревом водяным паром при интенсивном механическом перемешивании в агрегате, состоящем из двух червячных машин, дезинтегратора и сушильной машины. Этот метод требует точного дозирования кислоты для превращения мыл в смоляные и жирные кислоты при поддержании заданной температуры. В этом варианте соли попадают в стоки за счет взаимодействия латекса с кислотой в стехиометрическом количестве.

В другом варианте бессолевой коагуляции предложена полная замена поваренной соли синтетическим коагулянтom белкового типа, полученным при щелочном или кислотном гидролизе шквары от производства мездрового клея или смеси шквары с мездрой (отходов кожевенного производства). Такие гидролизаты содержат до 15% гидроксильных групп и полностью исключают применение соли при их использовании для коагуляции.

15.3. СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ (α -МЕТИЛСТИРОЛЬНЫХ) КАУЧУКОВ И РЕЗИН НА ИХ ОСНОВЕ

На заводах СК выпускают широкий ассортимент бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков общего назначения. Эмульсионные СК(М)С низкотемпературной полимеризации (5—8 °С), полученные по железо-трилоновому рецепту, отличаются улучшенными свойствами: прочностью, эластичностью, меньшим теплообразованием, прочностью связи в резиновых смесях, поэтому их выпуск составляет около 80% общего объема производства СК(М)С. В меньших количествах выпускаются каучуки высокотемпературной полимеризации (50 °С). В каучуках этого типа содержится 23,5—25% связанного стирола (α -метилстирола). Потребителями бутадиен-стирольных каучуков являются главным образом шинная и резинотехническая отрасли промышленности.

В Советском Союзе выпускаются бутадиен-стирольные (α -метилстирольные) каучуки следующих марок:

низкотемпературные каучуки — СК(М)С-30 АРКМ-15, СК(М)С-30 АРК, СК(М)С-30 АРКМ-27, СКС-30 АРКПН, СКС-30 АРКП, СКС-30 АРПД, СКС-30 АКО;

высокотемпературные каучуки — СКС-30, СКМС-30 РП, СКМС-50П, СКМС-10, СКМС-10К.

Цифры 10, 30, 50 указывают на содержание стирола (α -метилстирола) в исходной смеси с бутадиеном; А — низкотемпературную полимеризацию; Р — регулированный до определенного

Таблица 15.7. Характеристика основных типов отечественных бутадиен-стирольных и бутадиен-α-метилстирольных каучуков

Показатели	СКМС-30 АРК	СКМС-30 АРКМ-15	СКМС-30 АРКМ-27	СКС-30 АРКП	СКС-30 АРПД	СКМС-30, АРКПН	СКМС-30 РП
Содержание, %							
свободные кислоты	5,8—7,3	5,0—6,7	4,4—6,0	5,0—7,1	3,5—5,0	5,6—7,8	2,0—4,0
антиоксидант	1,0—1,4	1,0—1,5	1,0—1,4	1,0—1,4	1,0—1,6	1,0—2,0	1,3—2,0
эмульгатор	1,15—0,20	0,25	0,15—0,20	0,16	0,15	0,0	0,5
масло	0,0	14—17	26,5—29,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Прочность при растяжении, МПа, не менее	27,4—27,9	24,5	21,5—22,0	27,0	26,5	27,0	21—22
Относительное удлинение, %	550—750	550—750	550—750	575	575	550	500
Остаточное удлинение, %	20	20	20	22	24	22	28
Эластичность по отскоку, %	38—39	28—30	28—29	38	39	37	32
Вязкость по Муни (100 °С)	46—57	37—54	46—58	46—56	43—64	48—58	Не определяется*

* Твердость по Дефо в пределах 2,7—7,4 Н.

значения вязкости по Муни; К — канифольный эмульгатор; М — масло; 15 и 27 — массовое содержание масла, %; П — жирнокислотный парафиновый эмульгатор; Д — диэлектрический; Н — заправленный нетемнеющим противостарителем.

Особое место занимают полимеры, получаемые при коагуляции латексов обычных каучуков типа СКМС-30 АРК с высокостирольным латексом БС-85 и используемые для изготовления пористых и монолитных подошв, стойких к истиранию. Такие смеси выпускаются с содержанием суммы стирола (α-метилстирола) 45% (БС-45 АРН) и 60% (КВС-60).

В табл. 15.7 охарактеризованы бутадиен-стирольные (α-метилстирольные) каучуки, выпускаемые в СССР. Резиновые смеси на основе этих каучуков должны обладать следующими свойствами:

- 1) хорошей каландруемостью, шприцуемостью, клейкостью;
- 2) высокими показателями эластических и механических свойств, которые должны сохраняться в широком температурном интервале (от —50 до 100 °С);
- 3) высокой износостойкостью (резиновые смеси, предназначенные для изготовления протекторных резин и других резиновых технических изделий);
- 4) стойкостью к окислению и механическим воздействиям в условиях эксплуатации резиновых изделий.

В последние годы на заводах шинной и резинотехнической отрасли промышленности большое применение нашли маслonaполненные каучуки, которые хорошо совмещаются с ингредиентами резиновых смесей и обладают повышенными пластическими свойствами. Для улучшения свойств резиновых смесей в них вводят различные мягчители: жирные кислоты, смолы и др. С целью повышения клейкости в резиновые смеси на основе СК(М)С добавляют алкилфенолоформальдегидные и кумароинденные смолы.

Так как ненаполненные резиновые смеси на основе СК(М)С обладают низкой прочностью при растяжении (25 МПа), то в них вводят активные наполнители, к которым относится технический углерод различной степени дисперсности. В промышленности выпускается большой ассортимент высокодисперсного печного технического углерода марок ПМ-130, ПМ-100, ПМ-70. Этот наполнитель применяют для изготовления протекторных резин для автомобильных шин. При изготовлении резиновых смесей используется также активный канальный технический углерод марки ДП-100 и др.

Белые и цветные резины получают путем наполнения резиновых смесей белой сажей (тонкодисперсным кремнеземом) или высокоактивным оксидом алюминия.

Резиновые смеси готовят в резиносмесителях. Чтобы получить изделие, необходимо подвергнуть резиновую смесь вулканизации. Для этого сырые изделия (полуфабрикаты) помещают в специальные котлы-вулканизаторы. Скорость вулканизации

Таблица 15.8. Массовый состав стандартных резиновых смесей на основе СКМС различных типов, части на 100 частей каучука

Компоненты	Низкотемпературные каучуки			Высокотемпературные каучуки	
	СКМС-30 АРК	СКМС-30 АРКМ-15	СКМС-30 АРКМ-27	СКМС-10К	СКМС-50П
Каучук	100	100	100	100	100
Рубракс	—	—	—	5,0	5,0
Стеариновая кислота	1,5	2,0	—	2,0	2,0
Оксид цинка	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Технический углерод ДГ-100	40	50	40	50	50
Альтакс	3,0	1,5	2,75	—	1,25
Каптакс	—	—	—	2,0	—
Дифенилгуанидин	—	0,3	—	—	0,5
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Продолжительность вулканизации при 143°C, мин

60; 80 60; 80 60; 80 60; 80; 100 30; 40

зависит от типа эмульгатора, который применялся при синтезе каучука. Так, например, вулканизация резиновых смесей на основе каучука, полученного с применением канифольного эмульгатора, проходит медленнее, чем каучука, полученного с применением жирнокислотного эмульгатора. Поэтому такие резиновые смеси вулканизуют в присутствии ускорителей и активаторов вулканизации. В качестве ускорителей применяются тиурамы, бутилксантогенат цинка, сульфенамиды; активаторами служат оксиды металлов: цинка, магния, свинца и др.

В табл. 15.8 приведены рецепты стандартных резиновых смесей на основе СК(М)С различных типов.

На основе приведенных рецептов стандартных смесей СК(М)С получают резины, которые по физико-механическим показателям аналогичны резинам, выпускаемым за рубежом. Если сравнивать вулканизаты (резины) на основе СК(М)С и НК, то первые значительно уступают по прочности при растяжении, относительному удлинению и сопротивлению раздиру при повышенных температурах (100°C), эластичности. Вулканизаты СК(М)С характеризуются более высокими механическими потерями и теплообразованием по сравнению с вулканизатами из НК и уступают им по сопротивлению многократным деформациям изгиба, растяжения, разрыванию трещины и текучести. Однако по показателям диэлектрических свойств, по водостойкости и газонепроницаемости резины на основе СК(М)С равноценны резинам на основе НК. Они также стойки к действию крепких кислот и щелочей, спиртов и эфиров.

Поэтому резины на основе СК(М)С с успехом применяются при изготовлении протекторов автомобильных шин, транспортных лент, рукавов различного назначения, формовых изделий, для изоляции кабелей, для изготовления обуви и спортивных изделий.

Высокотемпературные каучуки типа СКМС-30 имеют высокую вязкость по Муни и подвергаются термопластикации. По ряду свойств, особенно по технологическим и прочностным, они уступают низкотемпературным каучукам.

Каучуки типа СКМС-10К — высокоэластичные, морозостойкие. Каучук типа СК(М)С-50П, полученный при полимеризации с соотношением бутадиен: стирол (α -метилстирол), равным 1:1, относится к высокостирольным (α -метилстирольным) каучукам, обладает низкой эластичностью, но высокими физико-механическими показателями; применяется в обувной промышленности и для изготовления резиновых технических изделий.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем отличается технология производства высокотемпературных и низкотемпературных бутадиен-стирольных каучуков?
2. Из каких стадий состоит производство бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков?
3. В чем состоит приготовление углеводородной фазы, водной фазы, растворов инициатора, активатора и других компонентов?
4. Расскажите о технологических схемах эмульсионной полимеризации, дегазации (отгонки) латекса.
5. Аппаратурное оформление процессов полимеризации и дегазации.
6. Какие Вы знаете способы выделения каучука из латекса, их преимущества и недостатки?
7. Какие Вы знаете схемы аппаратного оформления процесса выделения каучука из латекса?
8. Дайте краткую характеристику бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков и назовите области их применения.

ГЛАВА 16

ХЛОРОПРЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

16.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИХЛОРОПРЕНЕ

Хлоропрен является легко полимеризующимся мономером. При радикальном процессе скорость его полимеризации почти в 700 раз превышает скорость полимеризации изопрена.

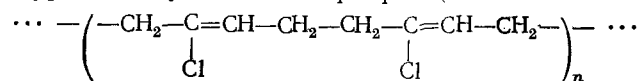
Впервые хлоропреновый каучук «дюпрен» был получен в США в 1931 г. полимеризацией хлоропрена в массе. В СССР работы по синтезу хлоропрена и хлоропренового каучука проводились начиная с 1932 г. под руководством А. Л. Клебанского и И. М. Долгопольского. Опытное-промышленное производство этого каучука было организовано на Ленинградском опыт-

ном заводе СК в 1934 г. В 1940 г. промышленное производство хлоропренового каучука полимеризацией хлоропрена в массе было организовано в Ереване. Этот каучук выпускался под названием «севанит». Каучуки дюпрен и севанит обладали существенными недостатками: плохими эксплуатационными свойствами, неприятным и раздражающим запахом, обусловленным присутствием димеров и тримеров хлоропрена, и недостаточной стабильностью при хранении.

В связи с этим за рубежом и в СССР были разработаны рецептуры и режимы полимеризации хлоропрена в эмульсии, что позволило получать каучуки лучшего качества. В СССР эмульсионный каучук выпускается под названием «наирит», в США — под названием «неопрен». В настоящее время эмульсионные хлоропреновые каучуки производятся в СССР, ЧССР, США, Англии, Франции, ФРГ и Японии. Хлоропреновый каучук является наиболее многотоннажным каучуком специального назначения: мировое производство хлоропренового каучука превышает 0,5 млн. т и составляет около 7% общей выработки всех видов СК.

Хлоропреновые каучуки получают полимеризацией хлоропрена* или сополимеризацией его с небольшими количествами виниловых или диеновых углеводородов в водных эмульсиях. Молекулы полихлоропрена состоят на 85% из *транс*-1,4-звеньев и на 10% из *цис*-1,4-звеньев.

Структура молекулы полихлоропрена:



Содержание хлора в молекуле полихлоропрена обуславливает масло- и бензостойкость, повышенную теплостойкость и негорючесть каучука.

Наличие хлора при двойной связи помимо указанных свойств повышает стабильность каучука к действию озона и солнечной радиации. Хлоропрен при взаимодействии с кислородом образует полимерные пероксиды даже при низкой температуре в присутствии азота, содержащего небольшую примесь кислорода. Полимерные пероксиды в хлоропрене легко распадаются и инициируют самопроизвольную полимеризацию хлоропрена, что затрудняет получение наирита стандартного качества. Это вызывает необходимость проводить все операции (ректификацию, хранение, транспортировку, полимеризацию хлоропрена) в атмосфере азота, содержащего не более 10⁻⁵% кислорода.

При полимеризации хлоропрена могут образовываться α-, μ- и ω-полимеры. α-Полимер пластичен и растворяется в бензоле. Его получают при строгом соблюдении условий полиме-

ризации с применением регулятора и обрыве полимеризации при определенной степени конверсии хлоропрена. При большой глубине полимеризации и нарушении необходимых условий процесса образуется μ-полимер. Это структурированный полимер, больше похожий на вулканизат, чем на каучук, и непригодный для использования в резиновой промышленности. ω-Полимер — роговидный продукт, термополимер, образующийся при самопроизвольной полимеризации, при хранении или нагревании хлоропрена в процессе ректификации или полимеризации. Он также непригоден для использования. Образование ω-полимера весьма осложняет процесс получения хлоропренового каучука, так как его отложения на поверхности технологического оборудования (теплообменников, ректификационных колонн, полимеризаторов и другой аппаратуры) ухудшают условия проведения процесса и забивают трубопроводы. Это вызывает необходимость их периодической очистки. Для предотвращения ω-полимеризации в промышленности в хлоропрен вводят ингибиторы фентиазин и N-нитрозодифениламин в количестве 0,1%. Однако и они не полностью подавляют образование ω-полимера, в связи с чем очистку аппаратуры ректификации приходится проводить периодически, по определенному графику, а очистку полимеризаторов — после каждой операции.

16.2. КОМПОНЕНТЫ СИСТЕМЫ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

Во всех странах хлоропреновые каучуки получают полимеризацией хлоропрена в водных эмульсиях под влиянием инициаторов с использованием в качестве регуляторов серы, меркаптанов или их комбинации.

Основными преимуществами эмульсионной полимеризации хлоропрена являются легкость управления процессом, возможность его автоматизации и организации непрерывного процесса. Кроме того, качество каучука, получаемого эмульсионной полимеризацией, неизмеримо выше качества каучука, получающегося при полимеризации хлоропрена в массе.

Дисперсионной средой при эмульсионной полимеризации хлоропрена является вода.

Кроме основного мономера хлоропрена в процессе участвуют дополнительные мономеры (сомономеры). В зависимости от соотношения хлоропрена и сомономера, а также от природы последнего получают сополимеры с различными свойствами.

В качестве *эмульгатора* вначале использовали натриевую соль сульфопроизводных газойлевой фракции бакинской нефти, подвергавшейся очистке от нефтяных масел и примесей железа (СТЭК). СТЭК применяется в эмульсии в сочетании с канифольным мылом, которое повышает стабильность эмульсии в процессе полимеризации. Ввиду того, что СТЭК не подвергается биологической очистке (в химзагрязненных стоках), в на-

* О физических свойствах хлоропрена и требованиях к качеству хлоропрена-ректификата для полимеризации см. гл. 5.

стоящее время он заменяется на алкилсульфонаты натрия (типа «волгонат» или Е-30), которые подвергаются биологическому разложению.

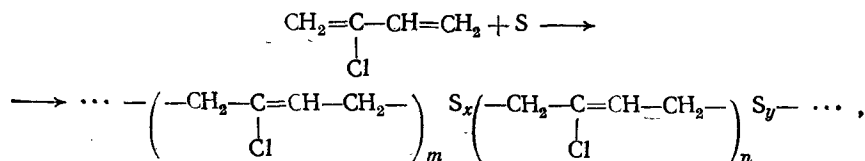
В качестве *инициатора* полимеризации применяется персульфат калия, преимущества которого перед органическими пероксидами состоят в том, что он позволяет (благодаря более медленной диффузии в мицеллы каучука) регулировать скорость полимеризации, легко разрушается и вымывается в процессе выделения каучука.

Для *активации* процесса в конце полимеризации в реакционную массу добавляют водный раствор аммиака как компонента окислительно-восстановительной системы. В качестве активатора могут служить также сульфит натрия, триэтанолламин и др.

Регулирование молекулярной массы приводит к существенному улучшению технологических и эксплуатационных свойств полихлоропрена. В качестве *регуляторов* процесса в настоящее время применяются различные комбинации с серой и меркаптанами:

1. Сера в комбинации с тетраэтилтиурамдисульфидом (тиурамом Е). Для регулирования полимеризации применяют сублимированную серу, полностью растворимую в мономере и содержащую не более 0,1% золы и 0,5% влаги. Серу вводят в углеводородную фазу в начале полимеризации, а тиурам Е добавляют в конце процесса. Он способствует обрыву реакций полимеризации.

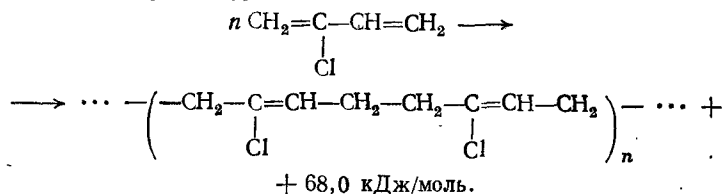
Сополимеризация хлоропрена с серой может быть выражена уравнением:



где x и y равны 2—6, а m и n равны 80—100.

Оптимальное содержание серы составляет 0,8% от массы хлоропрена. При этом получают наирит пластичностью 0,6—0,7, обладающий хорошими технологическими свойствами.

2. Меркаптаны. Вводят около 1% третичных или нормальных додецил- или лаурилмеркаптанов. В этом случае процесс полимеризации хлоропрена можно выразить уравнением:



Каучуки, регулированные меркаптанами, имеют более регулярную структуру и большую склонность к кристаллизации, чем регулированные серой.

3. Комбинация серы с меркаптанами. При получении хлоропреновых каучуков некоторых типов полимеризация регулируется серой в комбинации с меркаптанами. В отечественной промышленности такой комбинированный регулятор применяется при производстве наирита КР.

Для *ингибирования* полимеризации хлоропрена применяют неозон Д, ароматические вторичные амины или полифенолы.

16.3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И КОНВЕРСИИ ХЛОРОПРЕНА НА КАЧЕСТВО ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Большое влияние на скорость полимеризации хлоропрена, на структуру и свойства каучука оказывают температура полимеризации и глубина конверсии хлоропрена.

Влияние температуры. На основании исследований зависимости структуры полихлоропренов от температуры полимеризации путем определения молекулярно-массового распределения полимеров и содержания кристаллической и аморфной фаз было установлено, что с повышением температуры полимеризации снижается регулярность структуры полимеров и уменьшается их молекулярная масса. При этом отмечается также уменьшение скорости кристаллизации.

При понижении температуры полимеризации тенденция к кристаллизации в вулканизатах сохраняется, вызывая увеличение их твердости и уменьшение эластичности. На основании данных о влиянии температуры на свойства полимеров хлоропрена была принята в качестве оптимальной температура полимеризации 40 °С.

Полихлоропрен, получаемый при низких температурах, обладает хорошей прочностью при растяжении и более высокой температурой размягчения в связи с большим содержанием кристаллической фазы. Благодаря этим свойствам низкотемпературный хлоропреновый каучук, выпускаемый под маркой наирит НТ, нашел широкое применение для изготовления клеев в кожевенно-обувной промышленности и других отраслях народного хозяйства.

Низкотемпературная полимеризация при 5—10 °С осуществляется в присутствии окислительно-восстановительной системы: гидропероксида изопропилбензола, сульфита натрия и гидрохинона.

Влияние температуры полимеризации хлоропрена на микроструктуру его полимеров видно из рис. 16.1.

Влияние конверсии. На структуру и свойства полихлоропрена оказывает большое влияние степень конверсии хлоропрена, в особенности при регулировании процесса полимеризации меркаптанами. Наилучшими

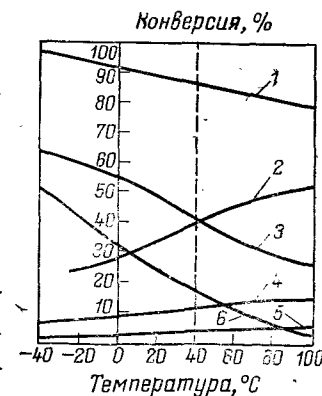


Рис. 16.1. Влияние температуры полимеризации хлоропрена на микроструктуру его полимеров:

1 — содержание транс-1,4-звеньев; 2 — содержание полимеров с $M < 3 \cdot 10^5$; 3 — содержание полимера с $M > 3 \cdot 10^5$; 4 — содержание цис-1,4-звеньев; 5 — содержание 1,2- и 3,4-звеньев; 6 — степень кристалличности.

свойствами обладают полимеры хлоропрена при конверсии мономера 65—75%. Дальнейшее повышение конверсии приводит к ухудшению качества полихлоропрена: появлению гель-полимера, снижению пластичности, ухудшению обрабатываемости, повышению полидисперсности и увеличению средней молекулярной массы. По-видимому, это вызвано структурированием каучука в результате присоединения полимерных радикалов по двойным связям.

16.4. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Производство хлоропреновых каучуков состоит из следующих стадий:

1) приготовление растворов ингредиентов для полимеризации;

2) приготовление водной и углеводородной фаз;

3) полимеризация;

4) дегазация и выделение каучука.

Латекс наиритов СР и КР проходит еще стадию «щелочного созревания».

Ввиду того, что в основном выпускается наирит типа СР, ниже приведена рецептура этого каучука (в масс. ч.):

Хлоропрен	100
Сера	0,75—0,80
Канифоль	4,0
Аммиачная вода (20%-ный раствор)	1,7
СТЭК (25%-ный раствор)	12,5
Едкий натр (10%-ный раствор)	3,0
Персульфат калия	0,6
Сульфит натрия	0,03
Вода	142

16.4.1. Полимеризация хлоропрена

За рубежом и в СССР хлоропреновый каучук получают в основном по периодической схеме. Разработанный непрерывный процесс эмульсионной полимеризации хлоропрена применяется только для получения наирита КР.

Принципиальная схема периодического процесса полимеризации хлоропрена приведена на рис. 16.2. Полимеризацию проводят при $40 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 3—3,5 ч.

Углеводородную фазу — раствор серы и канифоли в хлоропрене — готовят в эмалированном аппарате 1, снабженном мешалкой и рубашкой. При перемешивании и нагреве хлоропрена до $15\text{—}20^\circ\text{C}$ в аппарат загружают канифоль и серу.

Водную фазу — щелочной раствор СТЭК или алкилсульфата натрия — готовят в аппарате 2.

Инициатор — 4%-ный водный раствор персульфата калия — готовят в аппарате 7 при 35°C . Аппарат выполнен из нержавеющей стали, снабжен мешалкой и рубашкой для подогрева горячей водой.

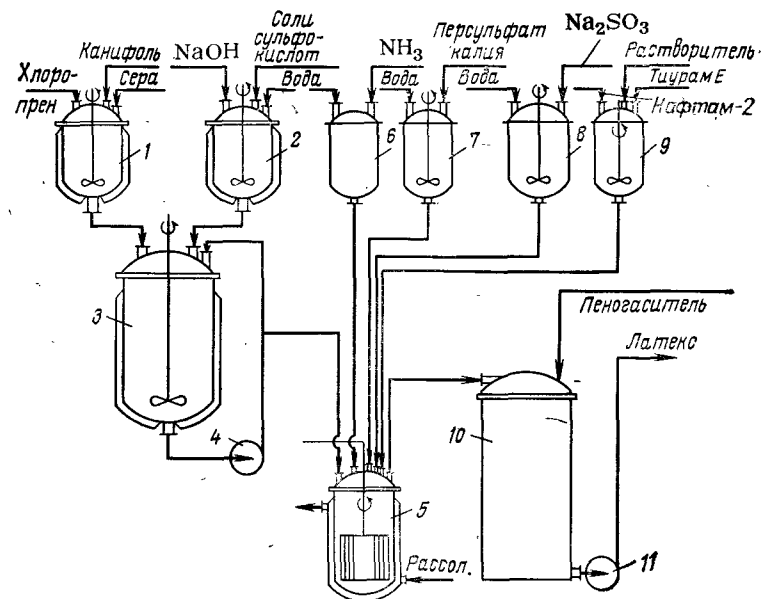


Рис. 16.2. Схема полимеризации хлоропрена периодическим способом:

1 — аппарат для приготовления углеводородной фазы; 2 — аппарат для приготовления водной фазы; 3 — эмульгатор фаз; 4, 11 — насосы; 5 — полимеризатор; 6 — аппарат для приготовления водного раствора аммиака; 7 — аппарат для приготовления раствора инициатора; 8 — аппарат для приготовления раствора активатора; 9 — аппарат для приготовления суспензии стабилизатора; 10 — сборник латекса.

Активаторы полимеризации — аммиачную воду и водный раствор сульфита натрия — готовят в аппаратах 6 и 8. Последний снабжен мешалкой для ускорения растворения сульфита натрия.

Углеводородная и водная фазы поступают самотеком в эмульгатор фаз 3. Эмульгатор изнутри эмалирован, снабжен мешалкой и рубашкой. При интенсивном перемешивании мешалкой, циркуляции эмульсии с помощью насоса 4 и подогреве горячей водой (или паром) через рубашку создается устойчивая эмульсия хлоропрена с частицами размером 3—5 мкм. Полученная эмульсия из аппарата 3 и раствор персульфата калия из аппарата 7 подаются в полимеризатор 5.

Полимеризаторы изготавливают из коррозионностойкой стали (с полированной внутренней поверхностью) или из углеродистой стали (с эмалированной внутренней поверхностью).

Объем полимеризаторов от 2,5—3,0 м³ до 15—20 м³. Полимеризаторы снабжены мешалкой и рубашкой. Выделяющаяся при полимеризации теплота отводится рассолом или охлажденной водой ($8\text{—}10^\circ\text{C}$) через рубашку. Температура регулируется автоматическим включением и выключением мешалки. Для ускорения полимеризации и поддержания требуемой щелочности в латекс подается аммиачная вода из аппарата 6. В конце про-

цесса, после образования основной массы полимера, реакция замедляется. Для активации полимеризации в латекс из аппарата 8 подается водный раствор сульфита натрия. Полимеризация продолжается до достижения требуемой конверсии хлоропрена, что определяется по изменению плотности латекса (плотность латекса прямо пропорциональна степени конверсии хлоропрена).

По достижении заданной конверсии хлоропрена для стабилизации латекса в полимеризатор 5 вводят эмульсию бензольного раствора смеси тиурама Е и нафтама-2, приготовленную в аппарате 9. Стабилизированный латекс перекачивается азотом из полимеризатора 5 в сборник-смеситель 10, где латекс охлаждается до 28—30 °С. Затем латекс через фильтр (на рисунке не показан) поступает на последующую переработку: дегазацию от незаполимеризовавшегося хлоропрена, щелочное дозревание и выделение каучука. До передачи латекса на дегазацию в сборник 10 добавляют пеногаситель. Освобожденный от латекса полимеризатор 5 после каждой операции промывают водой и очищают от образовавшегося на стенках и мешалке коагуляма и ω-полимера.

16.4.2. Дегазация хлоропренового латекса

В процессе дегазации латекса (отгонки незаполимеризовавшегося хлоропрена) возникают трудности, вызванные склонностью хлоропрена к самопроизвольной полимеризации (особенно при повышенной температуре и в присутствии влаги) и сильным вспениванием латекса, приводящим к увеличению его объема и забивке аппаратуры полимером. По этим причинам дегазация латекса должна осуществляться при минимально возможной температуре, т. е. под вакуумом, а в латекс до дегазации необходимо вводить эффективный пеногаситель, например силоксановое масло. Дегазацию можно осуществлять продувкой азотом или отгонкой хлоропрена из латекса под вакуумом.

Принципиальная схема дегазации хлоропренового латекса под вакуумом приведена на рис. 16.3.

Стабилизированный латекс (с введенным пеногасителем) поступает с помощью насоса 1 в напорный бак 2, а затем в дегазатор 3, в верхнюю часть которого подается острый пар. Температура латекса в дегазаторе поддерживается около 50 °С. При этой температуре под вакуумом из латекса отгоняется хлоропрен, пары воды и некоторое количество бензола (компонент стабилизирующей эмульсии). Отогнанные продукты и дегазированный латекс поступают в сборники 4. Оттуда латекс насосом 5 направляется на щелочное созревание и затем на выделение каучука.

Пары хлоропрена, воды и бензола из сборников 4 поступают в конденсатор 6, охлаждаемый водой. Здесь конденсируется основное количество воды, которая через гидрозатвор 7 выво-

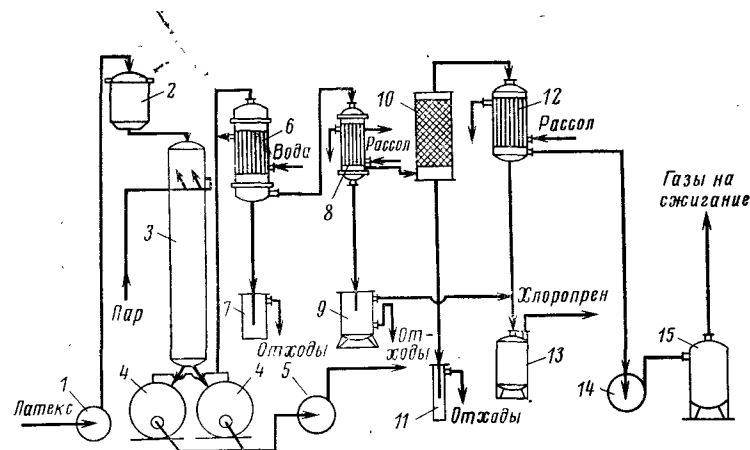


Рис. 16.3. Схема дегазации хлоропренового латекса под вакуумом:

1 — насос для подачи латекса; 2 — напорный бак; 3 — дегазатор; 4 — сборник дегазированного латекса; 5, 14 — насосы; 6, 8, 12 — конденсаторы; 7, 11 — гидрозатворы; 9 — сепаратор; 10 — осушитель; 13 — сборник хлоропрена; 15 — отделитель.

дится в канализацию. Несконденсированные в конденсаторе 6 пары поступают в конденсатор 8, охлаждаемый рассолом с температурой 0 °С. В конденсаторе 8 конденсируются основное количество хлоропрена и почти все водяные пары. Конденсат поступает в сепаратор 9, из которого хлоропрен (верхний слой) сливается в сборник 13, а вода (нижний слой) — в канализацию.

Несконденсированные в аппарате 8 пары поступают в хлоркальциевый осушитель 10 для окончательной осушки от следов воды. Раствор хлорида кальция, образующийся при осушке, отводится в канализацию через гидрозатвор 11, а осушенные пары поступают в конденсатор 12, охлаждаемый рассолом с температурой —30 °С. В конденсаторе происходит практически полная конденсация паров хлоропрена и бензола. Конденсат стекает в сборник 13, охлаждаемый через рубашку рассолом с температурой —15 °С. Из сборника 13 конденсат передается периодически на ректификацию, после которой хлоропрен-ректификат возвращается на полимеризацию. Несконденсированные в аппарате 12 газы отсасываются вакуум-насосом 14 и после отделителя 15 направляются на сжигание.

16.4.3. Щелочное созревание латекса

Процесс щелочного созревания латекса осуществляется только при производстве наиритов СР и КР. Этот процесс является промежуточной операцией между дегазацией латекса и выделением из него полимера. Поскольку в полимере содержится нафтама-2, деструкция полимера замедляется и требуемая пластичность достигается только через 8—24 ч. Без щелочного созревания пластичность наирита СР остается низкой.

Щелочное созревание латекса производится при температуре около 30°C в бетонной емкости (100 м^3), футерованной внутри метлахской плиткой. После созревания латекс направляется на выделение каучука.

16.4.4. Выделение каучука из латекса

Выделение хлоропренового каучука из латекса производится коагуляцией электролитами (СССР) или вымораживанием (за рубежом).

Коагуляция латекса электролитами. При этом процессе вначале производится флокуляция (агломерация) латекса, а затем, при последующих добавках коагулянтов — коагуляция с выделением полимера. Для флокуляции хлоропренового латекса применяют растворы солей щелочных металлов, в частности хлорида натрия. На процесс коагуляции оказывают влияние рН среды, температура, концентрация электролитов и латекса, условия перемешивания и другие факторы.

На рис. 16.4 приведена принципиальная схема выделения хлоропренового каучука из латекса коагуляцией электролитами и последующей обработки его в виде ленты. Коагуляция осуществляется в аппаратах 4—6, расположенных каскадно. Дегазированный латекс из хранилища 1 насосом 2 закачивается в напорный бак 3, а затем в первый коагуляционный аппарат 4, куда подается также 10—12%-ный раствор хлорида натрия. В аппарате 4 происходит флокуляция («сметанообразование»). Из аппарата 4 латекс поступает в аппарат 5, где при смешении с 2—3%-ным раствором хлоридов кальция и магния и хлорида натрия выделяется зернистый полимер.

Полученная в аппарате 5 пульпа (смесь каучука с серумом) поступает в аппарат 6, где она разбавляется горячей водой ($\approx 95^{\circ}\text{C}$), предварительно подкисленной соляной кислотой.

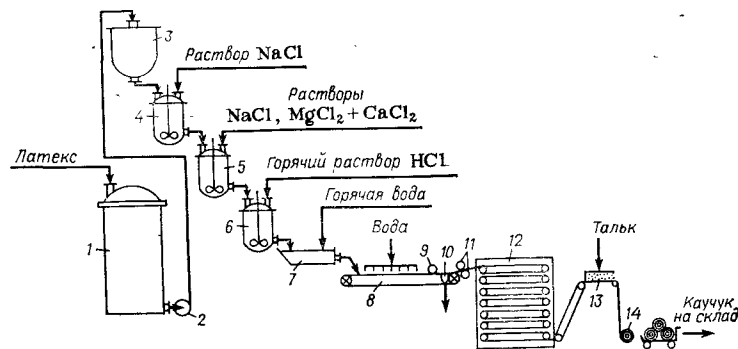


Рис. 16.4. Схема выделения хлоропренового каучука из латекса коагуляцией электролитами:

1 — емкость для хранения латекса; 2 — насос; 3 — напорный бак; 4, 5, 6 — аппараты каскадной коагуляции; 7 — аппарат для разбавления пульпы; 8 — сетка лентоотливочной машины; 9 — отжимной валик; 10 — вакуум-коробка; 11 — формовочные валки; 12 — сушилка; 13 — пудровочный станок; 14 — намоточный станок.

Подкисление воды производится для промывки зерен каучука и формирования ленты каучука на лентоотливочной машине. Пульпа из аппарата 6 поступает в разбавитель 7, где разбавляется горячей водой ($97\text{—}98^{\circ}\text{C}$), и затем — на бесконечную сетку лентоотливочной машины 8. Сформированная на лентоотливочной машине лента каучука промывается умягченной водой, частично обезвоживается отжимным валиком 9 и над вакуум-коробкой 10. После формовочных валков 11 лента каучука шириной 2,0 м и толщиной 2,5—3,0 мм с влажностью 30—35% поступает на сушку в четырехзонную ленточную (конвейерную) сушилку 12.

В зонах, обогреваемых горячим воздухом, поддерживаются следующие температуры: в первой — до 135°C , во второй — до 130°C , в третьей — до 125°C . В четвертой зоне лента каучука охлаждается холодным воздухом до 40°C . В зоне охлаждения лента находится 5 мин. Частично нагретый в четвертой зоне воздух подогревается в калорифере и затем используется на нагрев I—III зон сушилки. Продолжительность сушки каучука в такой сушилке — около 40 мин. Сухую ленту, содержащую не более 0,8% влаги, направляют на станок 13 для опудривания тальком или мелом, после чего сматывают в рулоны (массой 100 кг) на намоточном станке 14, упаковывают в мешки и направляют на склад.

Пульпу хлоропренового каучука после отделения от серума на виброситах можно обезвоживать и сушить на двухшнековых сушильных агрегатах (см. гл. 10 — рис. 10.4).

Коагуляция латекса вымораживанием. Принципиальная схема выделения хлоропренового каучука из латекса вымораживанием приведена на рис. 16.5.

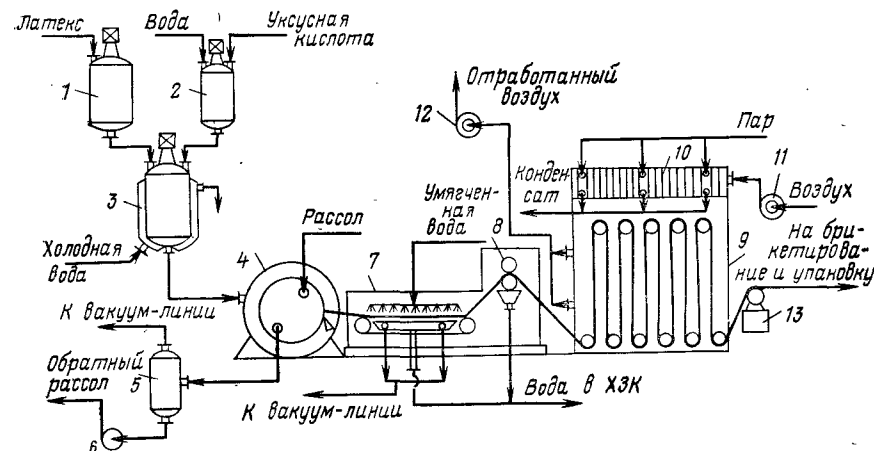


Рис. 16.5. Схема выделения хлоропренового каучука из латекса вымораживанием:

1 — сборник латекса; 2 — емкость для приготовления раствора кислоты; 3 — смеситель-холодильник; 4 — вымораживающий барабан; 5 — вакуум-ресивер; 6 — насос; 7 — промывная машина; 8 — отжимные валки; 9 — петлевая сушилка; 10 — калорифер; 11, 12 — вентиляторы; 13 — жгутовальная машина.

Дегазированный латекс, содержащий 33—35% сухого вещества, поступает из сборника 1 в аппарат 3 для подкисления 10%-ным водным раствором уксусной кислоты. Подкисление производится при перемешивании латекса и охлаждении его водой (через рубашку). Подкисленный латекс самотеком поступает на коагуляцию в поддон вымораживающего барабана 4. Вымораживающий барабан представляет собой цилиндр, вращающийся вокруг горизонтальной оси. Диаметр и ширина барабана равны 2,75 м. Барабан охлаждается изнутри рассолом. При вращении барабана на его поверхности образуется слой полимера (0,8—1,0 мм). Толщину слоя можно регулировать глубиной погружения барабана в латекс, изменением температуры стенки барабана и латекса.

Средняя окружная скорость барабана 11 м/мин (при толщине пленки 0,8—1,0 мм). При этом температура рассола внутри барабана —11 °С, а температура наружной поверхности барабана при выходе его из эмульсии —5 °С. Пленку каучука снимают с поверхности барабана ножом специальной конструкции и подают на промывную машину 7, где ее размораживают и промывают от электролитов умягченной водой с температурой 30 °С. Отмытая пленка поступает сначала на отжимные валки 8 (при этом содержание влаги в каучуке снижается до 25—30%), а затем в петлевую сушилку 9. Сушка пленки каучука производится при 100—120 °С горячим воздухом, подогретым в калориферах 10. В последней зоне петлевой сушилки лента охлаждается до 40 °С и с содержанием влаги 0,5—1,0% поступает на жгутовальную машину 13. Продолжительность сушки пленки в такой сушилке 6—8 мин. Жгуты каучука поступают на резательно-упаковочную машину. Разрезанный каучук упаковывают в мешки (массой 20—30 кг) зашивают, маркируют и отправляют на склад.

Рассол из вымораживающего барабана 4 поступает в вакуум-ресивер 5, подключенный к вакуум-линии. Из аппарата 5 обратный рассол насосом 6 возвращается в холодильный цех для охлаждения. Вымораживающий барабан приводится во вращение с помощью мотора, который снабжен вариатором скоростей.

В промывочной машине имеется бесконечная сетка из нержавеющей стали, натянутая на два барабана. Она работает от мотора, снабженного вариатором скоростей.

Выделение каучука вымораживанием применяется в производстве неопрена. При этом рецептура полимеризации немного отличается от рецептуры получения наирита. В связи с небольшим сроком сушки (6—8 мин против 45 мин) неопрен представляет собой более стандартный и стабильный продукт, чем наирит. Поэтому в ближайшие годы намечено перевести отечественное производство хлоропренового каучука на другую рецептуру полимеризации с использованием выделения полимера методом вымораживания.

16.5. СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХЛОРОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ И РЕЗИН НА ИХ ОСНОВЕ

Полихлоропрены обладают отличными физико-механическими свойствами, удовлетворительной обрабатываемостью и хорошей совместимостью с другими полимерами и ингредиентами резиновых смесей. Вулканизаты полихлоропренов отличаются хорошей прочностью в сочетании с пластичностью и эластичностью, стойкостью к кислородному и озонному старению, огнестойкостью, малой газопроницаемостью, удовлетворительными сопротивлением истиранию и маслостойкостью, хорошей адгезией к многим материалам и стойкостью к действию различных химических веществ.

Ниже приведены показатели основных физических свойств хлоропреновых каучуков:

Плотность, г/см ³	1,20—1,24
Средняя молекулярная масса наирита	$(1,5 \div 1,7) \cdot 10^4$
неопренов	$(1 \div 2) \cdot 10^5$
Коэффициент преломления	1,5512
Температура стеклования, °С	—40
Электрическая прочность, кВ/мм	23

Серные хлоропреновые каучуки (в Советском Союзе марки СР) характеризуются хорошими технологическими свойствами и легко перерабатываются на обычном оборудовании резиновых заводов.

Ненаполненные стандартные смеси на основе полихлоропрена характеризуются высокой прочностью при растяжении (24,0—28,0 МПа). В табл. 16.1 приведены показатели основных механических свойств вулканизатов полихлоропрена.

Резины на основе хлоропреновых каучуков обладают хорошей стойкостью ко многим корродирующим агентам: аммиаку, 20%-ной соляной кислоте, 10%-ной кремнефтористоводородной кислоте, едкому натру, органическим кислотам и др.

Из синтетических тканей, прорезиненных смесями на основе хлоропренового каучука, изготавливают емкости для хранения и перевозки нефтепродуктов и других материалов.

Основными потребителями хлоропреновых каучуков являются резинотехническая, кабельная и другие отрасли промышленности, использующие клеевые композиции на основе этих каучуков.

Выпускаемые хлоропреновые каучуки различаются:

1) природой применяемых регуляторов (сера с тиурамом Е, меркаптаны, их комбинация) и их содержанием в полимере; в основном наирит получается в присутствии комбинации серы с тиурамом Е;

2) температурой полимеризации (5—10 или 40 °С). В основном полихлоропрен получается при температуре полимеризации 40 °С;

Таблица 16.1. Состав резиновых смесей и характеристика вулканизатов на основе полихлоропрена

Показатели	Незаполненная смесь		Заполненная смесь	
	Регулирование молекулярной массы			
	серное	меркаптановое	серное	меркаптановое
Состав смеси, части на 100 частей каучука				
Каучук	100	100	100	100
Оксид магния	7	4	7	4
Оксид цинка	5	5	5	5
2-Меркаптоимидазолин (НА-22)	—	0,5	—	0,5
Стеариновая кислота	—	—	0,5	0,5
Технический углерод ПМ-15	—	—	40	40
Свойства вулканизатов				
Оптимальное время вулканизации при 143 °С, мин	20—30	20—30	15—30	15—30
Прочность при растяжении, МПа				
при 23 °С	24—28	21—23	15—17	19,5—22
при 100 °С	13—15	12—15	7,5—9,0	7,0—9,0
Относительное удлинение, %				
при 23 °С	880—1100	780—900	450—550	450—550
при 100 °С	550—700	500—680	320—400	300—400
Остаточное удлинение, %	10—20	10—15	10—20	10—15
Сопротивление раздиру, кН/м	30—45	25—35	55—70	55—65
Твердость по ТМ-2	45—50	37—42	63—70	60—65
Эластичность по отскоку, %				
при 23 °С	40—42	40—42	32—35	38—40
при 100 °С	60—62	67—70	51—54	56—58
Истираемость, см³/кВт·ч	—	—	350—450	230—400
Температура хрупкости, °С	—37	От —37 до —39	От —37 до —39	От —37 до —39
Набухание в смеси бензин:бензол (3:1) в течение 24 ч, %	70—80	70—75	49—52	40—44
Коэффициент сопротивления тепловому старению при 100 °С в течение 120 ч				
по прочности при растяжении	0,80	0,85—0,92	0,90	0,9—0,94
по относительному удлинению	0,72	0,78—0,86	0,73	0,78—0,86

3) составом и содержанием стабилизаторов (антиоксидантов);

4) рецептурой реакционной среды и условиями полимеризации;

5) природой сомономеров и составом сополимеров; в качестве сомономера применяют стирол, нитрил акриловой кислоты (НАК) и другие мономеры (10—20% от количества хлоропрена); сополимеры имеют менее регулярную структуру и за счет этого меньшую склонность к кристаллизации; сополимеры с НАК обладают повышенной масло- и бензостойкостью;

6) наполнителем.

Выпускают наирит повышенной морозостойкости, содержащий до 20% пластификатора.

Модификация свойств хлоропреновых каучуков путем сополимеризации хлоропрена с другими мономерами и изменения условий и рецептуры полимеризации открывает большие возможности расширения ассортимента хлоропреновых каучуков и областей их применения. В СССР разработаны 20 типов хлоропреновых каучуков и 19 типов хлоропреновых латексов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Структура молекулы полихлоропрена.
2. Компоненты эмульсионной полимеризации хлоропрена и их назначение.
3. Влияние температуры полимеризации и степени конверсии на качество полихлоропрена.
4. Условия и аппаратура для полимеризации хлоропрена в эмульсиях.
5. Назначение процессов дегазации и щелочного созревания хлоропреновых латексов.
6. Принципиальные схемы выделения полихлоропрена из латекса.
7. Основная характеристика вулканизатов полихлоропрена по механическим свойствам.
8. Области применения хлоропреновых каучуков.

ГЛАВА 17

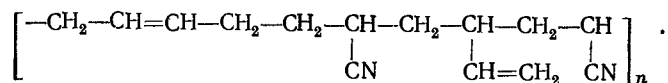
БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫЕ КАУЧУКИ

17.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКАХ

Способ получения бутадиен-нитрильных каучуков (СН) аналогичен способу получения бутадиен-стирольных каучуков. СН получают радикальной сополимеризацией бутадиена с нитрилом акриловой кислоты (НАК, акрилонитрил) в водной эмульсии при 30 °С (высокотемпературные) и при 5 °С (низкотемпературные).

Низкотемпературные СН обладают лучшими технологическими свойствами, чем высокотемпературные, а их вулканизаты — хорошими физико-механическими свойствами.

Молекулы СКН состоят из статистически чередующихся звеньев бутадиена и НАК:



Содержание 1,2-звеньев бутадиена не превышает 10% и уменьшается с увеличением количества присоединенного НАК.

В СССР выпускают каучуки с низким (17—20%), средним (27—30%), высоким (36—40%) и очень высоким (50%) содержанием НАК, которые соответственно обозначаются: СКН-18, СКН-26, СКН-40, СКН-50.

17.2. ПОЛУЧЕНИЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Производство СКН состоит из следующих стадий:

- 1) приготовление углеводородной и водной фаз;
- 2) приготовление растворов инициатора, регулятора и стабилизатора;
- 3) сополимеризация бутадиена с НАК;
- 4) дегазация латекса;
- 5) выделение каучука из латекса, сушка и упаковка.

17.2.1. Сополимеризация бутадиена с НАК

Бутадиен-нитрильные каучуки получают непрерывным способом. Полимеризацию в эмульсии проводят в полимеризационных батареях, состоящих из 12 полимеризаторов (при этом постоянно работают 10 аппаратов).

Полимеризатор представляет собой типовой реактор объемом 12 м³, снабженный рамной мешалкой с частотой вращения 38 об/мин, рубашкой с поверхностью 20 м² и змеевиком с поверхностью охлаждения 26 м², что позволяет проводить процесс полимеризации при низких температурах. Полимеризатор изготовлен из стали Ст3, внутренняя поверхность покрыта нержавеющей сталью.

В батарею полимеризаторов поступают водная и углеводородная фазы в соотношении 200:100. Углеводородная фаза состоит из смеси бутадиена и НАК. Соотношение мономеров зависит от типа получаемого каучука. Водная и углеводородная фазы смешиваются в насосе, образовавшаяся эмульсия подается в первый полимеризатор.

В состав водной фазы входят умягченная вода, эмульгатор (алкилсульфонат натрия), пирофосфат натрия, едкий натр и лейканол.

Приготовление водной фазы ведется периодически в аппаратах, внутренняя часть которых покрыта полуэбонитом. В аппарат, снабженный мешалкой, сначала подается половина всего объема умягченной воды, затем вводится эмульгатор, едкий

натр, пирофосфат натрия, триэтаноламин, лейканол, остальное количество умягченной воды.

После перемешивания всех компонентов в водной фазе определяют содержание сухого остатка (3,2—3,5%), щелочи (не ниже 0,025%), железа (не выше 0,0001%). При получении низкотемпературных каучуков применяется окислительно-восстановительная система, состоящая из трилонового комплекса железоронгалита-гидропероксида.

Низкотемпературную полимеризацию проводят до конверсии мономеров около 70%. По выходе латекса из батареи вводят стоппер (гидрохинон, диметилдитиокарбамат натрия и др.).

Установлено, что если процесс проводить без регулятора, то даже при конверсии мономеров 5% образуется нерастворимый разветвленный полимер. Во избежание этого и для получения полимера заданной пластичности в систему полимеризации вводится раствор регулятора при конверсии мономеров 25, 45 и 55%. Регулятором служат дипроксид или трет-додецилмеркаптан. Порционное введение регулятора дает возможность получать СКН с заданным комплексом свойств при достижении высокой степени конверсии мономеров.

Высокотемпературную полимеризацию проводят, как уже говорилось, при 30°C. Температура в полимеризаторах поддерживается в заданных пределах автоматическими регуляторами, подачей хладагента в змеевики и рубашки полимеризаторов.

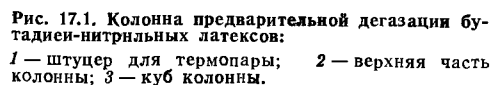
Инициатором высокотемпературного процесса является персульфат калия, активатором — триэтаноламин, регулятором — дипроксид, стоппером — гидрохинон или диметилдитиокарбамат натрия.

Латекс из последних по ходу процесса полимеризаторов каждой батареи непрерывно через фильтры подается в систему дегазации (отгонки незаполимеризовавшихся мономеров). В линию латекса дозировочным насосом непрерывно подается раствор стоппера (0,15 масс. ч. гидрохинона на 100 масс. ч. углеводородов).

По мере отложения полимера на внутренней поверхности полимеризаторов они периодически, один раз в три месяца, отключаются на ремонт. При этом полимеризация доводится периодически для СКН-18 и СКН-26 до конверсии мономеров 63—67%, для СКН-40 до 70—78%. Латекс через фильтр подается на колонны предварительной и вакуумной дегазации. В этот момент увеличивают подачу стоппера в основной поток латекса и подачу пара на дегазационные колонны.

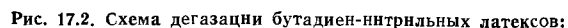
17.2.2. Дегазация бутадиен-нитрильного латекса

Дегазация латекса осуществляется непрерывным способом сначала на колоннах предварительной дегазации, на которых производится дегазация основной массы бутадиена, а затем на двухступенчатых вакуумных дегазационных колоннах.



На колоннах предварительной дегазации отгонка незаполимеризовавшихся мономеров осуществляется подачей острого пара, увлажненного умягченной водой. Газовая фаза из верхней части колонны

Диаметр нижней части 2420 мм, верхней — 616 мм, высота колонны 3830 мм, объем колонны 16 м³. Кубовая часть служит для сбора частично дегазированного латекса. Перед колонной



1, 2 — отгонные колонны; 3 — кубы отгонных колонн; 4, 12, 13, 18 — насосы; 5 — гидрозатвор; 6 — каплеотбойник; 7—9, 16 — конденсаторы; 10, 15 — отстойники; 11 — емкость для нитрильных вод; 14 — отмывочная колонна; 17 — теплообменник; 19 — отгонная колонна; 20 — кипятильник.

Технологическая схема дегазации бутадиен-нитрильных латексов представлена на рис. 17.2.

Латекс поступает в верхнюю часть первой ступени, смешивается с водяным паром, проходит по тарелкам сверху вниз. При этом из латекса частично удаляется НАК и почти полностью буталиен.

Из куба второй ступени дегазированный латекс собирается в емкости 5 и анализируется. Кондиционный латекс насосом подается в пех выделения каучука.

Отогнанные из латекса пары бутадиена, НАК и воды проходят через отделитель и отбойник и поступают в систему конденсации 7—9. Конденсат собирается в емкости сбора нитрильных вод 11. Несконденсированный газ, состоящий в основном из бутадиена, компримируется, конденсируется, охлаждается и возвращается в емкости для вторичного использования. Полученный при дегазации НАК промывается водой, отгоняется на специальных колоннах 14, 19, а затем возвращается в производство.

Латекс после дегазации должен удовлетворять требованиям, изложенным в табл. 17.1.

Дегазированный латекс из цеха полимеризации собирается и хранится в вертикальных цилиндрических емкостях объемом:

Таблица 17.1. Массовый состав дегазированного бутадиен-нитрильного латекса, %

254

от 150 до 1000 м³, снабженных мешалками рамного типа. В этих емкостях происходит также усреднение партий латекса.

После заполнения емкости к латексу добавляют 2—3% нафта-2 для стабилизации полимера. В случае выпуска пищевого каучука марки СКН-26 П в латекс вводят 1—2% дисперсии П-23 (2, 4, 6-три-трет-бутилфенол).

Приготовленная партия латекса через сетчатый фильтр непрерывно подается на коагуляцию, расход латекса на коагуляцию замеряется и регулируется автоматически.

17.2.3. Выделение каучука из латекса, сушка и упаковка

Выделение СКН из латексов производится на лентоотливочных машинах или червячно-отжимных прессах «Нева-4». При этом используются те же технологические приемы, что и при выделении бутадиен-стирольных каучуков. Схема выделения бутадиен-нитрильных каучуков приведена на рис. 17.3.

Коагуляция латекса производится 23—26%-ным раствором хлорида натрия в системе трубопроводов. Для обеспечения требуемой степени дисперсности скоагулированной крошки каучука раствор хлорида натрия до смешения его с латексом разбавляют фильтрованной водой. С целью уменьшения расхода поваренной соли на коагуляцию используются специальные коагулирующие добавки, например продукты поликонденсации этиленоксида с альдегидами, спиртами, аминами и др. Полученная пульпа каучука поступает в приемный ящик 1, а отсюда — на движущееся сито лентоотливочной машины 2, где происходит отделение серума от крошки каучука, формирование и промывка ленты каучука, а также частичное удаление влаги путем отжима сетчатыми 7 и отжимными 8 валками под вакуумом. Лента каучука надрезается на две равные части и подается в сушилку 9.

Серум и промывные воды с лентоотливочной машины поступают в отстойники 4 и 6, где улавливается крошка каучука. Крошка передается затем на переработку в отделение крошки каучука, а промывные воды направляются в канализацию хим. загрязненных стоков, а отсюда — на очистные сооружения.

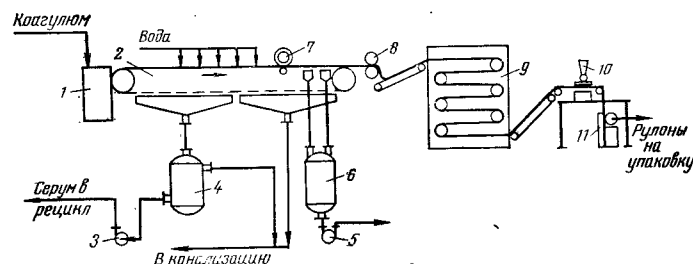


Рис. 17.3. Схема выделения бутадиен-нитрильных каучуков в виде ленты:

1 — приемный ящик лентоотливочной машины; 2 — лентоотливочная машина; 3, 5 — насос; 4, 6 — отстойник; 7 — отжимной барабан; 8 — отжимные валки; 9 — сушилка; 10 — пудровочная машина; 11 — намоточная машина.

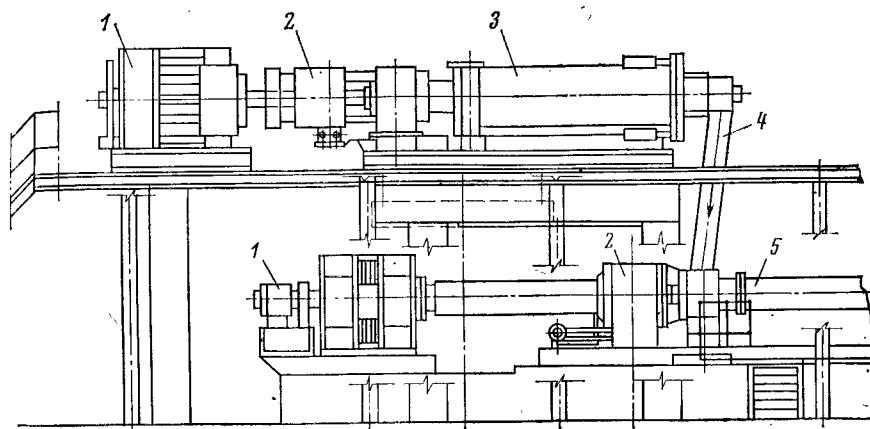


Рис. 17.4. Схема сушки каучука на червячно-отжимных прессах:

1 — электродвигатель; 2 — редуктор; 3 — экспеллер; 4 — течка для предварительно обезвоженной крошки; 5 — экспандер.

Одним из серьезных недостатков при коагуляции латексов СКН является повышенный расход электролита — хлорида натрия (до 1500—2500 кг/т). Уменьшение расхода хлорида натрия достигается за счет использования рецикла серума, введения в латекс коагулирующих добавок и других приемов.

Сушка каучука производится с учетом возможности деструкции СКН при повышенных температурах. На сушку лента каучука поступает с содержанием влаги 40—50%. Сушильный агрегат — это многоходовая ленточная сушилка непрерывного действия, она оборудована девятнадцатью транспортерами, на которые поступает горячий воздух, подогреваемый в калориферах. Сушильный агрегат разделен на четыре зоны, в которых движутся транспортеры. С целью регулирования скорости транспортеров по зонам установлены вариаторы скоростей. Температура по зонам сушилки поддерживается автоматически с помощью регулирующих клапанов и выдерживается в следующих пределах: I зона — не выше 145 °С, II зона — не выше 140 °С, III зона — не выше 130 °С. Четвертая зона служит для охлаждения высушенного каучука путем подачи свежего воздуха в сушилку. Высушенная лента каучука с содержанием влаги не более 1% подается транспортером на упаковку или на разрывную машину. На агрегате брикетирования лента упаковывается в полиэтиленовую пленку. Брикеты массой 32 кг укладываются в контейнеры и отправляются потребителям.

В случае, если сушка СКН производится на червячно-отжимных прессах «Нева-4» (рис. 17.4), каучук предварительно отжимается до содержания влаги 6—8%. Температура сушки выдерживается 160—165 °С, продолжительность сушки — несколько секунд.

17.3. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫЕ КАУЧУКИ

В последнее время стали выпускать модифицированные каучуки. Модификация состоит во введении в СКН различных добавок, например таких, как поливинилхлорид. Смешение производят в резиномесителях или на вальцах.

Можно модифицировать каучуки путем смешения латексов. Последний способ более экономичен. Каучуки СКН, модифицированные поливинилхлоридом, выпускаются двух типов. Они различаются соотношением каучука и поливинилхлорида: 70 : 30 и 50 : 50. Модифицированный каучук получают обычно периодическим способом. Латекс СКН после дегазации смешивается с латексом поливинилхлорида в аппарате с мешалкой, при этом вводят стабилизатор для двух латексов. Выделение модифицированного каучука производится раствором хлорида натрия при 40—45 °С. Полученная крошка промывается водой в аппарате с мешалкой и направляется в агрегат для сушки. Преимуществами таких модифицированных каучуков являются отличные озоностойкость, сопротивление раздиру, стойкость к агрессивным средам и тепловому старению, а также огнестойкость.

Кроме поливинилхлоридов бутадиен-нитрильные каучуки модифицируют хлоропреновым каучуком, тиokolом, бутадиен-стирольным, полибутадиеновым, натуральными каучуками и фенолоформальдегидными смолами.

В последние годы были получены изопрен-нитрильные каучуки, которые применяются при изготовлении клеев. Они обладают повышенной клейкостью. Из них получают светлые резины.

В СССР выпускают так называемые структурированные бутадиен-нитрильные каучуки — продукты тройной сополимеризации бутадиена, НАК и дивинилбензола, маркированные СКН-26СШ и СКН-40СШ. Большое значение имеет тройной сополимер бутадиена, НАК и стирола, выпускаемый в виде смолы.

Разработаны бутадиен-нитрильные каучуки, наполненные пластификатором на стадии латекса (вопрен 520), характеризующиеся особо легкой перерабатываемостью; карбоксилированные каучуки (СКН-26-5 — сополимер бутадиена, НАК и метакриловой кислоты); большой ассортимент жидких бутадиен-нитрильных полимеров. Начато производство порошкообразных каучуков, каучуков со связанным антиоксидантом, вводимым на стадии полимеризации. Появились сообщения о синтезе термопластичных бутадиен-нитрильных каучуков, сочетающих свойства эластомеров и термoplastов.

17.4. СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ И РЕЗИН НА ИХ ОСНОВЕ

Наличие нитрила акриловой кислоты в молекулах СКН придает ему особые свойства. Эти каучуки различаются содержанием НАК, температурой полимеризации (5 и 30 °С), типом антиоксиданта, пластоэластическими свойствами.

Бутадиен-нитрильные каучуки и их вулканизаты обладают высокой стойкостью к действию минеральных масел и жиров, а также алифатических углеводородов (пропан, бутан, бензин). При этом, чем выше содержание НАК в сополимере, тем выше масло- и бензостойкость их вулканизатов.

Хорошими технологическими свойствами обладают мягкие каучуки, которые в меньшей степени подвергаются пластикации, а также каучуки низкотемпературной полимеризации. Отечественная промышленность СК выпускает следующие жесткие и мягкие каучуки:

	Жесткость, Н
СКН-18	17,1—21,0
СКН-18М	7,4—11,3
СКН-26	17,1—21,0
СКН-26М, СКН-26СМ	7,4—11,3
СКН-26С, СКН-26АС	17,1—21,0
СКН-40	17,1—21,0
СКН-40С, СКН-40АС	17,1—21,0
СКН-40М, СКН-40АСМ	7,4—11,3
СКН-40Т	21,0—26,9

Основные показатели физико-механических свойств бутадиен-нитрильных каучуков сравниваются в табл. 17.2.

Рецепты наполненных резиновых смесей для каучуков с различным содержанием НАК приведены в табл. 17.3.

Смеси вулканизуют при температуре 143 °С в течение 50—60 мин.

Вулканизаты СКН превосходят вулканизаты других каучуков (СКС, СКИ-3, НК) по сопротивлению истиранию и сопротивлению тепловому старению. Изделия из резин на основе СКН могут длительно эксплуатироваться при 120 °С в воздухе и при 150 °С в различных маслах.

Однако наиболее ценными свойствами резин на основе СКН являются маслостойкость и водостойкость при нормальной и повышенной температурах, причем масло- и бензостойкость резин возрастает с увеличением содержания в сополимере НАК.

Газопроницаемость резин на основе СКН выше газопроницаемости других резин. Они обладают хорошей адгезией к лагунированному металлу.

Таблица 17.2. Физико-механические свойства каучуков СКН

Показатели	СКН-18	СКН-26	СКН-40
Прочность при растяжении, МПа	>24,5	>27,5	>29,4
Относительное удлинение, %	≥500	≥625	≥550
Остаточное удлинение, %	10—20	15—28	15—30
Эластичность по отскоку при 22 °С	≥38	>28	>14

Таблица 17.3. Рецептура резиновых смесей на основе каучуков СКН, части

Компоненты				СКН-18	СКН-26	СКН-40
Каучук				100	100	100
Стеарин,				1,5	1,5	1,5
Оксид цинка				5,0	5,0	5,0
Каптакс				1,5	0,8	0,8
Сера				2,0	1,5	1,5
Канальный	технический	углерод		50,0	45,0	45,0
ДГ-100						

По технологическим свойствам СКН уступают другим каучукам. Изготовление изделий из резиновых смесей на основе СКН вследствие их малой клейкости сильно затруднено.

Стойкость бутадиен-нитрильных каучуков к маслам, углеводородам и другим агрессивным средам послужила причиной широкого применения этих каучуков при изготовлении разнообразных резиновых технических изделий: уплотнительных прокладок, втулок, колец, манжет, мягкой тары, шлангов, печатных валов и др. Из бутадиен-нитрильных каучуков изготавливают кислото- и щелочестойкие резины, которые применяют в качестве антикоррозионных материалов для внутренних покрытий аппаратов, работающих в агрессивных средах. Из этих каучуков изготавливают также маслобензостойкую обувь и другие изделия широкого потребления.

На основе бутадиен-нитрильных каучуков готовят покрытия топливных баков и шлангов, а также теплостойкий эбонит, обладающий большой механической прочностью и стойкостью к химическим агентам. Себестоимость бутадиен-нитрильного каучука примерно в два раза выше себестоимости изопренового или бутадиенового.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Из каких стадий состоит производство бутадиен-нитрильных каучуков?
2. Технологическая схема полимеризации, дегазации и аппаратное оформление производства бутадиен-нитрильных каучуков.
3. Технологическая схема, режим и аппаратное оформление выделения и сушки бутадиен-нитрильных каучуков.
4. Характеристика и ассортимент бутадиен-нитрильных каучуков.
5. Для выпуска каких изделий применяются бутадиен-нитрильные каучуки?

ГЛАВА 18

СИНТЕТИЧЕСКИЕ И ИСКУССТВЕННЫЕ ЛАТЕКСЫ

18.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Латексы по способу получения делят на натуральные, синтетические и искусственные.

Натуральный латекс получают главным образом из млечного сока каучука тропического растения — бразильской гевеи. Латекс представляет собой водную дисперсию каучука, содержание которого колеблется в пределах 33—37%. Каучук в латексе находится в виде мельчайших частиц шарообразной или грушевидной формы, обычно называемых глобулами. Размер глобул не одинаков, поэтому натуральный латекс относится к полидисперсным системам.

Синтетические латексы представляют собой продукт эмульсионной полимеризации мономеров. Вследствие своей доступности они нашли самое широкое применение (см. Приложение 4).

Искусственные латексы изготавливают из твердых полимеров или их растворов в органических растворителях. К ним относятся латексы 1,4-цис-полиизопрена, силоксановых и других неэмульсионных каучуков.

Из латекса получают материалы и изделия, которые невозможно изготовить непосредственно из синтетического каучука. Использование латексов уменьшает капиталовложения и энергетические затраты, облегчает условия труда, так как переработка синтетических каучуков в резиновые изделия — многостадийный и энергоемкий процесс, а латексы применяют для получения маковых изделий по несложной технологии на простом оборудовании.

Годовое потребление всех латексов составляет около 500 тыс. т, причем примерно 65% из них — синтетические латексы.

18.2. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЛАТЕКСЫ

Производство первого промышленного синтетического латекса — хлоропренового — было начато в 1936 г. Затем были разработаны и внедрены в промышленность бутадиеновый, бутадиен-стирольный, бутадиен-винилиденхлоридный, бутадиен-нитрильный и другие латексы.

В настоящее время промышленность СК вырабатывает широкий ассортимент синтетических латексов, объем их производства в 1985 г. составил 126,7 тыс. т, т. е. 5,7% от общего объема выпуска синтетических каучуков.

Производство синтетических латексов быстро развивается и за рубежом, даже в таких странах, где отсутствует собственное производство СК (Швеция, Финляндия). Из социалистических

стран производства синтетических латексов кроме СССР имеются в Болгарии, ГДР, Польше, Румынии и Чехословакии.

Основными синтетическими латексами в настоящее время являются бутадиен-стирольные, которые, включая модифицированные, составляют около 80% общего выпуска синтетических латексов. Кроме того, выпускают латексы бутадиеновые, нитрильные, хлоропреновые, карбоксилатные, метилвинилпиридиновые.

18.2.1. Свойства синтетических латексов

Синтетические латексы представляют собой коллоидные многокомпонентные системы, состоящие из полимера, стабилизатора (эмульгатора), электролитов и других компонентов. Дисперсная фаза состоит из частиц полимера, стабилизатора, электролита и других компонентов, дисперсионная фаза — из водного раствора эмульгатора.

Синтетические латексы сходны с натуральным латексом по составу коллоидной системы, содержанию полимера, но различаются типом стабилизаторов. В натуральных латексах стабилизаторами являются протеины, а в синтетических — поверхностно-активные вещества.

Главной характеристикой всякой коллоидной многокомпонентной системы является степень дисперсности. Все синтетические латексы относятся к полидисперсным системам, размер частиц которых колеблется от сотых долей до нескольких микрометров.

Синтетические латексы представляют собой более высокодисперсные системы, чем натуральный латекс. Частицы синтетических латексов меньше и более однородны по размерам, чем частицы натурального латекса (0,05 мкм в синтетических латексах, 0,15—14 мкм в натуральном). Благодаря высокой дисперсности синтетические латексы обладают рядом преимуществ по сравнению с натуральным латексом: большей устойчивостью, лучшей диффузионной способностью и т. д.

Исследованиями показано, что устойчивость концентрированных дисперсий, т. е. суспензий или эмульсий с высоким содержанием дисперсной фазы, к которым принадлежат синтетические латексы, обусловлена наличием на поверхности частиц каучука абсорбционных пленок стабилизатора (эмульгатора), являющихся упруго-пластично-вязкими структурированными образованиями.

Частицы всех синтетических латексов несут отрицательный заряд, потенциал которого обычно колеблется в пределах 40—90 мВ. Устранение заряда с частиц латекса введением электролитов вызывает их коагуляцию с образованием крупных флокул.

Заряд частицы латексов удерживается благодаря абсорбированному на их поверхности стабилизатору (эмульгатору). В на-

стоящее время разработана рецептура полимеризации, которая позволяет получать латексы с частицами заданной величины. От размера частиц латекса зависят многие их свойства. Характерным свойством синтетических латексов является их меньшая подверженность самопроизвольному расслаиванию, или сливкоотделению, по сравнению с натуральным латексом. Для концентрирования таких латексов применяют особые приемы.

Другим важным свойством коллоидной системы является вязкость. Вязкость синтетических латексов зависит от их концентрации, температуры, наличия электролита и др. С увеличением концентрации латекса вязкость его возрастает, причем для каждого вида латекса имеется своя критическая концентрация пастообразования. Современные знания в области синтетических латексов еще не позволяют найти общую теоретическую формулу для зависимости изменения вязкости латексов с изменением их концентрации. Это связано с тем, что латекс является весьма сложной системой.

Синтетические латексы обладают достаточно высокой химической стойкостью, что обеспечивает возможность их практического применения.

Латекс может коагулировать при механических и температурных воздействиях, разведении, введении в него электролитов, инертных наполнителей и т. д.

Устойчивость латексов к механическим воздействиям представляет интерес не только для характеристики коллоидного состояния системы, но является весьма важным технологическим показателем.

Если в синтетическом латексе содержание эмульгатора повышено, то полученные из него пленки сохнут медленнее, чем из натурального латекса, и характеризуются большим водопоглощением.

Установлено, что свойства дисперсной фазы синтетических латексов почти не влияют на свойства латексов. Это объясняется тем, что у каждой частицы каучука имеется достаточно плотный адсорбционный слой. Влияние дисперсной фазы сказывается лишь при очень глубоких изменениях, которые ведут к разрушению латекса. К таким изменениям относятся коагуляция, высыхание при пленкообразовании и др. Только в этом случае свойства коагулянта и физико-химическая характеристика полученных пленок определяются природой полимера, который содержится в латексе.

На свойства синтетических латексов большое влияние оказывают состав и свойства дисперсионной среды, главным образом природа эмульгатора или стабилизатора и чистота исходных мономеров. В производстве латекса используется более широкий ассортимент эмульгаторов, чем для каучуков эмульсионной полимеризации. В большинстве случаев применяют анионоактивные эмульгаторы — соли жирных кислот, абиетиновой кислоты, сульфокислот и др.

Производство синтетических латексов — это многостадийный процесс, который включает следующие стадии: приготовление мономеров, водной фазы и растворов регулятора, эмульсионную полимеризацию, отгонку незаполимеризовавшихся мономеров и введение антиоксидантов. Кроме того, часто бывают необходимы такие операции, как агломерация частиц и концентрирование латекса. Технология получения синтетических латексов во многом аналогична технологии получения многотоннажных синтетических каучуков эмульсионной полимеризации, однако при синтезе латексов соотношение фаз изменяется в более широких пределах, чем при получении эмульсионных каучуков: от 100:60 до 100—200.

Поскольку требования к изделиям из латексов ниже, чем к изделиям из каучуков, то полимеризацию при получении латексов проводят до более глубоких стадий (с доведением конверсии до 98—100%). Несмотря на то, что полимеризация сопровождается процессами разветвления и сшивки непредельных полимеров, этот прием позволяет в ряде случаев исключить из производственного цикла регенерацию непрореагировавших мономеров и концентрирование латексов.

Продолжительность процесса полимеризации в производстве латексов меняется в более широких пределах, чем в производстве эмульсионных каучуков. Так, при получении латексов глубокой полимеризации продолжительность синтеза достигает 30—40 ч.

Из-за малой скорости полимеризации, большого разнообразия типов латексов и относительно малых объемов производства каждого типа технологическое оформление процесса полимеризации в виде непрерывной схемы во многих случаях нецелесообразно. Поэтому полимеризацию в большинстве случаев осуществляют периодическим способом в автоклавах объемом 12 м³. Температура полимеризации при получении латексов близка к температуре синтеза соответствующих каучуков (5—8 °С при низкотемпературной и 30—50 °С при высокотемпературной полимеризации). Использование низкотемпературной полимеризации не только повышает физико-механические свойства изделий и полупродуктов, но и уменьшает неприятный запах латексов за счет снижения содержания олигомеров. Режим синтеза латексов сказывается на молекулярно-массовом распределении, структуре полимера и размере частиц.

В производстве латексов часто используют добавки, улучшающие те или иные свойства латексов. Основной трудностью при отгонке, особенно при использовании противоточной схемы, является пенообразование, поэтому обычно вводят специальный пеногаситель.

В большей части процессов переработки синтетические латексы применяют с концентрацией около 30% — в такой кон-

центрации их получают при производстве синтетических каучуков. Иногда латексы подлежат даже разбавлению. В этих случаях концентрирование латексов проводят лишь для сокращения транспортных издержек.

Однако для изготовления изделий и полуфабрикатов такими способами, как шпредиговое, желатинизация, вспенивание, склеивание, латексы с низкой концентрацией непригодны и требуется применение концентрированных латексов с содержанием сухого остатка 55—60%.

Синтетические латексы с высоким содержанием сухого остатка можно получать путем специального концентрирования латексов с обычным содержанием сухого остатка или непосредственно в процессе полимеризации.

Получение концентрированных латексов необходимо не только для сокращения транспортных расходов, но и для улучшения физико-механических свойств получаемых изделий.

Концентрирование латексов в промышленности проводят двумя методами: сливкоотделением и упариванием. В качестве сливкоотделяющих агентов применяют как естественные продукты (альгинаты и др.), так и синтетические (полиакрилат натрия, поливиниловый спирт и его эфиры, полиакриламид). Преимущества метода сливкоотделения — простота оборудования и отсутствие энергетических затрат, недостаток — наличие больших количеств разбавленного серума. Из-за этого недостатка метод сливкоотделения применяется довольно ограниченно (например, для латекса СКД-1М). За рубежом его используют для концентрирования хлоропеновых латексов.

Основной метод концентрирования латексов — упаривание. К преимуществам этого метода относятся: высокая производительность оборудования и отгонка незаполимеризовавшихся мономеров с водяным паром. Недостаток метода — интенсивное пенообразование, а также образование коагулюма в результате механического и термического воздействия на латекс.

В промышленной практике используют два варианта аппаратного оформления процесса концентрирования методом упаривания: турбулентно-пленочные испарители типа «Лува» и емкости с выносным теплообменником.

Принцип действия турбулентно-пленочных испарителей состоит в испарении влаги из слоя латекса толщиной около 3 мм, создаваемого на стенках лопастями ротора ($n=200$ мин⁻¹). Благодаря интенсивному перемешиванию слоя латекса увеличивается теплоотдача через стенку аппарата. Оборудование обладает высокой производительностью, выход конденсата из одного аппарата достигает 1500 кг/ч. На рис. 18.1 показана принципиальная схема концентрирования латекса с использованием турбулентно-пленочных испарителей.

При концентрировании упариванием в емкостях с выносным теплообменником латекс подают насосом через фильтр в теплообменник и подогревают до 35—40 °С. Паролатексную смесь

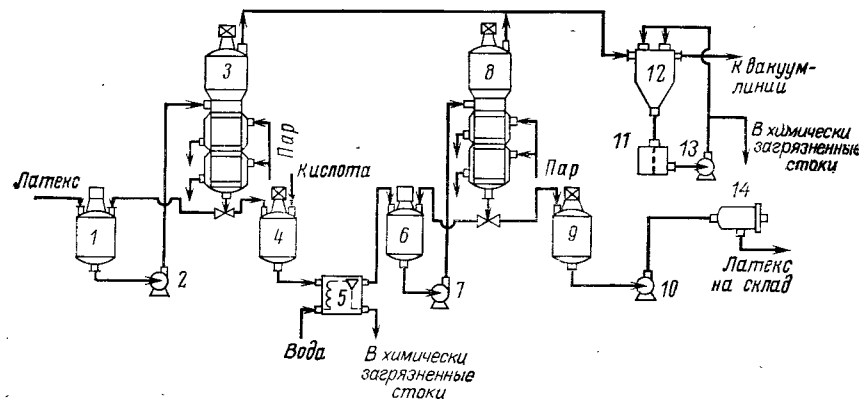


Рис. 18.1. Схема концентрирования латексов упариванием в турбулентно-пленочных испарителях:

1 — емкость для латекса; 2, 7, 10, 13 — насосы; 3, 8 — турбулентно-пленочные испарители; 4 — емкость для регулирования pH латекса; 5 — гомогенизатор; 6 — промежуточная емкость; 9 — емкость для концентрированного латекса; 11 — гидрозатвор; 12 — сепаратор; 14 — фильтр.

направляют в систему конденсации. Испарение влаги из латекса ведут при остаточном давлении 5,3 кПа.

Ниже рассмотрены особенности технологии и применение различных типов латексов.

Бутадиен-стирольные латексы относятся к латексам общего назначения, заменяющим натуральный латекс. Их получают при совместной полимеризации бутадиена и стирола. Промышленность СК выпускает бутадиен-стирольные латексы в большом ассортименте.

В производстве товарных латексов используется широкий ассортимент мономеров при сравнительно небольшом объеме производства. Основными мономерами при получении бутадиен-стирольных латексов являются бутадиен и стирол (почти не применяется α -метилстирол). Стирол в производстве товарных латексов должен использоваться чистотой не менее 99,6—99,8%.

В качестве эмульгаторов при получении бутадиен-стирольных латексов применяют соли олеиновой и стеариновой кислот, канифольные мыла, нефтяные сульфокислоты и др. Содержание эмульгатора может меняться в широких пределах — от 1,5 до 5,0 ч. (по массе).

Для иницирования низкотемпературной полимеризации (5 °С) используют окислительно-восстановительные системы, в частности гидропероксидные (окислители — гидропероксид изопропилбензола, диизопропилбензола), восстановитель — сульфат железа с ронгалитом. На практике используют и другие системы этого типа: окислители — гидропероксиды циклогексилпропилбензола, *n*-ментана и т. д., восстановители — гидрохинон в смеси с сульфитом натрия и комплексообразователи (пирофосфат).

Для иницирования высокотемпературной полимеризации (50 °С) обычно используют персульфат калия. Регулирование молекулярной массы в производстве бутадиен-стирольных латексов осуществляется так же, как и в производстве эмульсионных каучуков. В качестве регуляторов используют алкилтиолы, например додецилтиол, диэтилдитиокарбамат натрия (0,2% на мономер).

В некоторых случаях, например при получении латекса СКС-65ГП (когда требуется концентрация латекса не ниже 47%), чтобы избежать стадии концентрирования, процесс полимеризации проводят при массовом соотношении углеводород: вода = 100 : 110.

В производстве латексов СКС-65ГП, СКС-50ГПС, ДММА-65, СКС-85ГП полимеризацию проводят до более глубоких стадий, чем в производстве эмульсионных каучуков. Это позволяет исключить регенерацию мономеров и концентрирование полимеров.

Кроме стадии полимеризации в процессе получения бутадиен-стирольных латексов имеется также стадия отгонки незаполимеризовавшихся мономеров (дегазация) и при получении высококонцентрированных латексов — стадия концентрирования.

Процесс отгонки незаполимеризовавшихся мономеров аналогичен соответствующему процессу при получении бутадиен-стирольных каучуков. Однако в производстве латексов предъявляются жесткие требования к содержанию свободных мономеров. Как правило, латекс получают с содержанием стирола не более 0,03%. При отгонке мономеров из латекса применяют прямоточную (например, для СКС-65ГП, СКС-85ГП) или противоточную схему контакта латекса с водяным паром.

В промышленном масштабе выпускается большое число типов бутадиен-стирольных латексов, которые различаются между собой по соотношению звеньев бутадиена и стирола, рецептуре полимеризационной шихты, содержанию сухого остатка, эмульсионной системе и температуре полимеризации.

Бутадиен-стирольные латексы широко применяют для пропитывания корда и покрытия изделий в шинной промышленности. Наиболее пригодным является латекс марки СКС-30ШХП с небольшим размером частиц и низкой вязкостью.

Бутадиен-стирольные латексы марок СКС-30ШР, СКС-50ГП применяют в производстве рукавов, клеев и паст для уплотнения консервных банок, для пропитки бумаги и тканей.

Благодаря тому что бутадиен-стирольные латексы устойчивы к механическим воздействиям, они могут быть сильно наполнены пигментом. При этом образуется эластичная, химически стойкая и непрерывная пленка. Краски с латексом в качестве связующего образуют прочные покрытия с высокой кроющей способностью и светостойкостью. Для этих целей используют латексы марок СКС-300Х, СКС-65ГП.

Низкотемпературные латексы применяют для изготовления губчатых изделий. Бутадиен-стирольные латексы, получаемые низкотемпературной полимеризацией, обладают высокой прочностью при разрыве пленок, удовлетворительной морозостойкостью. Для изготовления морозостойких изделий рекомендуют применять латексы с низким содержанием звеньев стирола.

В ряде случаев необходимо, чтобы изделия, получаемые из латекса, обладали незначительным водопоглощением. Этого можно достигнуть, если латекс не будет содержать водорастворимых веществ, переходящих при выпаривании в полимер. Для приготовления такого латекса необходимо, чтобы эмульгатор, входящий в состав эмульсии, разлагался при сушке и вулканизации осажденной пленки. Этим требованиям удовлетворяют аммониевые и другие летучие эмульгаторы аминного типа.

Бутадиен-нитрильные латексы получают эмульсионной сополимеризацией бутадиена и нитрила акриловой кислоты. Первые бутадиен-нитрильные латексы были получены в производстве бутадиен-нитрильных каучуков. В настоящее время выпускается большой ассортимент бутадиен-нитрильных латексов, различающихся между собой концентрацией сухого вещества и соотношением мономеров в исходной смеси.

В рецептуре полимеризации бутадиен-нитрильных латексов в качестве эмульгатора используют анионные поверхностно-активные вещества (алкилсульфонаты, модифицированную канифоль, соли жирных кислот). Температура полимеризации в основном 30—40 °С. Латексы для пенорезины получают как низкотемпературной, так и высокотемпературной полимеризацией. Иницирование полимеризации проводят с применением либо систем на основе органических гидропероксидов, либо персульфата калия с активаторами. В качестве регуляторов применяют тиолы.

Бутадиен-нитрильные латексы неустойчивы к низким и высоким температурам. Их агломерация замораживанием и концентрирование при повышенных температурах ведет к образованию большого количества коагулюма. Концентрирование бутадиен-нитрильных латексов проводится с добавкой алгинатов, казеинатов и др.

Бутадиен-нитрильные латексы обладают высокой маслостойкостью, что обеспечивает им широкое применение в ряде отраслей народного хозяйства: в производстве искусственной кожи, нетканых материалов, ударопрочного полистирола, маслостойкой пенорезины, маслостойких перчаток, для пропитки и проклейки бумаги и др.

Бутадиен-нитрильные латексы являются латексами специального назначения и применяются в тех областях, в которых натуральные и бутадиен-стирольные латексы неприменимы.

Хлоропеновые латексы получают методом эмульсионной полимеризации хлоропrena. Это первые синтетические латексы,

которые нашли широкое применение благодаря хорошей клеящей способности и прочности при разрыве невулканизованного полимера, достигающей 1,47 МПа.

Регулярное строение полимера обеспечивает высокие физико-механические свойства ненаполненных латексов. Поэтому пленки хлоропеновых латексов превосходят пленки из натурального латекса по устойчивости к окислению, действию озона и тепла, газонепроницаемости, огне- и водостойкости. К недостаткам хлоропеновых латексов следует отнести невысокую морозостойкость и дегидрохлорирование при хранении изделий, что приводит к ухудшению их физико-механических свойств.

Хлоропеновые латексы нашли широкое применение в производстве тонкостенных резиновых изделий, при изготовлении защитных перчаток, шаров-зондов, губчатых изделий и др.

Процесс производства хлоропеновых латексов мало отличается от процесса получения хлоропеновых каучуков.

Из ассортимента хлоропеновых латексов наибольшее применение получил наирит Л-7.

Наириты ЛП и Л-8П характеризуются повышенной морозостойкостью благодаря добавке пластификаторов.

Наирит Л-12 содержит небольшое количество серы, поэтому полимер этого латекса имеет более высокую молекулярную массу. Полисульфидные звенья способствуют также структурированию полимера. Благодаря этому повышается прочность пленок, что позволяет вводить в наирит Л-12 на стадии латекса пластификаторы типа дибутилсебацата. Иногда для повышения прочности латексных пленок в состав латекса вводят различные поликонденсационные смолы.

Латексы других типов. В СССР кроме описанных выше выпускают и другие латексы:

винилпиридиновые, получаемые сополимеризацией винилпиридина с бутадиеном (ДМВП-10Х) и стиролом (ДСВП-15-15); наличие пиридиновых групп повышает адгезию полимера к шинному корду;

винилиденхлоридные — продукты сополимеризации винилиденхлорида с виниловыми или диеновыми мономерами; латексы ДВХБ-70 и ВХБ-70 применяют в производстве искусственной кожи;

акрилатные — продукт сополимеризации акриловых кислот с виниловыми мономерами, применяют при изготовлении уплотняющих прокладок;

карбоксилатные — продукт сополимеризации мономеров с карбоновыми кислотами; бутадиеновый латекс СКД-1 применяют для пропитки шинного корда, СКД-1М — для производства морозостойкой пенорезины, СКД-1-6 — для изготовления плащевых и дублированных тканей; бутадиен-стирольный латекс СКС-30-1ГП — для аппретирования и проклейки основы ковров и др.

18.3. ИСКУССТВЕННЫЕ ЛАТЕКСЫ

Искусственные латексы представляют собой водные коллоидные дисперсии неэмульсионных каучуков. Искусственные латексы приобрели особенно большое значение после освоения промышленного производства стереорегулярного изопренового каучука.

Изопреновый искусственный латекс по свойствам (содержанию сухого вещества, вязкости и размеру частиц) близок к натуральному; он более стабилен и чист. Искусственный латекс заменил натуральный в производстве пенорезины, резиновой нити и маканых изделий (защитных перчаток, шаров-зондов, трубок медицинского назначения и др.). Он применяется как самостоятельно, так и в смеси с бутадиен-стирольными латексами.

Советскими исследователями разработаны и внедрены в промышленность одностадийный и двухстадийный методы приготовления искусственных латексов изопренового каучука.

При одностадийном методе изопреновый каучук растворяют в алифатическом растворителе, в который вводят до 25 ч. (по массе) полярных добавок (спиртов или кетонов) для снижения вязкости получаемого раствора. Эмульгирование раствора полимера осуществляется в том же аппарате при интенсивном перемешивании в течение 6—8 ч. Наилучшие результаты получаются при использовании в качестве эмульгатора олеата калия, калиевой соли синтетических жирных кислот или их смесей. Получаемый латекс концентрируют методами сливкоотделения или упаривания.

Двухстадийный метод основан на применении растворов — полупродуктов производства твердого каучука. Схема получе-

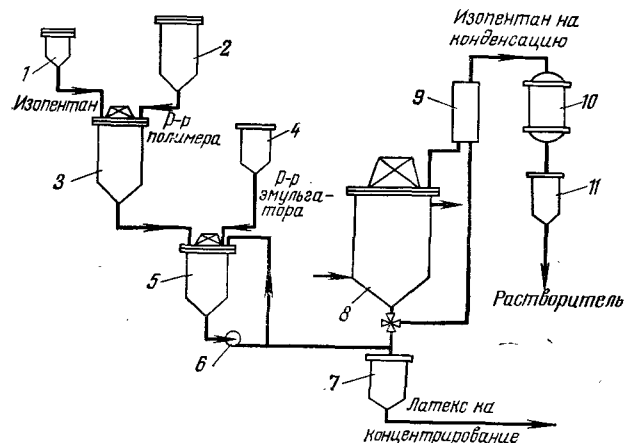


Рис. 18.2. Схема получения искусственных латексов:

1 — мерник для изопентана; 2 — мерник для раствора полимера; 3 — аппарат для разбавления раствора полимера; 4 — мерник для раствора эмульгатора; 5 — аппарат для приготовления грубой эмульсии; 6 — насос; 7 — сборник для искусственного латекса; 8 — отгонный аппарат; 9 — пеноотбойник; 10 — конденсатор; 11 — отстойник.

ния искусственного полиизопренового латекса этим методом приведена на рис. 18.2.

Сырьем служит раствор каучука СКИ-3 в углеводородном растворителе после разрушения и отмывки катализатора. Раствор каучука из емкости 2 поступает в автоклав 3. Здесь при перемешивании он разбавляется до концентрации полимера 10% растворителем, который поступает из емкости 1. В аппарат 5, снабженный мешалкой, подают из мерника 4 смесь растворов эмульгатора и полимера. После перемешивания в аппарате 5 образуется грубая эмульсия, которую с помощью насоса продавливают через гомогенизирующий вентиль обратно в аппарат 5 для получения устойчивой эмульсии. Полученную эмульсию насосом 6 передают в куб отгонного аппарата 8. Отгонку растворителя проводят по периодической схеме при атмосферном давлении и температуре до 80 °С. Из аппарата 8 пары растворителя поступают через пеноотбойник 9 в конденсатор 10, а отделившаяся жидкость сливается обратно в аппарат 8. Конденсат собирается в отстойнике 11 и после отделения воды используется для разбавления раствора полимера. Полученный после отгонки растворителя полиизопреновый латекс с сухим остатком 15% сливают в емкость 7, откуда подают на концентрирование. Аналогичными методами получают искусственные латексы силоксанового, тиокола и некоторых других неэмульсионных каучуков.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каков состав синтетических, искусственных и натуральных латексов?
2. Чем различаются синтетические, искусственные и натуральный латексы?
3. Опишите стадии технологического процесса производства синтетических латексов.
4. Дайте характеристику типов и марок синтетических латексов.
5. Каково применение различных типов синтетических латексов?
6. Какие Вы знаете методы получения искусственных латексов?
7. Где применяются искусственные латексы?

ГЛАВА 19

СИНТЕЗ МАЛОТОННАЖНЫХ КАУЧУКОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

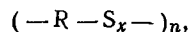
Производство синтетических каучуков — бурно развивающаяся отрасль нефтехимической промышленности. В СССР в настоящее время выпускаются синтетические каучуки практически всех известных видов. Прогресс во всех отраслях народного хозяйства, в частности в самолето- и ракетостроении, радиоэлектронике, потребовал от промышленности СК разработки и производства каучуков, пригодных для эксплуатации в боль-

шом интервале температур в контакте с различными агрессивными средами. В результате было разработано и организовано производство нескольких видов малотоннажных каучуков специального назначения: полисульфидных, называемых также тиоколами, силоксановых, фторкаучуков, хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ), полиуретановых и акриловых.

19.1. ПОЛИСУЛЬФИДНЫЕ КАУЧУКИ (ТИОКОЛЫ)

Промышленное производство полисульфидных эластомеров было впервые организовано в США в 1929 г. В настоящее время их производят в СССР, США, ГДР, ПНР, Японии и других странах в виде эластомеров, жидких каучуков и водных дисперсий. Наибольшее применение получили жидкие тиоколы, объем производства которых составляет 70—80% от общего выпуска тиоколов. В полимерной цепи тиоколов содержится от 20 до 85% атомов серы. Поскольку это предельные полимеры, они вулканизируются путем присоединения вулканизирующих агентов к концевым группам полимера.

В общем виде тиоколы описывают формулой



где R — алифатический радикал; x — число атомов серы в элементарном звене; n — число звеньев.

В зависимости от числа атомов серы в составе элементарного звена различают тетрасульфидные и дисульфидные полимеры. Физико-механические свойства полимера определяются как строением органического радикала, так и числом атомов серы в полисульфидном звене. Все тетрасульфидные полимеры, независимо от строения органического радикала, — эластичные материалы. Дисульфидные полимеры обладают эластическими свойствами, если в органическом радикале содержится четыре и более атомов углерода.

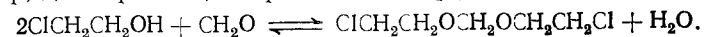
19.1.1. Типы выпускаемых тиоколов и исходное сырье для их получения

В промышленности выпускают тиоколы в виде твердых каучуков и жидких полимеров. Полисульфидные каучуки получают поликонденсацией алифатических дигалогенпроизводных с полисульфидами щелочных металлов.

В качестве галогенпроизводных применяют следующие соединения:

- 1,2-дихлорэтан $ClCH_2CH_2Cl$;
- ди(β-хлорэтил)формаль $ClCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2Cl$;
- дихлордиэтиловый эфир $ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$;
- α,γ-дихлоргидрин глицирина $ClCH_2CH(OH)CH_2Cl$;
- 1,2,3-трихлорпропан $ClCH_2CH(Cl)CH_2Cl$.

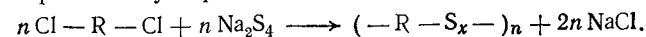
Основной мономер для получения тиоколов — ди(β-хлорэтил)формаль. Его получают взаимодействием этиленхлоргидрина и формальдегида в присутствии соединений, способных удалять образующуюся при реакции воду в виде азеотропа (например, дихлорэтана, нитрометана и др.):



Реакцию проводят при 90—95 °С и избытке этиленхлоргидрина.

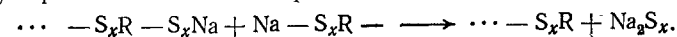
19.1.2. Получение тиоколов

Образование полисульфидного полимера происходит в результате поликонденсации на границе раздела фаз путем замещения хлора полисульфидными анионами:



На концах цепи могут чередоваться атомы хлора и полисульфидные группы. Поликонденсацию проводят при 80—90 °С в водной дисперсии в присутствии диспергаторов в аппаратах с мешалкой. В качестве диспергаторов применяют гидроксиды магния, кальция или бария, а в качестве эмульгатора — канифольное мыло или алкиларилсульфонаты. Процесс может быть периодическим или непрерывным.

Полимеры с молекулярной массой 200—500 тыс. получают в присутствии значительного избытка полисульфида натрия. При этом образуется полимер с концевыми группами $-S_xNa$, которые вступают в дальнейшие реакции, приводящие к увеличению молекулярной массы полимера:

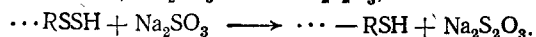
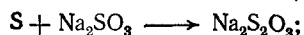
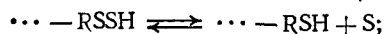
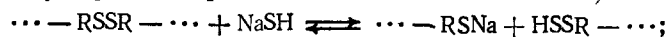


Наряду с основной реакцией поликонденсации протекают также побочные реакции. При синтезе тиоколов на основе дихлорэтана или дихлордиэтилового эфира в результате их взаимодействия с сульфидом натрия образуются низкомолекулярные дитиолы, а также циклические соединения — тиофен, тиоксан и другие, которые обладают резким неприятным запахом. Тиоколы, синтезированные на основе формаль, не имеют неприятного запаха.

По окончании процесса поликонденсации дисперсию полимера отмывают от избытка полисульфида натрия многократной промывкой водой. После промывки дисперсию подкисляют минеральной кислотой, в результате чего полимер выделяется в виде крошки. Для отделения полимера от водной фазы применяют вибросита или центрифуги. Крошку каучука отмывают от кислоты и сушат под вакуумом в колонных или полочных сушилках.

Жидкие низкомолекулярные полимеры получают в результате регулируемой химической деструкции дисульфидных связей

высокомолекулярного полимера гидросульфидом натрия в присутствии сульфита натрия:



В процессе расщепления принимают участие только S—S-связи, связь CS не затрагивается.

Реакция расщепления дисульфидных связей высокомолекулярного полимера осуществляется в водной дисперсии на границе раздела фаз. Молекулярная масса образующегося жидкого полимера зависит от количества гидросульфида натрия и соотношения NaSH и Na₂SO₃.

Выделение жидкого полимера из водной дисперсии осуществляется, как и выделение эластомеров, разрушением диспергатора (гидроксида магния) минеральными кислотами. Выделенный полимер отмывают водой от кислоты и минеральных солей. Удаление воды должно тщательно контролироваться, так как эта стадия процесса оказывает существенное влияние на свойства жидкого тиокола и его вулканизаторов. Сушку жидких каучуков осуществляют в вакууме в аппаратах пленочного типа при температуре не выше 70—80 °С.

19.1.3. Свойства и области применения тиоколов

Свойства полисульфидных каучуков зависят в значительной мере от природы применяемых галогенпроизводных и их соотношения с полисульфидом натрия.

Наличие серы в основной цепи придает вулканизатам тиоколов стойкость к действию многих агрессивных сред (масел, нефтяных топлив, кислот, щелочей), озона, света, радиации, высокую газонепроницаемость, устойчивость при длительном хранении и эксплуатации. Для ряда полимеров эти свойства сочетаются с высокой морозостойкостью.

Вулканизаты твердых тиоколов имеют сравнительно низкие физико-механические свойства. Хорошие бензо- и влагостойкость, а также газонепроницаемость позволяют использовать твердые тиоколы для изготовления шлангов и прокладок, работающих в среде растворителей и топлив. Эластичные тиоколы применяют также в качестве вулканизирующих агентов для каучуков общего назначения.

Тиоколы легко смешиваются с техническим углеродом, мелом, каолином, диоксидом титана и другими минеральными наполнителями, совмещаются с бутадиен-нитрильными, хлоропреновыми и другими каучуками, вулканизируются оксидами металлов (цинка, магния и др.) при 135—145 °С и некоторыми органическими пероксидами.

Выпускаемый в СССР тиокол марки ДА имеет удовлетворительные технологические свойства; прочность при разрыве на-

полненных техническим углеродом резин составляет 4—8 МПа при относительном удлинении 250—450%. Вулканизаты тиокола ДА имеют высокую стойкость к действию органических растворителей, озона, кислорода, хорошую газонепроницаемость.

Твердые тиоколы производят также в виде водных дисперсий с массовым содержанием сухого вещества около 50%. Водные тиоколовые дисперсии можно применять для получения антикоррозионных и изоляционных покрытий для металла, железобетона и других материалов. Дисперсии наносят на поверхность кистью или пульверизатором. После высыхания образуются пленки с хорошей бензо- и маслостойкостью, влаго- и газонепроницаемостью.

Жидкие полимеры составляют основную долю в общем объеме производства тиоколов. Основным их преимуществом по сравнению с твердыми является способность вулканизоваться при комнатной температуре с образованием эластичных газонепроницаемых покрытий, способных устойчиво работать в интервале температур от —40 до 130 °С в среде масел и растворителей, в условиях вибрации, при повышенной влажности среды.

Отверждение жидких тиоколов осуществляется окислением концевых тиольных групп до дисульфидных. Наиболее доступным окислителем является кислород воздуха. Отверждение легко протекает в присутствии щелочных активаторов, например дифенилгуанидина или солей тяжелых металлов. Широкое применение в качестве вулканизирующих агентов получили диоксиды свинца, марганца и теллура. Все неорганические окислители требуют присутствия следов влаги для иницирования процесса.

Вулканизаты жидких тиоколов имеют прочность при разрыве 3—4 МПа при относительном удлинении при разрыве 200—350%. Они характеризуются хорошей бензостойкостью: набухание в бензоле составляет 60—70%, а в смеси бензин — бензол (3:1) 5—7%.

Области применения тиоколов определяются их свойствами.

Жидкие тиоколы предназначены для изготовления масло- и бензостойких герметизирующих паст и замазок, отверждающихся при умеренных температурах (от 5 до 30 °С), а также для других технических целей.

По внешнему виду жидкие тиоколы представляют собой вязкую однородную жидкость темного цвета с зеленоватым или коричневатым оттенком.

Выпускают пять марок жидких тиоколов, различающихся содержанием серы и вязкостью:

	Вязкость при 25 °С, Па·с	Массовое содержание SH-групп, %
НВБ-2	7,5—11,0	3,0—4,0
I	15,0—30,0	2,2—3,3
Is	15,0—30,0	2,2—3,4
II	30,1—50,0	1,7—2,6
ТСД	12,1—20,0	—

Для всех марок массовое содержание примесей, нерастворимых в толуоле, не более 0,6%, массовое содержание воды не более 0,2% (для марки ТСД — 0,4%), потеря массы при нагревании при 70 °С в течение 30 мин не более 0,1%, массовое содержание железа — не более 0,015%.

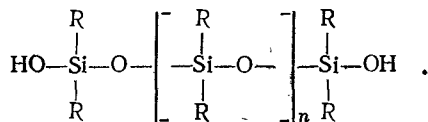
Жидкие тиоксиды нашли широкое применение при строительстве ирригационных сооружений, жилых домов, получении антикоррозионных покрытий в качестве герметиков.

19.2. СИЛОКСАНОВЫЕ КАУЧУКИ

Силоксановые каучуки относятся к классу кремнийорганических полимеров, основная цепь которых состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода.

Неорганические полимерные соединения кремния являются основой самой многотоннажной промышленной продукции — строительных материалов, стекла, керамики, фарфора и т. д. Кислородные соединения кремния входят в состав всех живых организмов и имеют важное значение для их деятельности.

В 1937 г. появилось первое сообщение К. А. Андрианова о возможности практического применения синтетических кислородсодержащих кремнийорганических полимеров — полиорганосилоксанов, которые в середине нашего столетия вторглись буквально во все отрасли народного хозяйства. Силоксановые каучуки составляют около трети всего объема выпускаемых кремнийорганических полимеров. Строение цепи силоксановых каучуков отвечает следующей структурной формуле:



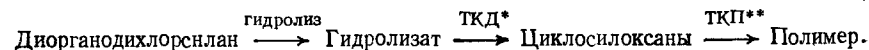
Химическая связь между атомами кремния и кислорода (Si—O), называемая «силоксановой», определяет основные свойства силоксановых полимеров. Энергия связи Si—O составляет 440—495 кДж/моль, а связи C—C в обычных карбоцепных полимерах 265 кДж/моль.

Большая подвижность силоксановой цепи и малые силы межмолекулярного взаимодействия обуславливают сохранение эластических свойств каучуков при низких температурах. Резины на основе силоксановых каучуков сохраняют эластичность до минус 90 °С.

Важной особенностью силоксановых каучуков является то, что из-за слабого межмолекулярного взаимодействия (плотность энергии когезии 226,8 Дж/см³) даже полимеры с молекулярной массой 400—700 тыс. (товарные продукты) являются, по существу, высоковязкими жидкостями (вязкость 10—12 м²/с), или «псевдокаучуками».

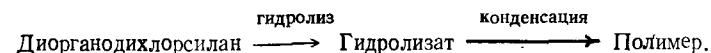
19.2.1. Получение силоксановых каучуков

Существует два метода получения силоксановых каучуков: полимеризационный и поликонденсационный. Наибольшее распространение в промышленности получил полимеризационный метод, основанный на использовании реакций перегруппировки Si—O-связей в циклосилоксанах по схеме:



Принципиальная схема получения силоксановых каучуков полимеризационным методом показана на рис. 19.1.

Полимеризационным методом получают силоксановые каучуки основных марок СКТ, СКТВ и др. В значительно меньшей степени в промышленности используют поликонденсационные методы (для получения ариленсилоксанов, блоксополимеров и др.), которые протекают по схеме:



Как видно из приведенных выше схем, гидролиз диорганодихлорсиланов R₂SiCl₂ является общей стадией обоих методов получения силоксановых каучуков.

Наиболее распространенный мономер для крупнотоннажного производства силоксановых каучуков — диметилдихлорсилан (CH₃)₂SiCl₂ (ДДС) с температурой кипения 70 °С, который получают прямым синтезом из кремния, активированного разными добавками, и метилхлорида. При этом наряду с ДДС получаются примеси с близкими температурами кипения триметилхлорсилан (57 °С), метилтрихлорсилан (66 °С). Примеси ухудшают качество получаемого каучука: метилтрихлорсилан вызывает структурирование полимера и снижает его эластичность, а триметилхлорсилан снижает молекулярную массу полимера.

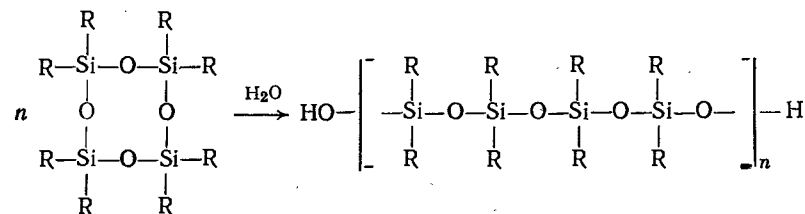
Диметилдихлорсилан, используемый для получения силоксановых каучуков поликонденсационным методом, должен содержать не менее 99,96% основного продукта (по массе). Для этого продукт прямого синтеза подвергают ректификации на высокоэффективных многотарельчатых колоннах. Ректификация связана с большими энергозатратами.

В промышленности для получения силоксановых каучуков полимеризационным методом используют циклосилоксаны с числом атомов кремния от 3 до 7. Особенно широко используют октаметилциклотетрасилоксан или его смесь с декаметилциклопентасилоксаном. Циклосилоксаны в присутствии катализаторов при повышенной температуре расщепляются с образованием ли-

* ТКД — термokatалитическая деполимеризация.

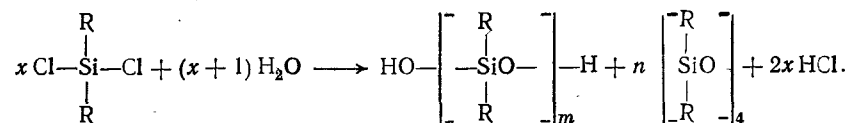
** ТКП — термokatалитическая полимеризация.

нейных продуктов:



Промышленный процесс получения силоксанового каучука полимеризацией циклосилоксанов состоит из следующих стадий: гидролиз ДДС, деполимеризация гидролизата с образованием циклосилоксанов, полимеризация циклосилоксанов и выделение каучука.

Гидролиз диорганодихлорсиланов. Гидролиз диорганодихлорсиланов протекает по схеме:



Реакция гидролиза эндотермична. В случае диметилдихлорсилана она сопровождается поглощением 30,9 кДж теплоты на 1 моль хлорсилана (240 кДж/кг). Однако при растворении 1 моль HCl в воде выделяется 116 кДж (896 кДж/кг) теплоты. Суммарный тепловой эффект реакции в случае образования концентрированной соляной кислоты положителен. Изменяя количество воды, взятое для гидролиза, можно добиться положительного, отрицательного или нулевого теплового баланса реакции.

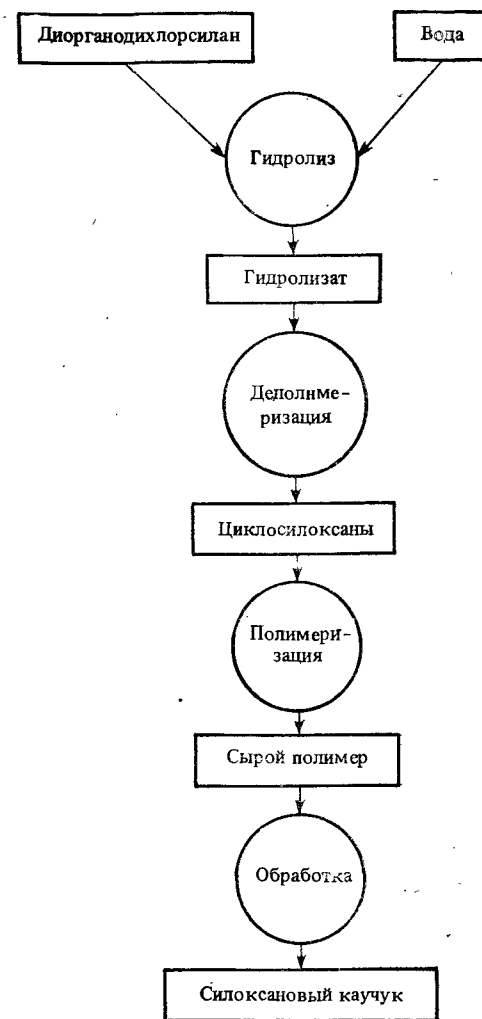
При гидролизе образуется смесь линейных и циклических соединений. Соотношение между ними в гидролизате зависит от условий гидролиза и природы заместителей у атома кремния.

Одним из основных факторов, влияющих на состав продуктов гидролиза, является pH реакционной среды. В нейтральной или щелочной среде образуются преимущественно линейные силоксандиолы. Увеличение кислотности среды (до известного предела) увеличивает выход циклосилоксанов. В случае гидролиза при недостатке воды или в концентрированной соляной кислоте образуются в основном хлоросиломеры.

Процессы с выделением газообразного HCl сложнее в аппаратурном оформлении, чем процессы с его полным поглощением, и приводят к образованию более вязких гидролизатов.

Увеличение объема заместителей у атома кремния, а также разбавление реакционной среды растворителями, в особенности кислородсодержащими (эфиры, спирты и т. п.), повышает выход циклосилоксанов. При гидролизе в спирте выход циклосилоксанов достигает 90% и более.

Рис. 19.1. Принципиальная схема синтеза силоксановых каучуков методом полимеризации.



В промышленности, однако, предпочитают гидролиз без растворителей с образованием смеси линейных и циклических соединений, которую затем термokatалитической деполимеризацией практически полностью превращают в циклосилоксаны. При этом происходит дополнительная очистка продуктов от трифункциональных примесей, остающихся в кубовом остатке. Это позволяет снизить требования к чистоте исходных диорганохлорсиланов, тщательная очистка которых связана с большими затратами.

В отечественной промышленности гидролиз диметилдихлорсилана, содержащего не более 0,1% метилтрихлорсилана, проводят при массовом соотношении хлорсилан: вода = 1:1,16 с образованием 30%-ной соляной кислоты. Процесс в непрерывном режиме ведут в контуре центробежный насос — холодильник при 15—35 °C (рис. 19.2). В насос подают ДДС и воду, из контура непрерывно отводят часть гидролизата во флорентийский сосуд, где происходит разделение продукта гидролиза ДДС и образовавшейся соляной кислоты. Продукт гидролиза из флорентийского сосуда направляют на нейтрализацию, которую проводят периодически водным раствором соды в аппаратах с мешалкой при 40—70 °C. После отделения содового раствора нейтральный гидролизат направляют на термokatалитическую деполимеризацию.

Высокая коррозионная активность среды требует применения специальных материалов для аппаратуры и трубопроводов. Насос и теплообменник изготавливают из углеродистых ма-

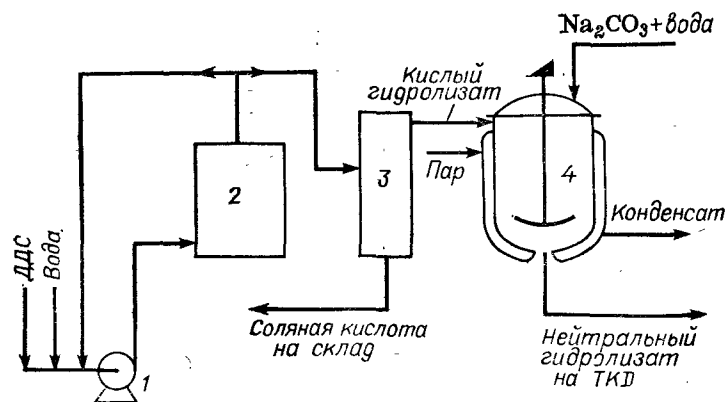
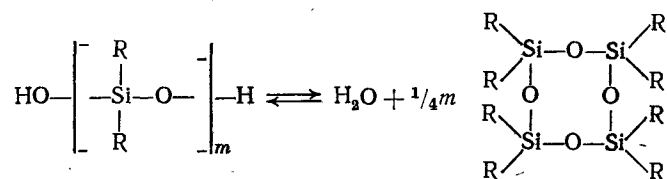


Рис. 19.2. Принципиальная схема процесса гидролиза диметилдихлорсилана (ДДС): 1 — насос; 2 — теплообменник; 3 — флорентийский сосуд; 4 — нейтрализатор.

териалов. Флорентийский сосуд и нейтрализатор представляют собой эмалированные аппараты. В зарубежной и отечественной практике применяют также защитные покрытия аппаратов и трубопроводов кислотостойкими пластмассами и резинами.

Термокаталитическая деполимеризация гидролизата. При действии на продукты гидролиза диорганодихлорсиланов каталитических количеств реагентов (кислот и щелочей), способных расщеплять силоксановые связи, происходит перегруппировка, приводящая к установлению равновесия между линейными силоксанами различной молекулярной массы и циклосилоксанами, которая описывается уравнением:



Положение равновесия процесса мало зависит от температуры и природы катализатора и определяется в основном характером радикалов у атома кремния, наличием растворителя и его концентрацией. Равновесное содержание диметилциклосилоксанов при полимеризации в массе составляет 13%, в растворе (концентрация силоксановых звеньев 3,3 моль/л) 47,7%; метилфенилсилоксанов — соответственно 30 и 97%; метил-γ-трифторпропилсилоксанов 86,5 и 100%.

Распределение находящихся в равновесии циклосилоксанов практически не зависит от присутствия и концентрации растворителя и природы органических заместителей у атома кремния. Основную часть циклических соединений составляют тетрамеры (55—60%), пентамеры (35—40%) и гексамеры (4—7%).

В промышленности равновесие процесса термокаталитической деполимеризации гидролизата сдвигают в сторону образования циклосилоксанов не путем добавления растворителя, а непрерывным удалением (отгонкой) образующихся циклических соединений при нагревании в вакууме. Метод термокаталитической деполимеризации позволяет с высоким выходом (до 98%) получать смеси низших циклосилоксанов. Имеющиеся в гидролизате трифункциональные примеси образуют при термокаталитической деполимеризации сшитый полимер и остаются в кубовой жидкости. Так, термокаталитической деполимеризацией гидролизата диметилдихлорсилана в присутствии 2% (по массе) КОН при 150—160 °С и остаточном давлении 1,33—2,66 кПа получают смесь диметилциклосилоксанов (деполимеризат), содержащую 1—2% циклотрисилоксана, 85% циклотетрасилоксана и 13—14% циклопентасилоксана, которая непосредственно используется для синтеза каучуков.

В промышленности деполимеризацию гидролизата диметилдихлорсилана в указанных выше условиях проводят в аппарате с мешалкой, снабженном рубашкой для обогрева паром (рис. 19.3).

В аппарат при включенной мешалке загружают гидролизат, 50%-ный водный раствор КОН, с помощью парорезекционного насоса создают вакуум, и подают в рубашку пар. При 150—160 °С из аппарата отбирают диметилциклосилоксаны, которые конденсируют в охлаждаемых водой теплообменниках и затем при необходимости сушат цеолитом до содержания влаги менее 0,01%. Накопившийся кубовый остаток периодически сливают и деполимеризуют над КОН в другом реакторе при 220 °С, получая дополнительное количество диметилциклосилоксанов.

Деполимеризацией продукта гидролиза метилфенилдихлорсилана над LiOH при 260—280 °С и остаточном давлении 0,133 кПа получают смесь метилфенилциклотри- и тетрасилоксанов с выходом 95%. Проведение процесса ТКД в кубе рек-

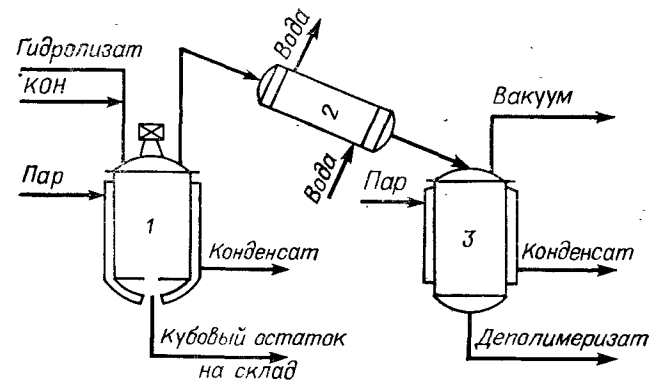


Рис. 19.3. Принципиальная схема получения деполимеризата: 1 — деполимеризатор; 2 — холодильник; 3 — приемник.

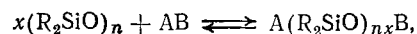
тификационной колонны позволяет с выходом выше 90% выделить смесь *цис*- и *транс*-изомеров метилфенилциклотрисилоксана.

В этом случае в кубе ректификационной колонны происходит процесс деполимеризации, в результате чего образуются летучие циклотри- и тетрасилоксаны, которые поступают в ректификационную колонну и распределяются по ней в соответствии с давлением паров. С верха колонны выделяют наиболее летучий метилфенилциклотрисилоксан. Метилфенилциклотетрасилоксан поступает обратно в куб колонны, где вновь вступает в реакцию полимеризации и деполимеризации.

Для введения в полимер модифицирующих звеньев, например винильных, можно использовать непосредственно смесь силоксанов, получаемую согидролизом диорганодихлорсилана в растворе. Так, применяя в качестве растворителя диметилсилоксановый деполимеризат, гидролизуют совместно диметилдихлорсилан и метилвинилдихлорсилан. При этом получают так называемую «винильную шихту» с молярным содержанием $24 \pm 2\%$ метилвинилсилоксановых звеньев. Шихту смешивают с деполимеризатом в отношении от 1:240 до 1:23 для синтеза каучуков СКТВ, СКТВ-1 и СКТВ-2.

Полимеризация циклосилоксанов. Полимеризацию циклосилоксанов осуществляют в присутствии каталитических количеств основных или кислотных реагентов в условиях, при которых они расщепляют только связи Si—O и не затрагивают связи Si—C или какие-либо другие связи в органических радикалах.

При полимеризации циклосилоксанов, как и при любой полимеризации с раскрытием цикла, кроме обычных стадий иницирования, роста и передачи (или обрыва) цепи примесями или регуляторами молекулярной массы может иметь место передача цепи с разрывом или деполимеризация с образованием циклических продуктов. Поэтому в общем случае полимеризация циклосилоксанов является обратимым процессом:



где АВ — агент передачи цепи, роль которого могут играть различные примеси, а также регулятор молекулярной массы или катализатор; $n=3-7$; $x=1000-2000$ (при синтезе высокомолекулярных каучуков); $x=70-300$ (при синтезе низкомолекулярных каучуков).

Независимо от природы катализатора и агента передачи цепи равновесие процесса смещается в сторону образования циклосилоксанов при наличии стерических и полярных заместителей у атома кремния или при разбавлении системы растворителем. Поэтому при равновесной полимеризации циклосилоксанов с подобными заместителями в массе выходы полимеров недостаточно высоки, а проведение равновесной полимеризации в растворе нецелесообразно при любых заместителях, если только полимер не выпадает из раствора в осадок.

При $n > 3$ тепловой эффект полимеризации циклосилоксана близок к нулю, а при $n=3$ полимеризация протекает с выделением тепла вследствие большой напряженности цикла в гексаорганоциклотрисилоксанах (для гексаметилциклотрисилоксана 10,5 кДж/моль). Циклические тримеры можно количественно превратить в полимеры, подобрав условия (катализатор и температуру), при которых силоксановые связи в цикле расщепляются, а в полимере нет, т. е. реакция полимеризации становится необратимой.

Силоксановые каучуки, полученные неравновесной полимеризацией циклотрисилоксанов в отсутствие катализаторов, устойчивы в реальных условиях эксплуатации при температурах до 250—350 °С.

Для полимеризации циклосилоксанов предложено много различных катализаторов и каталитических систем, включающих главным образом сильные кислоты и сильные основания.

Полимеризация в присутствии кислых катализаторов в настоящее время находит лишь ограниченное применение. Из большого числа катализаторов этого типа чаще всего используют каталитические системы, содержащие серную кислоту.

В промышленности для полимеризации диметилциклосилоксанов при получении СКТ применяют сульфат алюминия в виде каталитической пасты — смеси прокаленного и размолотого $Al_2(SO_4)_3$ с деполимеризатом и H_2SO_4 .

Принципиальная схема полимеризации циклосилоксанов показана на рис. 19.4 применительно к получению каучука СКТВ.

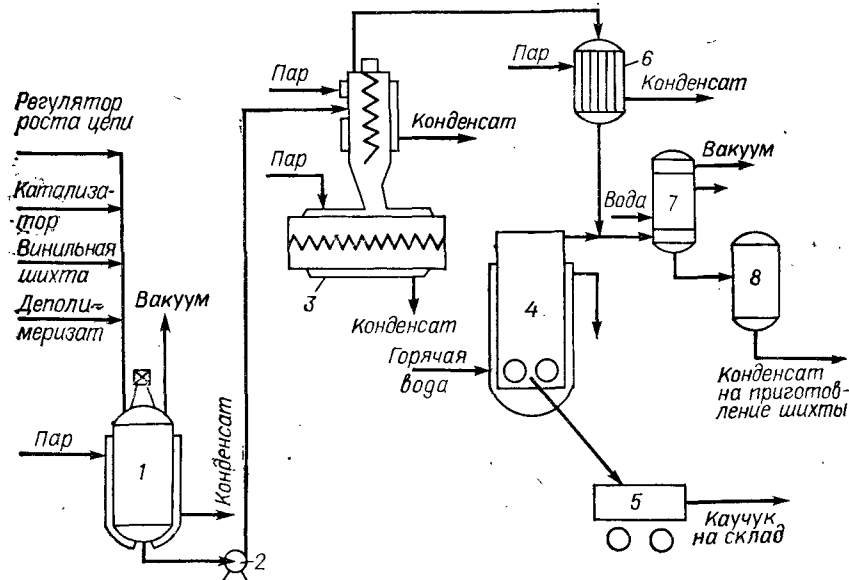


Рис. 19.4. Принципиальная схема получения метилвинилсилоксанового каучука: 1 — смеситель; 2 — насос; 3 — шнековый полимеризатор; 4 — дегазатор; 5 — тележка для каучука; 6 — холодильник; 7 — осушитель; 8 — сборник конденсата.

Полимеризацию проводят при температуре 80—100 °С в аппарате шнекового типа, состоящем из трех взаимно перпендикулярных цилиндров с рубашками. Смесь деполимеризата, катализатора, винильной шихты и регулятора роста цепи из смеси-теля 1 непрерывно подают в снабженный лопастной мешалкой нижний горизонтальный цилиндр полимеризатора 3, обогреваемый паром, в котором начинается полимеризация. Оттуда реакционная масса поступает в полый вертикальный цилиндр, где процесс развивается и вязкость массы резко возрастает. Затем полимер поступает в верхний горизонтальный цилиндр, где перемешивается лепестковыми шнеками. В первой секции верхнего горизонтального цилиндра полимеризация заканчивается, а во второй секции полимер охлаждается. Из полимеризатора каучук непрерывно выгружают в тару, где происходит его дозревание, а после дозревания подают в дегазатор 4, где его отмывают от катализатора на рифленых валках и сушат при 80—90 °С на гладких вальцах. Дегазированный каучук на тележке 5 направляют на склад. Пары незаполимеризовавшихся циклосилоксанов из полимеризатора 3 поступают в осушитель 7, а затем — в сборник конденсата 8. Конденсат направляют в смеситель 1 для повторного использования при приготовлении исходной смеси.

Трудоемкая и энергоемкая операция отмывки от сернокислотных катализаторов необходима потому, что они уже при 150 °С вызывают деструкцию и структурирование полимера.

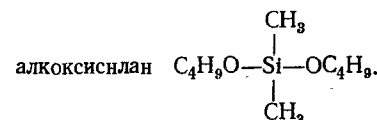
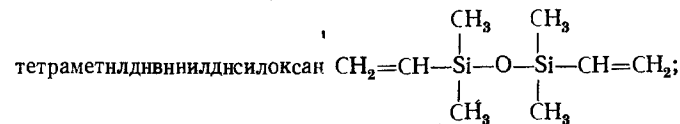
Полимеризация в присутствии оснований имеет ряд преимуществ перед полимеризацией под действием кислых катализаторов. Она позволяет за 2—4 ч (а иногда и быстрее) при очень малом массовом содержании катализатора (10⁻²—10⁻⁴%) получать полимеры с молекулярной массой до 10⁶ и более без дозревания, получать жидкие каучуки, легко регулировать молекулярную массу полимеров и заменить трудоемкую стадию отмывки нейтрализацией катализатора.

Среди большого числа катализаторов основного характера наиболее активны гидроксиды щелочных металлов и их силоксаноляты, четвертичные аммониевые или фосфониевые основания и их силоксаноляты. Для неравновесной полимеризации циклотрисилоксанов можно, кроме того, применять смеси аминов с водой и многие другие каталитические системы.

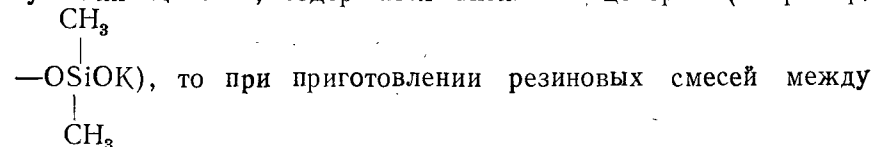
Молекулярная масса полисилоксана обратно пропорциональна концентрации катализатора, что позволяет регулировать длину полимерной цепи. Однако для этого требуется использовать значительное количество щелочи и проводить ее дополнительную нейтрализацию. Поэтому более рационально пользоваться специальными веществами, способными участвовать в реакции переноса цепи. При полимеризации они распадаются на монофункциональные звенья, которые блокируют концы молекул. При этом помимо регулирования молекулярной массы полимера появляется возможность получать на концах молекул желаемые

группы. В качестве агентов передачи цепи используют воду, спирты или следующие продукты:

гексаметилдисилоксан $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$;



Концевые группы молекул оказывают существенное влияние на поведение полимеров. Если в полимерах, полученных в присутствии щелочей, содержатся активные центры (например,



полимером и наполнителем образуются такие прочные связи, что после нескольких суток хранения смеси теряют способность перерабатываться.

Наличие в полимере даже небольших количеств катализатора вызывает при повышенных температурах его деполимеризацию с образованием легкокипящих циклосилоксанов. Поэтому катализатор после проведения процесса полимеризации должен быть тщательно дезактивирован. Описано большое число нейтрализующих или дезактивирующих добавок: галогенсиланы, органические кислоты, хлорид аммония, аэросил, амфотерные гидроксиды и др.

В промышленности методом полимеризации в присутствии основных катализаторов получают высокомолекулярные диметилметилвинилсилоксановые каучуки СКТВ и СКТВ-1. Равновесную полимеризацию циклосилоксанов проводят при 140 °С в присутствии КОН или его силоксанолята. Катализатор легко распределяется в деполимеризате. Смесь деполимеризата с «винильной шихтой», регулятором молекулярной массы и катализатором непрерывно подают через подогреватель в тарельчатый осушитель, откуда в токе сухого азота отгоняют около 5% циклосилоксанов для удаления остатков влаги из смеси. Сухая смесь поступает в вертикальную часть шнекового полимеризатора, где при 140 °С начинается полимеризация, завершающаяся в нижней горизонтальной части аппарата, откуда каучук с помощью шнека непрерывно выгружают в тару. Затем его смешивают в вакуум-смесителе с небольшим количеством аэросила для дезактивации катализатора и при 150—160 °С и остаточном давлении 1,33—2,00 кПа удаляют 10—12% циклосилоксанов,

находившихся в равновесии с полимером, улавливают их и возвращают в цикл. Горячий полимер выгружают в тару и после охлаждения очищают фильтрованием на шприц-машине.

Низкомолекулярные полимеры СКТН (жидкие каучуки) получают полимеризацией диметилциклосилоксанов в присутствии КОН и воды, с помощью которой регулируют вязкость полимера в интервале 1,5—16 Па·с при 20 °С (молекулярная масса 20—70 тыс.). Реакцию проводят при 180 °С и избыточном давлении 0,35 МПа до установления равновесия (20—30 мин). Затем из полимера удаляют циклоилоксаны нагреванием его в вакууме после предварительной дезактивации катализатора аэросилом.

Полимеризация циклоилоксанов в присутствии оснований является удобным методом синтеза силоксановых сополимеров заданной структуры. Сополимеры с неупорядоченным расположением различных звеньев (статистические) получают равновесной сополимеризацией двух или нескольких циклоилоксанов, содержащих различные радикалы у атома кремния. В промышленности такой способ применяют для синтеза каучуков СКТВ, СКТВ-1 и термо- и морозостойкого каучука СКТФВ-803 с молярным содержанием метилфенилсилоксановых звеньев 8% и метилвинилсилоксановых звеньев 3%.

19.2.2. Типы, свойства и применение сипоксановых каучуков

Наша промышленность выпускает силоксановые каучуки нескольких типов; высокомолекулярные диметилсилоксановый каучук СКТ, диметилметилвинилсилоксановые (винилсилоксановый) СКТВ и СКТВ-1, диметилдиэтилсилоксановый (этилсилоксановый) СКТЭ, метилвинилфенилсилоксановый (фенилсилоксановый) СКТФВ-803, фторсилоксановые каучуки СКТФ; низкомолекулярные СКТН и СКТН-1.

Каучук термостойкий низкомолекулярный СКТН выпускают четырех марок (А, Б, В, Г), различающихся вязкостью.

Ниже приведена условная вязкость этих марок, определенная по вискозиметру ВЗ-1, в с:

А	150—900
Б	151—240
В	241—600
Г	601—1080

По внешнему виду каучук СКТН представляет собой вязкую бесцветную мутную жидкость, содержание летучих — не более 2,0% (для марки Г—6%), термостабильность* — не более

* Термостабильность вычисляют по формуле: $x = (g_2 - g_1) \cdot 100/g$, где g — исходная навеска 1,3—1,5 г; g_2 — масса СКТН после термостатирования при 150 °С в течение 2 ч, г; g_1 — масса СКТН после термостатирования при 250 ± 2 °С в течение 2 ч, г.

2,0%, вулканизуемость — не более 5 ч, вода должна отсутствовать.

Силоксановый термостойкий каучук СКТ должен соответствовать следующим требованиям:

Внешний вид	Однородная масса без механических включений
Молекулярная масса	
I группа	420—570 тыс
II группа	571—670 тыс.
Потеря массы при 150 °С, за 3 ч, %, не более	2,5
Реакция водной вытяжки	Нейтральная

Свойства резин на основе силоксановых каучуков приведены в табл. 19.1.

Ненаполненные вулканизаты имеют очень низкую прочность при разрыве (0,2—0,5 МПа) и практически не применяются.

Резины на основе высокомолекулярных силоксановых каучуков широко используют как эластичные материалы специального назначения во многих отраслях промышленности. В электротехнической, радиоэлектронной и кабельной промышленности резины из высокомолекулярных (твердых) эластомеров применяют для изоляции проводов и кабелей, моторов и генераторов.

Таблица 19.1. Физико-механические свойства резин на основе силоксановых каучуков

Показатели	Марка каучука			
	СКТ	СКТВ-1	СКТЭ	СКТФВ-803
Молекулярная масса $M \cdot 10^{-3}$				
I группа	350—500	350—500	400—500	400—500
II группа	501—600	501—650	650	750
Прочность при разрыве, МПа, не менее	4,9	5,9	5,9	6,4
Относительное удлинение при разрыве, %	275	300	400	400
Остаточное удлинение при разрыве, %	—	10	10	10
Эластичность по отскоку, %	—	28	25	—
Твердость по ТМ-2	40—60	50—65	40—65	—
Коэффициент старения по прочности при разрыве	0,8 (72 ч при 200 °С)	0,58 (72 ч при 250 °С)	0,75 (192 ч при 200 °С)	0,59 (72 ч при 300 °С)
по коэффициенту морозостойкости	0,65 (при —55 °С)	—	1,0 (при —55 °С)	0,97 (при —55 °С)
			0,87 (при —65 °С)	0,58 (при —85 °С)
Пробивное напряжение, В/м	20—30*	20—32*	—	—

* Для наполненных аэросилом.

ров, амортизации, защиты точных приборов и т. д. Высокие диэлектрические свойства, термо- и морозостойкость, гидрофобность силиконовых резин делают особо эффективным их применение для изоляции проводов и кабелей, работающих в жестких условиях.

Силоксановые резины, наполненные техническим углеродом печного типа, являются электропроводящими термостойкими материалами и могут использоваться как беспроволочные электронагреватели.

Широкое применение нашли резины из твердых каучуков в резинотехнической, фармацевтической, медицинской и пищевой отраслях промышленности для изготовления тепло- и морозостойких изделий.

Резины на основе жидких каучуков типа СКТН применяют для изготовления заливочных, обволакивающих, герметизирующих и губчатых материалов, стойких при температурах от -60 до 300°C .

На основе силиконовых каучуков промышленность СК выпускает в большом ассортименте одно- и двухкомпонентные герметики, компаунды и самослипающиеся электроизоляционные ленты.

19.3. УРЕТАНОВЫЕ КАУЧУКИ

Уретановые каучуки (СКУ) содержат в основной цепи значительное число групп NHCOO . Они характеризуются высокими напряжениями при 100%-ном удлинении, сопротивлением раздиру, стойкостью к набуханию в разных средах, стойкостью к действию окислителей и радиации. Износостойкость СКУ лучше, чем у всех известных полимеров. Они обладают хорошей эластичностью при широком диапазоне твердости. В связи с этим СКУ применяют в машиностроении, автомобилестроении, авиационной, нефтяной, угольной и других отраслях промышленности.

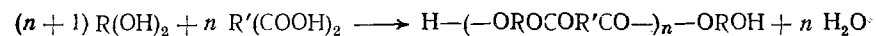
19.3.1. Типы выпускаемых уретановых каучуков и исходное сырье для их получения

В промышленности выпускается свыше 150 марок СКУ, различающихся химическим составом, способами синтеза и переработки. В изделия, а также назначением. В технической литературе принята классификация СКУ по методам их переработки в изделия: литые (вулколаны), вальцуемые и термоэластопласты*.

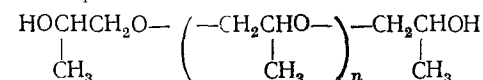
* Термоэластопласты — сравнительно новый класс полимерных материалов, которые в условиях эксплуатации способны подобно эластомерам к большим обратимым деформациям, а при повышенных температурах, в частности при переработке в изделия, текут подобно термопластам.

Получают уретановые каучуки по реакции взаимодействия олигомеров, содержащие гидроксильные группы, с диизоцианатами в присутствии агентов удлинения и поперечного сшивания макромолекул — низкомолекулярных многоатомных спиртов и диаминов.

В качестве исходных олигомеров получили распространение простые и сложные олигоэфиры с молекулярной массой 1000—3000. Их получают путем равновесной поликонденсации в расплаве адипиновой кислоты с этилен-, диэтилен-, 1,2-пропилен-, 1,4-бутилен- и 1,6-гексаметиленгликолями без катализатора с небольшим избытком гликоля:



Из простых олигоэфиров для синтеза уретановых каучуков применяют олигоокситетраметилен- и олигооксипропилендиолы. Олигоокситетраметилендиолы формулы $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_4]_n\text{OH}$ получают полимеризацией тетрагидрофурана в присутствии катализаторов типа кислот Льюиса и др. Промышленный способ синтеза олигооксипропилендиолов

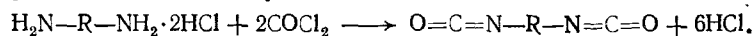


основан на полимеризации пропиленоксида с применением в качестве катализаторов оснований, а инициаторов — различных гликолей, например 1,2-пропиленгликоля. Уретановые каучуки на основе олигооксипропилендиола характеризуются ухудшенными свойствами по сравнению с другими уретановыми каучуками из-за наличия боковых метильных групп. Однако их преимуществом является низкая стоимость и доступность. Поэтому они перспективны как исходное сырье при синтезе литевых уретановых каучуков, предназначенных для массового применения.

Таблица 19.2. Характеристика промышленных диизоцианатов

Показатели	2,4-Толуилендиизоцианат с содержанием 2,4-изомера, %			1,5-Нафтил- лендиизо- цианат	4,4-Дифе- нилмети- лендиизо- цианат
	не менее 97,5	80±2	65±20		
Молекулярная масса	174	174	174	210	250
Содержание, %					
активного вещества	99,5	99,5	99,5	99,0	99,5
гидролизующего хлора,					
не более	0,01	0,01	0,01	0,01	0,008
общего хлора	0,2	0,2	0,2	0,1	0,01
Плотность, кг/м³	1220	1220	1220	1420	1190
Температура, °C					
плавления	—	—	—	127,0	—
кипения при 1,3 кПа	120±1	120±1	120±1	—	—

Вторым компонентом для синтеза уретановых каучуков являются диизоцианаты (табл. 19.2). Практическое применение нашли ароматические изоцианаты: толуилендиизоцианат, 1,5-нафтилендиизоцианат и 1,4-дифенилметиленидиизоцианат. Промышленный способ получения изоцианатов основан на фосгенировании соответствующих диаминов по схеме:



В диизоцианатах могут быть примеси, к которым чувствительна реакция синтеза уретанов. Поэтому содержание примесей строго регламентировано (см. табл. 19.2).

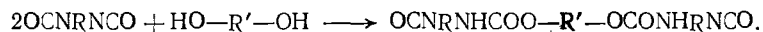
19.3.2. Получение уретановых каучуков

Реакция получения любых полиуретанов может быть выражена уравнением



В качестве катализаторов наибольшее применение получили органические производные олова и третичные амины, но могут быть использованы и другие соединения кислого или основного характера. Дибутилдилаурат олова обладает избирательной способностью, ускоряет реакцию изоцианата со спиртами и не promotes побочных реакций.

Синтез уретановых каучуков осуществляется одно- или двухстадийным способом. Наибольшее применение получил двухстадийный способ. Он основан на образовании преполимера со средней молекулярной массой 3000—5000:



При использовании во второй стадии низкомолекулярных диолов удлинение цепи происходит за счет образования дополнительных уретановых связей.

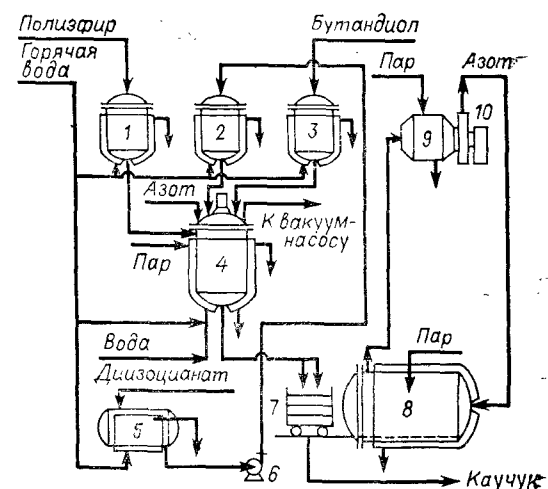
Принципиальная схема получения уретановых каучуков двухстадийным способом приведена на рис. 19.5. Процесс включает четыре операции (не считая подготовки сырья): сушку олигоэфира; получение преполимера (форполимера); удлинение цепи и отверждение полимера.

Олигоэфир из цистерны перекачивают сухим азотом в мерник 1. Если применяемый олигоэфир кристаллизуется при температуре выше комнатной, мерник 1 через рубашку и все трубопроводы для олигоэфира обогревают горячей водой. Диизоцианат из емкости 5 закачивают в мерник 2 насосом 6, бутандиол, используемый в качестве удлинителя цепи, — в мерник 3. Мерники 2 и 3, а также линии для изоцианата и бутандиола обогревают горячей водой.

Сушку олигоэфира осуществляют в реакторе 4, в рубашку которого имеется возможность подавать пар, горячую или холодную воду. В подогретый реактор 4 из мерника 1 загружают

Рис. 19.5. Принципиальная схема получения уретановых каучуков:

1, 2, 3 — мерники; 4 — реактор; 5 — емкость для диизоцианата; 6 — насос; 7 — тележки для каучука; 8 — термостат; 9 — калорифер; 10 — вентилятор.



олигоэфир и при необходимости катализатор (третичные амины, оловоорганические и другие соединения). Сушку проводят при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ и остаточном давлении не более 1,33 кПа при перемешивании жидкости до остаточного содержания влаги в олигомере $\sim 0,05\%$. После сушки олигоэфир охлаждают, и в реактор подают из мерника 2 диизоцианат и сухой азот. Преполимер получают при $70-75^\circ\text{C}$, в связи с выделением теплоты реактор непрерывно охлаждают. По окончании процесса получения преполимера в реактор 4 заливают требуемое по расчету количество бутандиола, и полученную смесь вакуумируют при 75°C около 15 мин. Вязкость полимера за это время возрастает до 80 Па·с, а за следующие 30 мин — до 160 Па·с. Полученную массу сливают из реактора 4 в специальные контейнеры, которые помещают в термостат 8, где происходит отверждение полимера при 80°C за 12—15 мин в среде сухого азота, циркулирующего в системе: термостат 8 — калорифер 9 — вентилятор 10. Полученный твердый полиуретан (или изделия из литьевого полиуретана) выгружают из термостата 8 и направляют на склад.

Схемы процессов получения литьевых СКУ в одну или две стадии приведены на рис. 19.6. Высушенные олигоэфиры добавляют к диизоцианату при сильном перемешивании, но так, чтобы температура реакции в отсутствие катализатора не превышала $90-100^\circ\text{C}$ во избежание побочных реакций. При этом получают преполимеры с концевыми изоцианатными группами. (Преполимеры из простых олигоэфиров в герметичной упаковке могут сохраняться до одного года.) Затем преполимер смешивают с удлинителем цепи в самоочищающихся смесительных головках с частотой вращения до $30\,000\text{ мин}^{-1}$ в течение 5—15 с. После смешения реакцию массу выливают в нагретые формы, помещенные на обогреваемые столы. Продолжительность пребывания массы в формах 10—60 мин при $100-140^\circ\text{C}$. Для получения продукции оптимального качества извлеченные из формы изделия термостатируют при $100-120^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов.

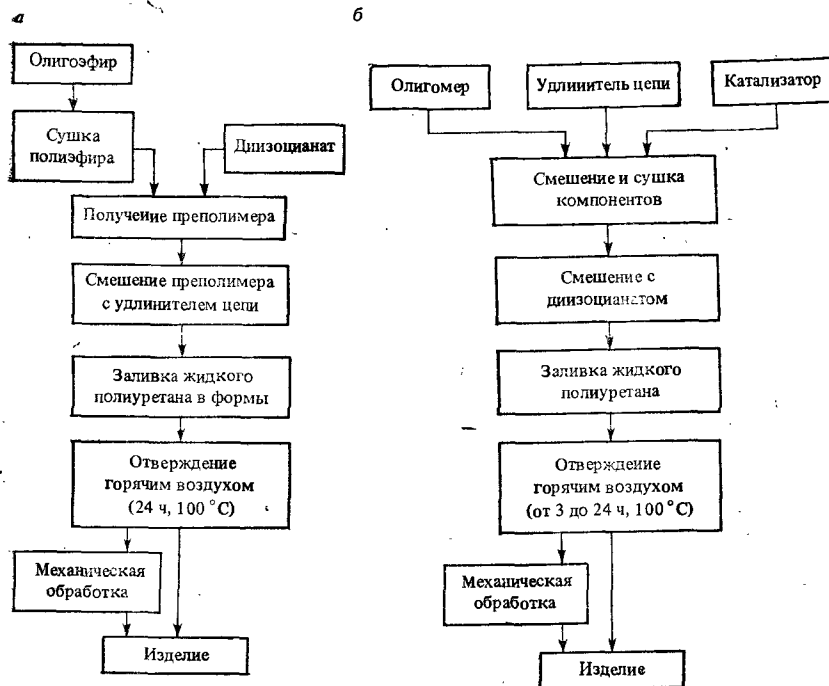


Рис. 19.6. Схема получения изделий из вулканизата двухстадийным (а) и одностадийным (б) способом.

Недостаток двухстадийного способа — использование высоковязких преполимеров, в связи с чем из реакционной массы трудно удаляются пузырьки воздуха, которые могут служить причиной дефектов в готовых изделиях (раковины, трещины и др.).

При одностадийном способе сушке подвергается смесь олигомера, катализатора и удлинителя цепи, а диизоцианат добавляют к уже высушенной смеси.

Производство вальцуемых СКУ осуществляется также одно- или двухстадийным способом из тех же мономеров. Из них получают преполимеры с концевыми гидроксильными группами, а удлинение цепи достигается путем добавления гликолей и диизоцианата при отношении $\text{NCO} : \text{OH} < 1$. Молекулярная масса этих полиуретанов $(2-3) \cdot 10^4$. Они вполне стабильны при хранении, так как не содержат свободного диизоцианата.

Вальцуемые каучуки выпускают в виде листов и перерабатывают в изделия прессованием. СКУ вулканизуют диизоцианатами (димером толуилendiоцианата) или органическими пероксидами (пероксид дикумила или др.).

Типичные уретановые термоэластопласты получают из бутиленадипината, дифенилметилendiоцианата и 1,4-бутиленгликоля. Могут быть также использованы простые олигоэфиры и другие гликоли.

Термоэластопласты, предназначенные для конструкционных целей, перерабатывают в изделия на пластоавтоматах шнекового типа, литьем под давлением при $180-215^\circ\text{C}$. Полимеры линейной структуры можно перерабатывать также шприцеванием и каландрованием.

19.3.3. Свойства и области применения уретановых каучуков

Физико-механические свойства СКУ основных типов приведены в табл. 19.3.

В наибольшем объеме потребляются литьевые каучуки. Из них делают массивные шины для внутривозовского и монорельсового транспорта, подушки гусениц тракторов, валы для машин и другую продукцию. Изделия небольших размеров и массы, бесшумные шестерни и ремни делают на автоматизированном оборудовании методом свободного литья по непрерывной схеме.

Вальцуемые СКУ используют в резинотехнической промышленности для получения на имеющемся оборудовании разных изделий: тонкостенных гибких шлангов, деталей для автомобильной промышленности и горной техники, ведущих роликов для звукозаписывающих устройств.

19.4. ФТОРКАУЧУКИ

В связи с развитием техники для ряда отраслей народного хозяйства требуются полимеры, сочетающие термо- и морозостойкость с небольшим набуханием в топливах, маслах и гидравлических жидкостях.

Одним из путей получения полимеров с указанными свойствами является сополимеризация различных фторолефинов. Мо-

Таблица 19.3. Физико-механические свойства вулканизатов СКУ

Показатели		Литьевые		Вальцуемые		Термоэластопласты
		На основе олигоэфиров				
		сложных	простых	сложных	простых	сложных
Напряжение при удлинении, МПа	100 %-ном	4—30	8—30	2—22	3—20	9—30
Прочность, при МПа	разрыве,	30—60	30—50	20—38	20—35	30—50
Относительное при разрыве, %	удлинение	400—650	300—600	300—650	350—550	400—500
Сопротивление кН/м	раздиру,	30—130*	90—130*	30—90	45—60	70—130
Эластичность по отскоку, %		30—50	35—55	25—40	35—45	30—45
Сопротивление истиранию, мм ³		40—100**	—	50—75	50—80	20—40**

* По Грейву. **По Шопперу.

* По Грейвзу. ** По Шопперу.

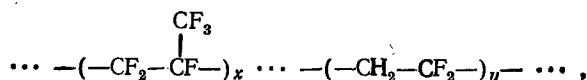
лекулярная цепь таких полимеров состоит из фторуглеродных звеньев, чередующихся с метиленовыми группами, которые нарушают упорядоченность структуры и за счет этого уменьшают кристаллизацию полимера. Энергия связи C—F составляет 520 кДж/моль. Прочность и полярность фторуглеродных связей придают эластомерам тепло-, бензо- и маслостойкость, а наличие фтора — химическую инертность и негорючесть.

19.4.1. Типы выпускаемых фторкаучуков и исходное сырье для их получения

Зарубежная и отечественная промышленность производят в основном фторкаучуки двух видов: сополимер гексафторпропилена ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$) с винилиденфторидом ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) под торговым названием вайтон (США) и СКФ-26 (СССР) и сополимер трифторхлорэтилена ($\text{ClCF}=\text{CF}_2$) с винилиденфторидом под названием кель-Ф (США) и СКФ-32 (СССР).

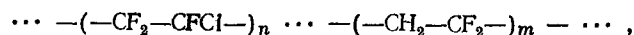
Молекулы фторкаучуков имеют линейную структуру и не содержат двойных связей:

СКФ-26



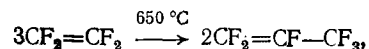
где x и y — число звеньев гексафторпропилена и винилиденфторида.

СКФ-32

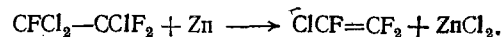


где n и m — число звеньев трифторхлорэтилена и винилиденфторида.

Гексафторпропилен получают пиролизом тетрафторэтилена



трифторхлорэтилен — реакцией 1,2,2-трифторхлорэтана с цинком:



Винилиденфторид получают дегидрохлорированием 1,2-дихлор-1,1-дифторэтана цинковой пылью:



19.4.2. Свойства и области применения фторкаучуков

Отечественные фторкаучуки СКФ-26 и СКФ-32 обладают термостойкостью при температурах до 250°C в сочетании с бензо- и маслостойкостью и стойкостью к некоторым агрессивным средам, но их морозостойкость неудовлетворительна: при охлаждении до -20°C они теряют свои эластические свойства. Температура хрупкости, в зависимости от состава и толщины резин, находится в пределах от -35 до -55°C .

Таблица 19.4. Нормативные требования к отечественным фторкаучукам

Показатели	СКФ-26		СКФ-32	
	1-й сорт	2-й сорт	1-й сорт	2-й сорт
Внешний вид	Крошка белого цвета с отдельными полупрозрачными частицами без механических включений			
Массовое содержание влаги, %, не более	0,2	0,4	0,2	0,4
Потеря массы при 300°C за 3 ч, %, не более	0,20	0,30	0,15	0,30
Усадка, %	16—25	16—25	16—25	16—32
Вязкость по Мунн, усл. ед.	115—140	110—145	105—130	105—145
Массовое содержание железа, %, не более	0,0005	0,0007	0,0005	0,0007
Условная прочность при разрыве вулканизата, МПа, не менее	13,2	13,2	19,6	19,6
Относительное удлинение при разрыве вулканизата, %, не менее	100	100	120	110
Относительная остаточная деформация при разрыве вулканизата, %, не более	8	8	8	10

Резины на основе СКФ-26 можно использовать в интервале температур от -20 до 250°C , резины на основе СКФ-32 — от -20 до 200°C .

Продолжительность эксплуатации резин на основе СКФ-26 — более 2000 ч при 250°C и до 200 ч при 300°C , резины на основе СКФ-32 могут работать долгое время при 200°C и до 100 ч при 250°C .

По огнестойкости, термостойкости и самозатухающим свойствам резины на основе фторкаучуков превосходят все остальные типы синтетических каучуков.

Резины на основе СКФ-26 и СКФ-32 по свойствам практически не отличаются от резин на основе вайтона и кель-Ф.

Каучуки СКФ-26 и СКФ-32 используют для резинотехнических, кабельных и других изделий, работающих в среде воздуха, окислителей и других агрессивных сред, масел, бензина и растворителей, за исключением сложных эфиров и кетонов, а также для изготовления специальных составов. Основными потребителями этих каучуков являются авиационная промышленность и автотранспорт.

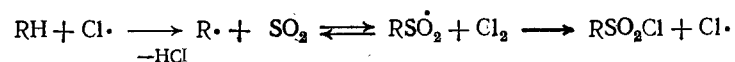
Требования к качеству СКФ-26 и СКФ-32 приведены в табл. 19.4.

19.5. ХЛОРСУЛЬФИРОВАННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН

Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) впервые начали выпускать в США в 1952 г. под названием хайпалон. Наиболее важные технические свойства ХСПЭ — высокая стойкость к атмосферным воздействиям, озону, химическим реагентам и тепловому старению.

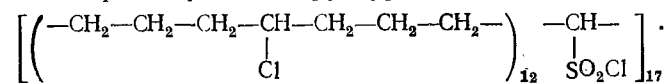
ХСПЭ получают обработкой раствора полиэтилена в тетра-хлориде углерода или другом растворителе газообразной смесью хлора и диоксида серы или сульфурилхлоридом. Для инициирования этой реакции используют фотохимический метод или добавку пероксидов.

Механизм сульфохлорирования подобен механизму хлорирования углеводородов:



Реакция ускоряется в присутствии пиридина.

При взаимодействии полиэтилена со смесью хлора и диоксида серы в молекулярных цепях в результате реакции замещения появляются атомы хлора и сульфонилхлоридные группы и образуется полимер следующей структуры:



Замещение атомов водорода атомами хлора увеличивает расстояние между цепями и уменьшает силы межмолекулярного сцепления, в результате чего кристаллический полиэтилен превращается в вязкую эластичную массу. Хлорсульфоновые группы являются реакционноспособными центрами, по которым в процессе вулканизации происходит сшивание цепей.

Обычно в товарном ХСПЭ содержится 26—29% хлора и 1,3—1,7% серы. Повышение содержания хлора увеличивает стойкость эластомера к маслам и растворителям, однако при этом ухудшается его обрабатываемость, снижается морозостойкость и увеличивается остаточная деформация вулканизатов.

ХСПЭ характеризуется высокой стабильностью при хранении. Он легко растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, хуже — в кетонах, циклических эфирах, кислотах, алифатических углеводородах, спиртах. Основным показателем качества полимера, обуславливающим стандартность его свойств, является растворимость в тетрахлориде углерода. Полимер с растворимостью ниже 95—98% характеризуется малой текучестью, плохими технологическими свойствами при обработке на вальцах и плохой растекаемостью в вулканизационных формах.

Вулканизирующая система для ХСПЭ состоит из органической кислоты (канифоль, стеариновая кислота), оксида металла (свинца, магния) и органических ускорителей (каптакс, тиурам и др.).

Резиновые смеси на основе ХСПЭ изготавливают на обычном оборудовании заводов резиновой промышленности. Резины на основе ХСПЭ характеризуются высокой прочностью, хорошей огнестойкостью, теплостойкостью и стойкостью к действию химических реагентов — гипохлорита, хромовой, серной и азотной

кислот, пероксида водорода и др. По маслостойкости они близки к резинам на основе хлоропреновых каучуков.

Наиболее существенными достоинствами вулканизатов ХСПЭ являются их высокая прочность при разрыве (20 МПа и более) при обычных температурах без применения армирующих наполнителей и высокая стойкость к окислению.

Ввиду высокой стоимости применение каучука целесообразно в тех случаях, когда требуется небольшое количество полимера для изготовления высококачественных изделий.

Наибольшее применение находят резины из ХСПЭ для изготовления изделий автомобильной промышленности и изоляции кабелей и проводов.

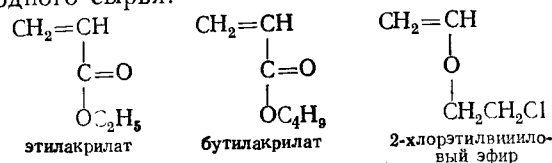
Покрывают на основе ХСПЭ применяют для разного рода шлангов, особенно кислотоупорных. Такие шланги имеют хорошие эксплуатационные свойства при работе с концентрированной серной кислотой, растворами гипохлорита, фтористоводородной кислотой и другими агрессивными химическими реагентами. Резины из ХСПЭ применяют для изготовления топливных емкостей, обкладки валков бумагоделательных машин.

Резиновые смеси на основе ХСПЭ можно использовать для защиты емкостей и оборудования химических заводов от коррозии.

19.6. АКРИЛАТНЫЕ КАУЧУКИ

Резины на основе акрилатных каучуков по тепло- и маслостойкости лучше, чем резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков, и значительно дешевле резин на основе фторкаучуков.

Акрилатные каучуки получают эмульсионной сополимеризацией эфиров акриловой кислоты (этил- или бутилакрилата) с виниловыми мономерами, такими, как акрилонитрил или 2-хлорэтилвиниловый эфир. Ниже приведены структурные формулы исходного сырья:



Резиновые изделия из акрилатных каучуков могут длительно работать при 150 °С и кратковременно при 200 °С. Они стойки к действию смазок, масел, озона и солнечного света.

Для эмульсионной полимеризации применяют: алкилсульфонаты щелочных металлов (эмульгатор), персульфат калия или окислительно-восстановительную систему железо-трилон-ронгалит (инициатор). Полимеризацию и выделение полимера проводят, как при получении эмульсионных каучуков. Степень конверсии мономеров доводят до 95—97%, так как свойства каучуков не зависят от степени конверсии.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

ГЛАВА 20

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ (АСУ ТП) В ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

20.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОБ АСУ ТП

Автоматизированная система управления технологическим процессом представляет собой систему управления, которая обеспечивает автоматизированный сбор и обработку информации, необходимой для оптимизации управления технологическим объектом в соответствии с принятым критерием.

Критерием управления обычно является технико-экономический показатель (например, себестоимость выходного продукта при заданном его качестве, производительность технологического объекта управления и т. п.) или технический показатель (например, параметры процесса, характеристики выходного продукта).

Под оптимизацией управления технологическим объектом следует понимать наилучшее из возможных вариантов управления технологическим объектом, в результате которого достигается цель при оптимальных затратах. Такое определение АСУ ТП подчеркивает наличие в ее составе современных автоматических средств сбора и обработки информации, в первую очередь средств вычислительной техники.

АСУ ТП, созданные для объектов основного и вспомогательного производства, представляют собой низовой (нижний) уровень автоматизированных систем управления на предприятии.

АСУ ТП могут использоваться для управления отдельными производствами, включающими взаимосвязанные объекты управления.

Организация взаимодействия АСУ ТП с системами управления высших уровней определяется наличием на промышленном предприятии автоматизированной системы управления предприятием — АСУП, а также автоматизированных систем организационно-технологического управления — АСУ ОТ.

20.2. ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ НАЗНАЧЕНИЕ АСУ ТП

Создавая на каком-либо предприятии АСУ ТП, следует определить конкретные цели ее функционирования, а также назначение в общей структуре управления предприятием. Такими целями могут быть:

Акрилатные каучуки легко пластицируются и перерабатываются на оборудовании резиновых заводов шприцеванием, литьем под давлением и каландрованием. Ввиду отсутствия в них непредельных звеньев в качестве вулканизирующих агентов используют полиэтиленполиамин в сочетании с серой или ускорителями (каптаксом и др.).

Основные физико-механические свойства вулканизатов на основе акрилатного каучука приведены ниже:

	Ненаполненная смесь	Наполненная смесь*
Прочность при разрыве, МПа		
при 23 °С	3,6—4,1	8,8—10,8
при 100 °С	1,0—1,2	3,4—3,9
Относительное удлинение при разрыве, %		
при 23 °С	280—350	260—350
при 100 °С	180—200	—
Остаточное удлинение при разрыве, %	4—6	10—16
Эластичность по отскоку, %		
при 23 °С	5—7	5—9
при 100 °С	37—40	40—45
Твердость по ТМ-2	40—44	56—65
Сопротивление раздиру, кН/м	6,9—7,8	24,5—34,3
Температура хрупкости, °С	—35	—24
После набухания при 150 °С в течение 10 сут в трансформаторном масле		
прочность при разрыве, МПа	—	4,0
относительное удлинение при разрыве, %	—	170
остаточное удлинение при разрыве, %	—	2
степень набухания, %	—	29

* Наполнитель — 50 ч. технического углерода ПМ-70.

Недостатки акрилатных каучуков — неудовлетворительные технологические свойства (пластифицированные каучуки прилипают к оборудованию), низкие эластичность и морозостойкость, большое набухание в горячей воде и водяном паре.

Резины на основе акрилатных каучуков используют в основном в автомобильной промышленности для разных прокладок, трубок, уплотнительных колец и других изделий, работающих при температуре до 170 °С на воздухе, при 150—200 °С в маслах и при температурах около 200 °С в замкнутых системах. Кроме того, эти резины могут применяться для защиты емкостей для бензина, резиновых валов и роликов, а также для теплоустойчивых резиновых технических изделий.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Виды, получение и области применения тиоколов.
2. Силоксановые каучуки, их получение и области применения.
3. Фторкаучуки, их получение и области применения.
4. Получение и применение хлорсульфированного полиэтилена.
5. Виды, получение и применение уретановых каучуков.
6. Получение и области применения акрилатных каучуков.
7. Сырье для получения полисульфидных каучуков.
8. Сырье для получения силоксановых эластомеров.
9. Сырье для получения фторкаучуков и его получение.
10. Сырье для получения уретановых каучуков.

экономия сырья, топлива, материалов и других производственных ресурсов;
обеспечение безопасности функционирования объекта;
повышение качества выходного продукта или обеспечение заданных значений параметров выходных продуктов;
повышение производительности труда;
сокращение численности работающих.

Функции АСУ ТП подразделяются на управляющие, информационные и вспомогательные.

К управляющим функциям АСУ ТП относятся: регулирование отдельных технологических параметров; оптимальное управление технологическими режимами или отдельными стадиями процесса.

Информационные функции АСУ ТП заключаются в сборе, обработке и представлении информации о состоянии автоматизированного технологического комплекса оперативному персоналу или передача этой информации для дальнейшей обработки. К информационным функциям АСУ ТП относятся: централизованный контроль и измерение технологических параметров; косвенное измерение (вычисление) параметров процесса; формирование и выдача данных оперативному персоналу АСУ ТП; подготовка и передача информации в смежные системы управления; обобщенная оценка и прогноз состояния автоматизированного технологического комплекса.

Вспомогательные функции АСУ ТП сводятся к обеспечению функционирования технических средств системы, контроля за их состоянием, хранением информации и т. п.

В зависимости от степени участия людей в выполнении функций системы различают два режима управления: автоматизированный и автоматический..

Автоматизированный режим реализации управляющих функций характеризуется участием человека в выработке и принятии решений и их реализации. При этом возможны следующие варианты:

ручной режим, при котором комплекс технических средств представляет оперативному персоналу контрольно-измерительную информацию о состоянии объекта, а выбор и осуществление управляющих воздействий производит оператор;

режим «советчика», при котором комплекс технических средств вырабатывает рекомендации по управлению, а решение об их использовании принимается и реализуется оперативным персоналом;

диалоговый режим, при котором оперативный персонал имеет возможность корректировать постановку и условия задачи, решаемой комплексом технических средств системы, при выработке рекомендаций по управлению объектом.

Автоматический режим реализации управляющих функций предусматривает автоматическую выработку и реализацию управляющих воздействий. При этом различаются:

режим косвенного управления, когда средства вычислительной техники автоматически изменяют уставки и параметры настройки локальных систем автоматического управления (регулирования);

режим прямого (непосредственного) цифрового или аналого-цифрового управления, когда управляющее вычислительное устройство формирует воздействие.

20.3. СОСТАВ АСУ ТП

Для выполнения функций АСУ ТП необходимо взаимодействие всех ее составных частей: технического обеспечения; программного обеспечения; информационного обеспечения; организационного обеспечения; оперативного персонала.

Техническое обеспечение АСУ ТП представляет собой совокупность технических средств, достаточную для функционирования АСУ ТП и реализации системой всех ее функций.

В состав комплекса технических средств (КТС АСУ ТП) входят вычислительные и управляющие устройства; средства получения (датчики), преобразования, хранения, отображения и регистрации информации (сигналов); устройства передачи сигналов; исполнительные устройства.

Программное обеспечение АСУ ТП представляет собой совокупность программ, необходимых для реализации функций АСУ ТП, заданного функционирования комплекса технических средств АСУ ТП и предполагаемого развития системы.

Информационное обеспечение АСУ ТП включает: информацию, характеризующую состояние автоматизированного технологического комплекса;

системы классификации и кодирования технологической и технико-экономической информации;

массивы данных и документов, необходимых для выполнения всех функций АСУ ТП, в том числе нормативно-справочную информацию.

Организационное обеспечение АСУ ТП представляет собой совокупность описаний функциональной, технической и организационной структур для оперативного персонала АСУ ТП.

В состав оперативного персонала АСУ ТП входят: технологи-операторы, осуществляющие контроль за работой и управление объектом с использованием информации и рекомендаций по рациональному управлению;

эксплуатационный персонал АСУ ТП, обеспечивающий правильность функционирования комплекса технических средств АСУ ТП.

Создание АСУ ТП допускается осуществлять по подсистемам. Подсистема АСУ ТП — это часть системы, выделенная по функциональному или структурному признаку.

Функциональный признак позволяет делить систему, например, на управляющую и информационную подсистемы.

Структурный признак позволяет делить АСУ ТП на подсистемы, обеспечивающие управление частью объекта.

АСУ ТП должна удовлетворять следующим требованиям:

обладать требуемым уровнем надежности;

обеспечивать возможность взаимосвязанного функционирования с системами управления смежных уровней и другими АСУ ТП;

отвечать эргономическим требованиям (размещение технических средств, способы и формы представления информации оператору и т. д.);

обладать требуемыми метрологическими характеристиками измерительных каналов;

допускать возможность модернизации и развития;

обеспечивать заданный срок службы (гарантийный срок службы АСУ ТП должен составлять не менее 12 мес со дня приемки системы в промышленную эксплуатацию) и окупаемость затрат на ее создание в течение не более чем 2—2,5 года.

20.4. РАБОТА ИНФОРМАЦИОННО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЦЕНТРА

Для решения функциональных задач АСУ ТП в системе постоянно находится в обращении необходимая информация: входная и выходная.

Входная информация предназначена для оперативного контроля за ходом технологического процесса, расчета теплотехнических показателей (ТЭП).

Вся входная информация обрабатывается на ЭВМ или персоналом производства.

К входным потокам информации относятся:

значения параметров технологического процесса (давление, температура, расход реагента, уровень, показатели качества);

значения параметров, необходимых для расчета ТЭП (количества тепла, воды, пара, электроэнергии);

значения лабораторных анализов;

данные бухгалтерского учета;

кадровые данные (время прихода на работу и ухода с работы, посещаемость, прогулы, отпуска и т. п.).

Значения перечисленных параметров вводят в ЭВМ автоматически от соответствующих датчиков через измерительные преобразователи. Значения лабораторных анализов и различные коэффициенты вводят в ЭВМ через устройства ручного ввода.

Результаты решений функциональных задач АСУ ТП отражены в виде выходной информации. Выходная информация направляется в те устройства или службы, которые по ней принимают решения или выполняют необходимые операции.

Устройствами могут быть локальные регуляторы, исполнительные механизмы, дополнительные ЭВМ, которые либо ведут процесс, либо накапливают информацию, либо анализируют, сопоставляют информацию для возможности принятия решения;

службами — персоналом производства (диспетчер, начальники смен, цехов).

К выходным потокам информации относятся:

значения параметров, характеризующих состояние процесса;

отклонения параметров, которые могут вызвать предаварийную ситуацию;

значения управляемых параметров;

значения технико-экономических показателей;

неисправность приборов, агрегатов, арматуры, исполнительных механизмов;

сведения информационного характера.

Промежуточными звеньями, необходимыми для взаимодействия человека и машины, являются устройства ввода-вывода информации.

В настоящее время для ввода информации используют неавтоматические и автоматические устройства.

К неавтоматическим устройствам относятся пульты управления машин и систем, клавишные и пишущие машинки, дисплеи.

Автоматические устройства представляют собой устройства для считывания информации с промежуточного носителя (перфокарты, перфоленты, магнитные ленты).

Наиболее распространенными устройствами ввода являются устройства считывания информации с перфокарт. Они сравнительно просты и имеют относительно высокие скорости ввода информации.

Перфокарта представляет собой тонкий лист картона, один из углов которого срезан для правильной установки ее в вводное устройство. Все поле перфокарты разбито на позиции колонками и строками. Информацию на карты наносят по строкам (построчно) вдоль длинной стороны перфокарты или по столбцам (поколенно) вдоль узкой стороны карты с помощью отверстий прямоугольной формы. Наличие единицы означает пробивку (отверстие) в соответствующей позиции перфокарты, нуль — отсутствие пробивки.

Перфолента представляет собой узкую бумажную ленту, на которую информацию наносят в виде круглых отверстий — перфораций. Информацию на ленту наносят строками, расположенными поперек ленты на нескольких информационных дорожках.

Отверстия на перфокарты и перфоленты наносятся оператором вручную с помощью специального электромеханического прибора — перфоратора — или автоматически с помощью специальных перфорационных устройств.

Запись на перфокартах и перфолентах не стирается, и поэтому они могут использоваться в качестве постоянной памяти.

Помимо перфокарт и перфолент получили распространение также устройства ввода с шаговыми магнитными лентами. Информацию на ленту наносят предварительно с помощью клавиатуры. При этом лента перемещается относительно головки

записи шагами — по одному шагу на каждый записывающий символ. При вводе информации в машину лента движется непрерывно с большой скоростью.

В машинах универсального типа результирующая информация обычно выводится на печать. Для этого используют цифровые и алфавитно-цифровые печатающие устройства. Цифровые печатающие устройства печатают только цифры, а алфавитно-цифровые — буквенно-цифровую информацию, таблицы, графики.

Наиболее распространенные электромеханические печатающие устройства по принципу действия могут быть разделены на две группы. Одна группа устройств, например электрифицированные пишущие машинки и телеграфные аппараты — телеграфы, фиксируют поступающую информацию последовательно знак за знаком (последовательная печать). Устройства, относящиеся к другой группе, одновременно фиксируют целую строку или ее часть (устройства параллельной или строчной печати). Эти устройства отличаются от устройств последовательной печати более высоким быстродействием.

Одним из средств ввода-вывода информации при использовании вычислительных машин в АСУ ТП и различных информационно-вычислительных системах являются экраны пульты или дисплеи. На них может выводиться как алфавитно-цифровая, так и графическая информация. При наличии экранов пультов упрощается общение человека с машиной, не требуется набивки перфокарт и перфолент. В зависимости от вида отображаемой информации экраны пультов делятся на алфавитно-цифровые и графические.

20.5. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОННО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАШИНЫ И СВЯЗЬ С ОБЪЕКТОМ УПРАВЛЕНИЯ

Автоматизация отдельных операций в технологическом процессе производства СК путем установки автоматических регуляторов стабилизации процесса явилась началом автоматизации производства.

По мере совершенствования технических средств и метода управления большинство операций автоматизируется как единый комплекс. Переход к комплексной автоматизации и более сложным способам достижения цели связан с использованием ЭВМ.

К управляющим вычислительным машинам относятся вычислительные машины, которые включены в контур управления технологическими объектами (машинами, процессами).

Управляющие вычислительные машины обрабатывают поступающую с объекта управления информацию, выдают информацию управления в виде сигналов управления, отображенных на бумаге или на экране устройства для визуального представления

вводимой информации. Такое устройство называется дисплей (display). Отличительной особенностью такой вычислительной машины является наличие в ней наряду с устройством обработки данных, называемым процессором, и памятью также комплекса устройств связи с объектом, к которому относятся: устройства ввода-вывода информации; устройства ввода данных; устройства вывода параметров от датчиков, характеризующих состояние объекта управления; устройства выдачи управляющих воздействий на объект управления; устройства отображения информации.

Таким образом, управляющие вычислительные машины широко используются в системах автоматического управления. Они обрабатывают информацию о состоянии объекта управления и по результатам обработки выдают управляющие сигналы, задающие режимы работы объекта управления.

Начиная с середины 1960-х годов начался переход от выпуска отдельных ЭВМ к выпуску управляющих вычислительных комплексов, которые строятся по агрегатному принципу. С 1969 г. начал серийный выпуск агрегативной системы средств вычислительной техники (АСВТ). Конструктивно АСВТ представляет собой набор модулей, из которых строятся различные по назначению управляющие вычислительные комплексы.

Переход к комплексной автоматизации привел к созданию автоматизированных систем управления (АСУ), в том числе и к автоматизированным системам управления технологическими процессами (АСУ ТП).

Автоматизированные системы управления технологическими процессами вначале лишь координировали действия автоматических регуляторов технологического процесса. Высокая надежность современных ЭВМ позволила возложить на них задачи, выполнявшиеся ранее локальными регуляторами.

В АСУ ТП обычно используются управляющие вычислительные машины, имеющие многоканальные устройства связи с управляемыми объектами, при этом обеспечивается возможность управления большим числом параметров объекта управления. АСУ ТП могут применяться для управления процессами с перестраиваемой технологией.

В АСУ ТП предусматривается участие человека для выполнения наиболее ответственных операций: принятия принципиальных решений, изменения задач и т. п. Для обеспечения взаимодействия человека с ЭВМ используют устройства отображения процесса, устройства, выполняющие функции диалога человека с машиной: дисплеи, мнемонические схемы.

К техническим средствам АСУ ТП относятся средства сбора, обработки и отображения информации и исполнительные механизмы, непосредственно воздействующие на объекты управления и обеспечивающие сбор, хранение и переработку информации, а также выработку управляющих воздействий на объект управления.

Основным техническим средством АСУ ТП является электронно-вычислительная машина (ЭВМ), которая обеспечивает накопление, хранение и обработку данных. ЭВМ позволяет анализировать параметры управления, подготавливать данные, необходимые для принятия решения.

ЭВМ характеризуется высоким быстродействием, наличием системы прерываний, мультипрограммным режимом работы.

Начиная с IX пятилетки в нашей стране используются электронно-вычислительные машины единой системы — ЕС ЭВМ.

Единая система электронных вычислительных машин представляет собой комплекс программно-совместимых стационарных ЭВМ, предназначенных для решения широкого класса научно-технических, экономических, управленческих и других задач и различающихся производительностью, объемом памяти и набором периферийного стандартного оборудования.

В состав средств сбора и регистрации данных входят различные устройства, с помощью которых собирают и регистрируют данные на рабочих местах, датчики различных параметров, преобразователи, усилители и т. д.

Для отображения информации, т. е. представления результатов обработки информации в удобном для практического использования виде, используют пишущие машинки, печатающие устройства, графопостроители, индикаторы, табло, экраны и т. п. Эти устройства, как правило, непосредственно связаны с ЭВМ или регистраторами и выдают информацию непрерывно или эпизодически (по запросу или в случае возникновения аварийной ситуации).

На индикаторах отображаются обычно текстуальные и графические данные. На табло выводится только текстуальная (буквенная и цифровая) информация, которая представляется в табличной форме. На экранах помимо текстовой отображается графическая информация (чертежи, схемы, графики) с необходимыми пояснениями.

Аппаратура передачи данных обеспечивает обмен информацией между различными частями АСУ ТП (между средствами сбора и переработки информации и средствами отображения информации), а также между смежными АСУ ТП.

20.6. ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОПРОЦЕССОРОВ В УПРАВЛЕНИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ

Основные свойства микропроцессоров, обусловившие их широкое применение: низкая стоимость, малые габариты, малая потребляемая мощность, гибкость применения (программируемость). На основе микропроцессоров созданы специализированные микро-ЭВМ в виде программируемых контроллеров для локального контроля и регулирования автоматизируемых систем управления технологическими процессами.

Разработка систем управления технологическими процессами с применением микропроцессоров стала одним из важнейших направлений технического развития промышленности СК. Встраивание микропроцессоров в контрольно-измерительную и регистрирующую аппаратуру позволяет в несколько раз повысить точность, скорость и надежность измерений, снизить стоимость приборов, осуществить их самодиагностику, автоматизацию и обработку результатов.

Одним из путей повышения технико-экономической эффективности АСУ ТП является построение их в бесщитовом варианте с использованием пультов оператора-технолога и микро-ЭВМ.

Микро-ЭВМ представляет собой комплекс устройств, содержащий микропроцессор, память для хранения управляющих программ, интерфейс и блок управления обменом информацией с периферийными устройствами (интерфейс-переключатель).

Устройство микро-ЭВМ основано на применении так называемых интегральных микросхем, т. е. таких конструктивных узлов, все электронные элементы которых нераздельно объединены механически и технологически.

Микро-ЭВМ с успехом используют в АСУ ТП для следующих целей:

- замены вычислительных систем, базирующихся на больших ЭВМ, в тех случаях, когда возможности большой ЭВМ используются не полностью и применение микро-ЭВМ в экономическом отношении более предпочтительно;

- замены одной или нескольких больших ЭВМ многомашиным комплексом из нескольких микро-ЭВМ, обеспечивающим децентрализованное управление производством с повышенной живучестью и надежностью;

- замены технических средств с жесткой логикой на более гибкие программирующие устройства; при этом в ряде случаев кроме улучшения технических характеристик обеспечивается снижение стоимости устройств.

Основным направлением применения микро-ЭВМ в АСУ ТП является создание многомашинных децентрализованных комплексов.

Использование микро-ЭВМ для построения многомашинных комплексов позволяет снизить стоимость, повысить производительность, увеличить надежность функционирования, обеспечить высокую гибкость системы.

Повышение производительности многомашинной системы обеспечивается за счет параллельности вычислений, реализуемой большим числом дешевых микро-ЭВМ. Возможность резервирования микро-ЭВМ позволяет существенно повысить надежность функционирования АСУ ТП при незначительном увеличении стоимости системы.

Таким образом, многомашинные вычислительные комплексы приходят на смену современным централизованным ЭВМ для

контроля и управления агрегатами, устройствами и цехами на всех производствах СК.

Каждая микро-ЭВМ в таких системах выполняет одну или несколько функций из набора, который ранее целиком реализовала одна большая центральная машина. Так, например, микро-ЭВМ может служить только для ввода, аналого-цифрового преобразования, линеаризации и масштабирования входных сигналов датчиков или только для целей регулирования. Создание микро-ЭВМ означает расширение сферы действия цифровых вычислительных устройств вплоть до периферийных приборов, т. е. позволяет физически приблизить вычислительные устройства к периферии, источникам и потребителям информации. Благодаря сочетанию вычислительных возможностей, не уступающих большой ЭВМ, с дешевизной и компактностью микро-ЭВМ, стало возможным территориальное рассредоточение вычислительной мощности внутри системы, т. е. переход к децентрализованной АСУ ТП. Надежность децентрализованных систем является решающим фактором при их практическом использовании. В централизованной системе вся ее вычислительная мощность целиком определяется единственной ЭВМ и даже временный выход ее из строя нарушает работу всей АСУ ТП.

С помощью микро-ЭВМ возможна организация распределенных систем, в которых имеется возможность динамического распределения вычислительных задач между отдельными подсистемами. Поэтому при выходе из строя какого-либо элемента системы его функции теряются не полностью, так как полностью или частично «подхватываются» другими микро-ЭВМ. Этот процесс перераспределения функций в аварийных ситуациях называют реконфигурацией системы, благодаря чему децентрализованная система при аварии не отказывает, а лишь постепенно деградирует.

20.7. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АСУ ТП, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

Использование АСУ ТП повышает оперативность и надежность управления технологическими процессами, позволяет стабилизировать и оптимизировать режимные параметры, улучшает эксплуатацию оборудования.

Многие производства синтетического каучука отличаются высокой материалоемкостью, так что затраты на сырье и материалы составляют в себестоимости основных продуктов, получаемых на этих предприятиях, значительную часть. Сокращение материально-сырьевых и топливно-энергетических затрат является важнейшей предпосылкой снижения себестоимости продукции.

Благодаря постоянному контролю за расходом сырья, топлива, энергии, материалов при применении АСУ ТП обеспечивается сокращение материально-сырьевых и топливно-энергетических затрат на 2—4%, увеличение выхода целевых продуктов на 0,1—1% и улучшение их качества.

Анализ работы АСУ ТП показывает, что они не оказывают прямого влияния на уменьшение численности обслуживающего персонала. Основную долю снижения численности обслуживающего персонала дают в настоящее время механизация трудоемких процессов, улучшение организации производства и труда. Однако АСУ ТП обеспечивает часто возможность ведения интенсивного технологического процесса при минимальной численности обслуживающего персонала. Таким образом, использование АСУ ТП косвенно способствует в конечном счете в какой-то мере сокращению численности персонала.

Применение АСУ ТП приводит во многих случаях к важным социальным последствиям, обеспечивая освобождение обслуживающего персонала от тяжелого и однообразного труда, улучшение условий работы, повышение содержательности и творческого начала в труде.

Принципиальная структурная схема АСУ ТП показана на рис. 20.1. От датчиков, контролирующих состояние процесса, информация вводится в ЭВМ через преобразователи, имеющие унифицированный выходной сигнал 0—5 или 4—20 мА постоянного тока, устройства связи с объектом или общую шину. Аналогично вводится информация от датчиков в устройство автоматической системы защиты и сигнализации, которое обеспечивает срабатывание защитных блокировок при отклонениях контролируемых параметров от нормативных.

Основным показателем экономической эффективности АСУ ТП является годовой экономический эффект от внедрения системы. Показатель годового экономического эффекта используется для оценки целесообразности каждой конкретной АСУ ТП, выбора наиболее эффективного варианта системы, оценки экономической эффективности научно-исследовательских работ по созданию АСУ ТП.

Другими важными показателями экономической эффективности АСУ ТП являются годовая экономия (годовой прирост прибыли), коэффициент эффективности и срок окупаемости. Годовая экономия возникает благодаря приросту прибыли в результате функционирования системы. Коэффициент эффективности капитальных вложений на внедрение АСУ ТП характеризует годовой прирост прибыли от увеличения объема производства, снижения себестоимости и улучшения качества продукции. Срок окупаемости капитальных вложений на внедрение АСУ ТП характеризует период времени, в течение которого капитальные вложения на внедрение АСУ ТП возмещаются за счет годового прироста прибыли (годовой экономии) от увеличения объема производства, снижения себестоимости и улучшения качества продукции, достигаемых в результате применения системы.

Экономическая эффективность АСУ ТП, создаваемых для проектируемых технологических объектов управления, определяются на основе показателей аналогов, в качестве которых

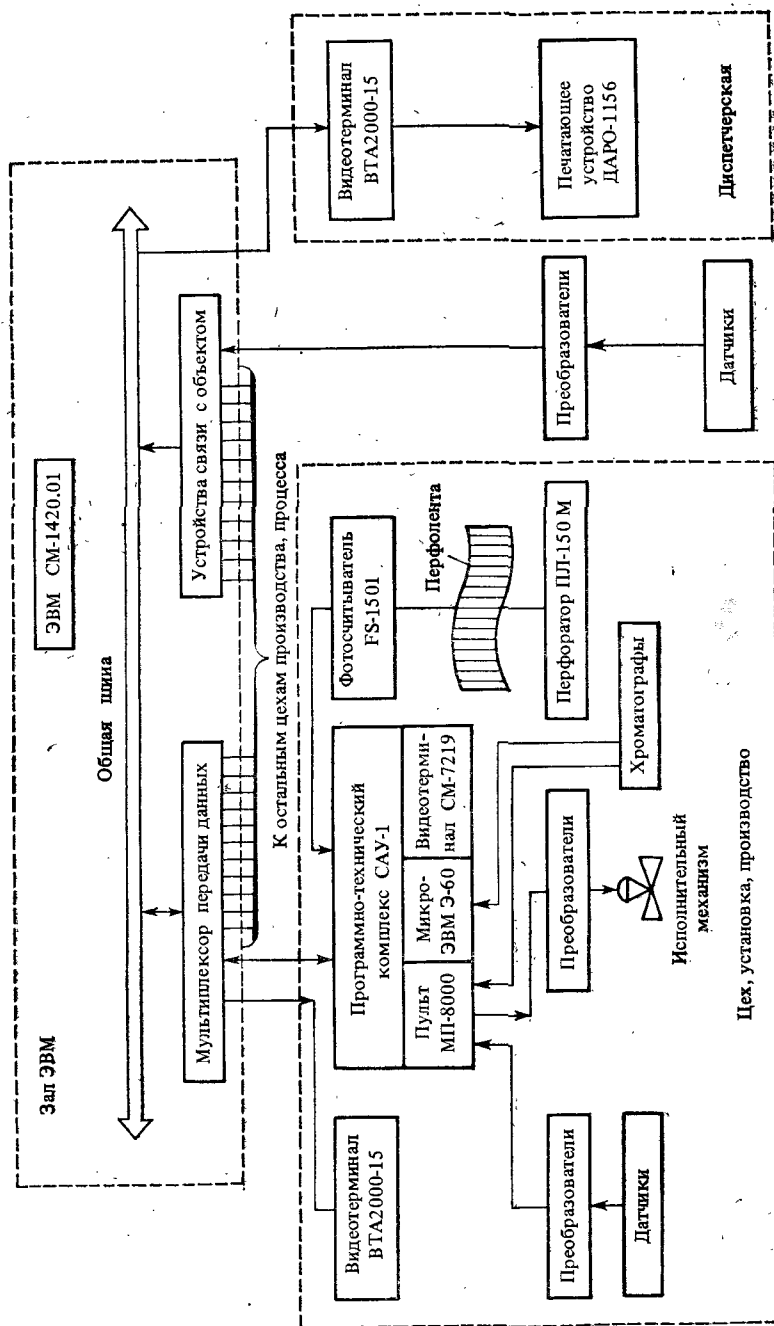


Рис. 20.1. Принципиальная структурная схема комплекса технических средств АСУ ТП.

принимаются передовые действующие технологические объекты, соответствующие проектируемому по характеру технологии, техническому уровню и имеющие лучшие технико-экономические показатели.

В качестве примера рассмотрим использование АСУ ТП на одном из предприятий отрасли СК. Производство синтетического каучука на предприятии состоит из нескольких цехов, технологически связанных между собой. До внедрения АСУ ТП каждый цех, входящий в производство, был самостоятельной административно-хозяйственной единицей со своими учетом и отчетностью. Управление технологическим процессом в каждом цехе осуществлялось сменным персоналом во главе с начальником смены. Информация персоналу цеха поступает от приборов, контролирующих основные параметры процесса (давление, температуру, расход, уровень, качественные показатели процесса).

В условиях функционирования АСУ ТП возникла целесообразность организации производственной структуры управления, при которой административно-хозяйственной единицей стало производство, а цеха, входящие в состав производства, стали технологическими единицами. При такой структуре управления появилась возможность комплексно управлять технологическими процессами отдельных цехов для достижения наилучших технико-экономических показателей по производству в целом.

Руководство АСУ ТП по такой структуре осуществляет заместитель начальника производства по технологии и АСУ ТП. Совмещение обязанностей технолога производства и начальника АСУ ТП привело к более активному участию технологического персонала в отработке и освоении АСУ ТП, что снизило сроки внедрения системы и создало предпосылки для согласованности и оперативности в работе при постановке и реализации новых задач управления.

Принятая организационная структура АСУ ТП обеспечивает централизованное управление технологическими процессами всего производства. Оперативное управление в сменах осуществляет начальник смены производства, которому подчиняются начальники смен цехов, дежурный персонал АСУ ТП. Начальник смены производства находится в операторной пункта управления. Его рабочее место оснащено телетайпом, дисплеем, алфавитно-цифровым печатающим устройством, на которых отражается необходимая информация о состоянии технологических процессов производства. Начальник смены производства имеет телефонную связь с цехами, входящими в производство. Оперативное управление процессами в цехах осуществляет сменный персонал во главе с начальником смены цеха.

Входные потоки информации: значения параметров технологических процессов; данные лабораторных анализов; значения различных констант и коэффициентов, необходимых для расчета ТЭП и управляющих воздействий; плановые задания; указания по ведению технологического процесса.

Значения параметров вводят в ЭВМ автоматически от датчиков через измерительные преобразователи путем циклического опроса с ЭВМ, данные лабораторных анализов, константы и коэффициенты — через устройства ручного ввода. Плановые задания и указания по ведению технологического процесса поступают в систему в виде приказов, распоряжений, инструкций, устных распоряжений.

Выходные потоки информации: значения параметров процесса; отклонения параметров процесса от нормы; значения параметров, управляемых с помощью ЭВМ; значения управляющих воздействий; значения технико-экономических показателей по цехам и производству в целом; перечень датчиков и преобразователей, вышедших из строя; указания по ведению технологических процессов.

Выходная информация отражает результаты решений функциональных задач АСУ ТП. Она поступает сменному и управленческому персоналу производства. Кроме того, выходная информация в виде управляющих воздействий непосредственно поступает с ЭВМ на автоматические регуляторы локальных систем управления процессом.

Функционирование АСУ ТП в течение двух лет позволило: повысить технико-экономические показатели производства и снизить себестоимость продукции на 1% за счет интенсификации и оптимизации всех стадий процесса, экономии сырья и энергоресурсов на 2%;

получать каучук с заданными свойствами за счет высокой стабильности всех технологических параметров;

снизить пожаровзрывоопасность за счет предотвращения аварийных ситуаций на наиболее опасных стадиях производства;

улучшить экологические показатели производства за счет уменьшения выбросов углеводородов в атмосферу и снижения загрязнения сточных вод.

20.8. СРЕДСТВА ПОЛУЧЕНИЯ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ИНФОРМАЦИИ

К средствам получения и преобразования информации относятся датчики, воспринимающие значения контролируемых и регулируемых параметров и преобразующие эти значения в величины другого вида, которые могут быть приняты ЭВМ.

В этом разделе приведены основные сведения об измерительной технике и контрольно-измерительных приборах, используемых в промышленности СК в качестве датчиков.

20.8.1. Основные сведения об измерительной технике

Автоматизация производственных процессов связана с измерением различных физических величин. С этой целью используют различные датчики и измерительные устройства.

Измерение — экспериментальное определение численного соотношения между измеряемой физической величиной и значением, принятым за единицу измерения.

Следствие несовершенства методов измерения и измерительных приборов результаты измерений не свободны от искажений, называемых ошибками или погрешностями. Различают абсолютную и относительную погрешности.

Абсолютная погрешность прибора — это разность между показанием прибора и действительным значением измеряемой величины. Относительная погрешность — отношение абсолютной погрешности к действительному значению измеряемой величины, выраженное в процентах.

20.8.2. Контрольно-измерительные приборы

Приборы для измерения температуры. Температура — один из важнейших параметров, определяющих протекание технологических процессов: качество получаемых продуктов, давление их паров, плотность и вязкость жидкостей и паров, химическую активность веществ, их испаряемость, растворимость и т. д.

В зависимости от физических свойств, на которых основано действие приборов для измерения температуры, различают следующие их виды.

Термометры расширения. Принцип действия этих приборов основан на изменении объема жидкости или линейных размеров твердых тел при изменении температуры. Эти термометры применяют для местных измерений температур в пределах от -30 до $+500^{\circ}\text{C}$, если они заполнены ртутью. В случае заполнения термометров органическими жидкостями (спирт, толуол) они могут быть использованы для измерения низких температур до -100°C .

Манометрические термометры. Действие манометрических термометров основано на изменении давления некоторых веществ, заключенных в емкость постоянного объема, при изменении температуры.

Манометрический термометр можно рассматривать как систему, состоящую условно из трех элементов: термобаллона, капиллярной трубки и манометрической пружины. Вся система может быть заполнена газом (азот, гелий), жидкостью (ртуть, ксилол, метанол) или паром (этилхлорид, ацетон, бензол, диэтиловый эфир). В зависимости от этого манометрические термометры называют газовыми, жидкостными или паровыми. Термобаллон выполняет роль чувствительного элемента. Он изготовлен в виде цилиндра из стали или латуни. При измерении температуры термобаллон помещают в исследуемую среду. Чем выше измеряемая температура, тем больше давление в термобаллоне. По капиллярной трубке давление передается манометрической пружине и деформирует ее. Поскольку манометрическая пружина является составной частью манометра, то суще-

ствующая между температурой и давлением зависимость позволяет по давлению судить о температуре.

Длина и диаметр термобаллона могут быть различными: длина 250—450 мм, диаметр 14—22 мм.

Капиллярная трубка обычно изготавливается из меди или ее сплавов. Внутренний диаметр трубки 0,2—0,5 мм, а длина до 60 м.

Газовые манометрические термометры применяют для измерения температур в диапазоне от -60 до $+600^{\circ}\text{C}$, жидкостные — для измерения температур от -60 до $+300^{\circ}\text{C}$, паровые — для измерения температур до 200°C .

Наибольшее применение в качестве технических манометрических термометров получили газовые и жидкостные приборы (показывающие и самопишущие).

На точность измерения температуры манометрическими термометрами влияют температура среды, окружающей капиллярную трубку, и длина капиллярной трубки. Эти приборы, укомплектованные пневматическими и электрическими преобразователями, находят применение в качестве датчиков в дистанционных системах контроля температуры.

Термоэлектрические пирометры. Действие этих приборов основано на возникновении электродвижущей силы при изменении температуры одного из спаев замкнутой цепи термоэлектродов, выполненных из разнородных металлов и сплавов. Пирометры применяют для измерения температур в диапазоне от -200 до $+1600^{\circ}\text{C}$.

Термоэлектрический пирометр состоит из термоэлектрического преобразователя и вторичного прибора для измерения термоэлектродвижущей силы (ТЭДС).

Серийно выпускают следующие термоэлектрические преобразователи: платинородий-платиновые; хромель-алюмелевые; хромель-копелевые.

В качестве вторичных приборов используют милливольтметры и потенциометры.

Принцип действия милливольтметра основан на взаимодействии двух магнитных полей: поля постоянного магнита и поля, образованного током, проходящим по вращающейся рамке прибора.

Милливольтметры выпускают нескольких модификаций: показывающие переносные приборы; показывающие для щитового монтажа; самопишущие для щитового монтажа. Класс точности приборов 1 и 1,5.

При измерении температуры в нескольких местах одного и того же объекта или нескольких различных объектов контроля часто один измерительный прибор работает в комплекте с несколькими термоэлектрическими преобразователями. В этом случае температура измеряется путем поочередного подключения термоэлектрических преобразователей к милливольтметру через многоточечный переключатель.

Потенциометры используют для промышленных измерений температуры с повышенной точностью. Принцип действия их основан на уравнивании (компенсации) измеряемой ТЭДС известной разностью потенциалов, создаваемой в приборе с помощью постороннего источника энергии. В промышленности в качестве технических приборов для измерения температуры широко применяют автоматические самопишущие потенциометры, в которых уравнивание ТЭДС термоэлектрического преобразователя осуществляется автоматически, непрерывно и с большой скоростью. Работа автоматического потенциометра заключается в том, что после изменения ТЭДС термоэлектрического преобразователя возникает напряжение разбаланса, которое приводит во вращение реверсивный двигатель и перемещает движок реохорда, устраняя разбаланс и приводя схему в равновесное состояние при новом значении измеряемой температуры.

В настоящее время выпускают и широко применяют на заводах несколько типов потенциометров, различающихся конструктивным исполнением. К ним относятся потенциометры, показывающие и записывающие, с записью результатов измерения на дисковой или ленточной диаграммах. Потенциометры могут быть в малогабаритном или миниатюрном исполнении.

Потенциометры выпускают одноточечные и многоточечные. Последние снабжены переключателями термопар. Класс точности потенциометров 0,5.

Термопреобразователи сопротивления. Принцип действия термопреобразователей сопротивления основан на изменении электрического сопротивления проводников и полупроводников от температуры. Известно, что сопротивление проводника или полупроводника, по которому протекает электрический ток, изменяется в зависимости от температуры. При этом электрический ток также изменяет свое значение. При повышении температуры сопротивление в проводниках увеличивается, а в полупроводниках уменьшается. Это свойство и используется в термопреобразователях сопротивления. В проводниковых термопреобразователях сопротивления зависимость изменения сопротивления от температуры близка к линейной, в полупроводниковых эта зависимость нелинейна.

Проводниковые термопреобразователи сопротивления применяют для измерения температуры от -200 до $+500^{\circ}\text{C}$, а полупроводниковые — до $+200^{\circ}\text{C}$.

Наиболее широкое применение для технических измерений получили проводниковые термопреобразователи сопротивления, изготавливаемые из платины и меди. Использование этих металлов в качестве материала для термопреобразователей сопротивления обусловлено их физической и химической стойкостью при рабочих температурах, химической инертностью по отношению к исследуемой среде, а также их высоким средним относительным температурным коэффициентом сопротивления.

Верхний предел измерения температуры термопреобразователя сопротивления ограничивается механической и химической стойкостью материала. Платиновые термопреобразователи сопротивления применяют для измерения температуры от минус 200 до $+500^{\circ}\text{C}$, а медные — от минус 50 до $+150^{\circ}\text{C}$.

В качестве измерительных приборов, работающих в комплекте с термометрами сопротивления, применяют логометры и уравновешенные мосты.

Логометры. Логометры, как и милливольтметры, представляют собой приборы магнитоэлектрической системы. По конструкции они аналогичны милливольтметрам, разница заключается лишь в том, что в зазоре между полюсными наконечниками постоянного магнита и сердечником расположены две рамки, скрепленные под углом и электрически изолированные друг от друга. Сердечник и рамки представляют собой подвижную систему. Токи, протекающие по рамкам, имеют взаимно обратные направления и поэтому, взаимодействуя с магнитным полем, стремятся повернуть подвижную систему в противоположные стороны.

Равновесному положению системы соответствует равенство вращающих моментов рамок, которые пропорциональны напряженности магнитного потока и значению тока, протекающего через ту или иную рамку.

Если, например, температура в месте измерения повысится, то это вызовет увеличение электрического сопротивления термопреобразователя, а ток и вращающий момент в той из рамок, которая соединена с термопреобразователем сопротивления, уменьшается. В то же время ток в другой рамке останется без изменения. В результате подвижная система повернется на угол пропорциональный изменению температуры.

Логометры питаются постоянным током от сухих элементов или от стабилизированных источников питания напряжением около 4 В, класс их точности 1,5. Выпускают логометры показывающие и записывающие с профильной шкалой для щитового монтажа.

Уравновешенные мосты. Мост сопротивления представляет собой прибор, состоящий из набора сопротивлений, включенных определенным образом. При равновесном состоянии схемы напряжение на вершинах моста равно нулю. В этом случае на входе в усилитель сигнал отсутствует и двигатель находится в неподвижном состоянии.

При изменении температуры сопротивление термопреобразователя изменяется, в результате чего возникает напряжение разбаланса, значение и фаза которого зависят от температуры термометра. Возникшее напряжение разбаланса подается на вход усилителя, а усиленное напряжение поступает на реверсивный двигатель, приводя его во вращение. Этот двигатель механически связан с движком реохорда, а также с показывающим и регистрирующим устройствами прибора.

В результате перемещения движка реохорда восстанавливается равновесное состояние моста при новом значении измеряемой температуры. Таким образом, каждому значению измеряемой температуры в состоянии равновесия соответствует вполне определенное положение движка на реохорде и стрелки на шкале прибора.

Уравновешенные мосты, так же как и потенциометры, выпускают в виде нескольких модификаций: показывающие, самопишущие, с записью значений температуры на дисковой или ленточной диаграммах, малогабаритные, а также с вращающейся шкалой. Выпускают одноточечные и многоточечные мосты. Класс точности уравновешенных мостов 0,5.

Приборы для измерения давления. В зависимости от измеряемого давления различают следующие приборы: **манометры** — для измерения средних и больших избыточных давлений; **вакуумметры** — для измерения малых остаточных давлений; **мановакуумметры** — для измерения средних и больших избыточных и малых остаточных давлений; **напоромеры** — для измерения малых (примерно до 5 кПа) избыточных давлений; **тягомеры** — для измерения больших остаточных давлений; **тягонапоромеры** — для измерения малых избыточных и больших остаточных давлений; **дифманометры** — для измерения разности (перепада) давлений.

По принципу действия приборы для измерения давления подразделяют на жидкостные, пружинные, мембранные и сильфонные. Существуют также электрические манометры сопротивления, емкостные и пьезоэлектрические манометры.

Приборы для измерения уровня. К приборам для измерения уровня относятся указательные стекла, дифференциальные манометры, поплавковые, буйковые, радиоизотопные, емкостные и пьезометрические уровнемеры.

Указательные или уровнемерные стекла применяют для местного измерения уровня в аппаратах, работающих при атмосферном или избыточном давлении.

Поплавковые уровнемеры. В этих приборах чувствительным элементом является поплавок. Изменение уровня жидкости в аппарате вызывает перемещение поплавка, которое при помощи системы рычагов передается вторичному прибору или указателю.

Буйковые уровнемеры. Чувствительным элементом этих уровнемеров является буюк (погружной поплавок). Действие уровнемеров с погружным поплавком основано на изменении выталкивающей силы в зависимости от степени погружения буйка в жидкость, уровень которой необходимо измерять.

Радиоизотопный индикатор уровня. Действие прибора основано на просвечивании γ -лучами объекта, в котором необходимо контролировать уровень.

Объект измерения находится между источником γ -излучений и счетчиком. γ -Лучи, проходящие через объект, попадают в счет-

чик. Поглощение γ -лучей веществом объекта зависит от его плотности и тем сильнее, чем больше плотность вещества.

Эти приборы позволяют контролировать уровень без непосредственного контакта с веществом. Поэтому они находят применение в случае контроля уровня агрессивных, высоковязких веществ, сыпучих материалов, а также веществ, находящихся при высоких давлениях или имеющих высокую температуру.

Емкостные уровнемеры. Датчик прибора представляет собой конденсатор переменной емкости. Одним из вариантов датчика могут быть, например, две коаксиально расположенные трубы, помещенные в контролируемую среду. Тогда трубы выполняют роль обкладок конденсатора, а жидкость между трубами — роль диэлектрика. При изменении уровня электрическая емкость конденсатора изменяется. Конденсатор включен в мостовую схему. Изменение емкости конденсатора приводит к появлению напряжения разбаланса, снимаемого с диагонали моста и измеряемого вторичным прибором уровнемера.

Пьезометрические уровнемеры. Принцип действия пьезометрических уровнемеров основан на продувании воздуха или инертного газа через слой измеряемой жидкости. При этом измеряется давление продуваемого газа, пропорциональное высоте столба жидкости в аппарате. Контроль скорости протекающего газа осуществляется при помощи показывающих ротаметров.

Важным условием правильного измерения уровня пьезометрическим способом является полная герметичность всех соединений.

Дифференциальные манометры (дифманометры). Каждому значению уровня жидкости в аппарате соответствует определенный перепад давления. Измерение давления проводят в двух местах по высоте аппарата. Места замера давления соединяют трубами с плюсовой и минусовой камерами дифманометра. На уровне отбора давления устанавливают уравнительные сосуды. Верхний уравнительный сосуд соединяют с плюсовой камерой дифманометра. Установка уравнительного сосуда позволяет поддерживать постоянную высоту столба жидкости в плюсовой камере дифманометра. Высота столба жидкости в минусовой камере изменяется при изменении уровня жидкости в аппарате.

Приборы для измерения расхода веществ (расходомеры). По принципу действия расходомеры разделяют на расходомеры переменного и постоянного перепадов давления, а также счетчики расхода (объема или массы). Объемный расход измеряют в $\text{м}^3/\text{ч}$, $\text{л}/\text{ч}$, а массовый — в $\text{кг}/\text{ч}$ или $\text{т}/\text{ч}$.

Расходомеры переменного перепада давления. Их действие основано на возникновении разности давлений на установленном внутри трубопровода сужающем устройстве (диафрагма, сопло Вентури). Разность статических давлений до и после сужающего устройства измеряется дифферен-

циальным манометром и может служить мерой расхода. Эти приборы находят широкое применение для измерения расходов газов, жидкостей и паров.

Расходомеры постоянного перепада давления — ротаметры. Работа ротаметра основана на перемещении чувствительного элемента (поплавка), установленного в вертикальной конической расширяющейся кверху трубке. Через нее снизу вверх подают вещество, расход которого измеряется. Высота подъема поплавка связана с расходом вещества.

Счетчики расхода подразделяют на счетчики расхода жидкостей и счетчики расхода газов. В свою очередь, счетчики расхода жидкостей разделяют на скоростные и объемные. Скоростные счетчики имеют вертикальную или горизонтальную вертушку. К ним относятся водомеры. К объемным счетчикам относятся счетчики с овальными шестернями, которые предназначены для измерения количества вязких и маловязких жидкостей с большой точностью.

Приборы для определения состава среды. Эти приборы служат для определения количественного и качественного состава компонентов среды. Определяемый компонент должен иметь по крайней мере одно физико-химическое свойство, отличное от свойств остальных компонентов смеси.

К приборам для определения состава и качества веществ относятся газоанализаторы, хроматографы, рН-метры, рефрактометры, спектрометры и др.

Хроматограф. Хроматографы предназначены для автоматического анализа многокомпонентных смесей методом хроматографического разделения. Сущность метода заключается в том, что анализируемая смесь, представляющая собой подвижную фазу, разделяется на составные компоненты при прохождении через слой неподвижной фазы. Этот метод позволяет проводить качественный и количественный анализ с большой точностью.

Для анализа состава газовых смесей наибольшее распространение получили два способа: газожидкостный и газоадсорбционный. При газоадсорбционном способе подвижной фазой является газ, а неподвижной — твердый поглотитель. При газожидкостном способе подвижной фазой также является газ, а неподвижной — пористый материал, пропитанный селективной высококипящей жидкостью. При газоадсорбционном способе разделение компонентов смеси происходит из-за различной сорбционной способности компонентов при их контакте с неподвижной твердой фазой.

При газожидкостной хроматографии разделение компонентов газовой смеси происходит за счет неодинаковой растворимости компонентов в жидкой неподвижной фазе. Ввиду того что компоненты смеси обладают различной адсорбируемостью, движение их в хроматографической колонке различно: те молекулы, которые в данных условиях сорбируются прочнее, по-

стоянно отстают от молекул, сорбирующихся менее прочно. Таким образом происходит «сортировка» молекул анализируемой смеси.

Доказано, что компоненты смеси углеводородных газов выходят из хроматографической колонки в порядке возрастания их молекулярных масс. При постоянных условиях разделения (температура, расход газоносителя, свойства адсорбента и т. д.) продолжительность прохождения каждого компонента через определенную хроматографическую колонку и время выхода компонента всегда постоянны. Таким образом, время выхода компонентов является качественным показателем хроматографического анализа.

На выходе из колонки содержание отдельных компонентов анализируемой смеси фиксируется детекторным устройством, действие которого основано на различии физических или химических свойств определяемых компонентов.

При газоадсорбционном методе хроматографии в качестве газа-носителя применяют воздух, гелий, азот и другие газы, в качестве адсорбента — твердые измельченные вещества: активированный уголь, оксид магния, силикагель, алюмогель и др. Для измерения массы потока вещества подвижной фазы используют ротаметр.

Результаты хроматографического анализа регистрируются самопишущим прибором в виде кривой, имеющей ряд пиков. Каждому компоненту соответствует определенный пик. По площади пиков судят о концентрации анализируемого компонента в газовой смеси.

Различие поглотительной способности твердых и жидких веществ по отношению к газообразным соединениям дает возможность разделять на составные части сложные смеси даже в тех случаях, когда они состоят из очень близких по свойствам компонентов.

Хроматографы, установленные на потоке материальных линий на отдельных участках производства, дают хроматограммы, позволяющие судить о составе анализируемых веществ в течение всего рабочего времени.

рН-Метр. Концентрация водородных ионов в водных растворах кислот и щелочей является показателем свойств растворов. Измерение этого показателя имеет важное значение.

В промышленности основным методом измерений концентрации водородных ионов является электрометрический. Он основан на использовании следующего явления. При погружении в раствор электродов определенной конструкции на границе электрод — раствор возникают электрические заряды, величина которых зависит от концентрации водородных ионов в растворе и температуры. Для практического измерения заряда определенного электрода (измерительного) по отношению к заряду раствора необходим второй электрод (сравнительный), заряд которого должен оставаться постоянным. При электрическом

соединении этих электродов образуется гальванический элемент. Измеряя электродвижущую силу гальванического элемента, можно судить о значении рН раствора.

В качестве измерительных электродов находят применение водородный, хингидронный, сурьмяный и стеклянный электроды. Для сравнительных электродов применяют каломельный и хлорсеребряный электроды.

Устройство, в котором устанавливают электроды и температурный компенсатор, является датчиком рН-метра. Конструкция датчиков обеспечивает защиту электродов от механических повреждений. Датчики бывают трех видов: проточные, погружные и переносные. В качестве вторичного прибора рН-метра используют потенциометр.

Рефрактометр. В основу рефрактометрического метода анализа положено определение показателя преломления исследуемого вещества. Показателем преломления n называют отношение синуса угла падения луча света к синусу угла его преломления

$$n = \sin \alpha / \sin \beta,$$

где α — угол падения, β — угол преломления луча света.

Если луч света переходит из пустоты или воздуха в более преломляющую среду, то угол падения всегда больше угла преломления. Если луч света переходит из среды более преломляющей в среду менее преломляющую, то угол падения оказывается меньше угла преломления и формула принимает вид

$$1/n = \sin \alpha / \sin \beta.$$

При увеличении угла падения может наступить такой момент, когда угол преломления окажется равным 90° . В этом случае луч света будет скользить по поверхности раздела сред. При дальнейшем увеличении угла падения луч света уже не выходит из среды, а полностью отражается от поверхности раздела. И если $\sin \beta = 1$, то $\sin \alpha = 1/n$; $n = 1/\sin \alpha$.

Следовательно, зная угол полного внутреннего отражения, можно определить значение показателя преломления. Этот способ определения показателя преломления вещества и используется во многих конструкциях рефрактометров.

В лабораторных условиях для определения коэффициента преломления применяют рефрактометр типа «Аббе».

Спектрометр. С помощью спектрометра определяют химический состав вещества по его спектрам испускания, поглощения или рассеяния. Спектральный анализ обладает большой чувствительностью и широко применяется в химической и других отраслях промышленности.

Для проведения спектрального анализа наибольшее распространение получили магнитные масс-спектрометры типа МХ. Они служат для непрерывного определения содержания кисло-

рода, этилена, качественного и количественного анализа сложных смесей, контроля состава остаточных газов в технологических процессах.

20.8.3. Автоматические регуляторы

При проведении отдельных стадий производства необходимо поддерживать постоянными давление, расход, температуру, уровень, плотность, влажность и др. Объект, в котором осуществляется технологический процесс, называется объектом регулирования. Физические величины, характеризующие процесс, называются параметрами.

Для поддержания регулируемых параметров на требуемом уровне необходимо воздействие на процесс путем изменения расхода вещества или энергии (подача хладагента, пара и т. д.).

Устройства, которые обеспечивают поддержание параметров на нужном значении без непосредственного участия человека, называются автоматическими регуляторами.

Рассмотренные в этом разделе контрольно-измерительные приборы являются первичными элементами системы контроля и регулирования процесса, которые устанавливаются непосредственно на объекте контроля и управления. Преобразованная информация от первичных элементов вводится в конечном счете в ЭВМ.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие технические показатели определяют критерий управления с помощью АСУ ТП?
2. В чем состоит сущность оптимизации технологического процесса в промышленности СК?
3. Каково функциональное назначение АСУ ТП?
4. В чем различие между автоматизированным и автоматическим управлением технологическим процессом производства?
5. Что представляет собой КТС АСУ ТП?
6. Что такое программное, информационное и организационное обеспечение АСУ ТП?
7. Что относится к входной и выходной информации АСУ ТП в производстве СК?
8. В чем достоинства использования в промышленности СК микро-ЭВМ?
9. Какие параметры определяют ход технологического процесса производства СК?
10. Какие контрольно-измерительные приборы используют при производстве СК?
11. Какие факторы определяют экономическую эффективность АСУ ТП в промышленности СК?

ГЛАВА 21

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ НА ПРОИЗВОДСТВАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

21.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Советское государство проявляет большое внимание к охране здоровья трудящихся, обеспечению безопасных условий труда, предотвращению профессиональных заболеваний и производственного травматизма.

В «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года», принятых XXVII съездом КПСС, записано: «Создавать более благоприятные условия для высокоэффективного труда, улучшать санитарно-гигиенические условия и технику безопасности, повышать культуру производства».

Создание на заводах СК здоровых и безопасных условий труда осуществляется разработкой технологических процессов и оборудования на основе «Правил безопасности во взрывоопасных и взрывопожароопасных химических и нефтехимических производствах», утвержденных Госгортехнадзором СССР в 1974 г., а также «Правил безопасности для производств синтетического каучука и синтетического этилового спирта», утвержденных Госгортехнадзором в 1981 г.

Современные заводы СК и нефтехимические комбинаты представляют собой сложные комплексы производств, занимающих большие площади, на которых расположены производственные корпуса с разветвленной сетью наземных и подземных коммуникаций. При их проектировании и эксплуатации большое внимание должно уделяться разработке мероприятий, обеспечивающих безопасность проведения технологического процесса и создание нормальных санитарно-гигиенических условий для обслуживающего персонала.

К таким мероприятиям следует отнести:

размещение технологических установок на открытых площадках; примером может служить размещение установок дегидрирования бутана в бутилены и бутиленов в бутадиен, центральных газофракционирующих установок (ЦГФУ), установок экстрактивной ректификации и др.;

проектирование бытовых и вспомогательных помещений (столовых, медпунктов и др.) в специальных отдельных корпусах.

Размещение оборудования на открытых площадках снижает опасность образования взрывоопасных смесей, улучшает условия труда обслуживающего персонала, удешевляет строительство объектов.

При эксплуатации заводов СК большое внимание уделяется разработке систем и средств тушения пожаров. Заводы СК оборудованы противопожарными водопроводами, обеспечивающими

подачу 40 л/с воды в зоне производственных установок и 146 л/с в зоне сырьевых складов ожигенных газов. Внедряются лафетные установки для защиты оборудования, установленного на открытых площадках. Для повышения производительности труда, сокращения травматизма и оздоровления условий труда на предприятиях проводятся большие работы по механизации трудоемких работ. Примером может служить внедрение гидравлического способа очистки теплообменной аппаратуры.

Все основные производства СК работают по непрерывной схеме. Управление технологическими процессами осуществляется с применением электронно-вычислительных машин (ЭВМ), а также локальных схем автоматического регулирования и регистрации параметров технологического процесса. Размещение приборов управления сосредоточено на специальных пультах управления в изолированных помещениях.

21.2. ОХРАНА ТРУДА НА ПРОИЗВОДСТВАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

Законодательство об охране труда содержит правовые, технические и санитарно-гигиенические нормы, которые являются обязательными для работников проектных организаций и руководителей предприятий. При проектировании и эксплуатации производств СК предусматривается комплекс санитарно-гигиенических мероприятий, направленных на охрану труда обслуживающего персонала.

Контроль за их исполнением возложен на государственные органы и профессиональные союзы.

На предприятиях проводится работа по изучению причин несчастных случаев и профессиональных заболеваний, разрабатываются мероприятия по их предупреждению.

Для претворения в жизнь мероприятий, предусмотренных правилами и нормами по технике безопасности и производственной санитарии, Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности ежегодно выделяет заводам СК специальные средства кроме ассигнований, предусмотренных в проектах строительства новых и реконструкции действующих предприятий.

Следует уделить особое внимание соблюдению строгой трудовой и производственной дисциплины всеми работающими на заводе, а также соблюдению правил и норм по технике безопасности и охране труда, так как при их нарушении самая совершенная технология не может обеспечить безопасную обстановку на производстве. Большая роль в этом принадлежит среднему звену руководителей производства — начальникам смен и мастерам, которые должны принимать правильные решения, обеспечивающие безопасность ведения технологического процесса.

21.3. ОРГАНИЗАЦИЯ СЛУЖБЫ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ НА ПРОИЗВОДСТВАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

По действующему законодательству создание здоровых и безопасных условий труда возлагается на административно-технический персонал предприятия: в цехах и на отдельных участках производства — на начальников цехов и установок, мастеров, производителей работ, а по заводу в целом — на директора, главного инженера и его заместителя по технике безопасности.

На нефтехимических предприятиях, к которым относятся все заводы СК, имеются отделы техники безопасности, задачей которых является организация работы по обеспечению здоровых и безопасных условий труда на данном предприятии. Отделы охраны труда совместно с профсоюзными организациями ежегодно разрабатывают планы номенклатурных мероприятий по охране труда, которые утверждаются руководством предприятия и вышестоящими организациями, после чего оформляются в виде двухстороннего соглашения между администрацией завода и профсоюзным комитетом. Это соглашение включается в коллективный договор, и администрация завода несет ответственность за его выполнение в указанные в плане сроки.

Работники отдела техники безопасности рассматривают проекты строительства новых производств и реконструкции действующих предприятий и следят за тем, чтобы в проектах были отражены требования техники безопасности и промышленной санитарии в соответствии с действующими нормативами. Они принимают участие в работе комиссий по приемке в эксплуатацию объектов после окончания строительства.

Большое внимание отдел техники безопасности завода уделяет ежедневному контролю за соблюдением санитарных норм по загрязнению воздушной среды, степени освещенности, шума, воздействию метеорологических факторов.

В подчинении отдела техники безопасности находятся газоспасательная и санитарно-врачебная служба.

Отдел техники безопасности поддерживает связь с научно-исследовательскими и проектными организациями, занятыми вопросами техники безопасности, охраны труда и промышленной санитарии.

Кроме указанных функций отдел техники безопасности выполняет следующие:

- инструктирует и обучает рабочих и инженерно-технических работников безопасным приемам и методам работы;
- расследует несчастные случаи, ведет учет и анализ травматизма;

- составляет отчеты о выполнении номенклатурных мероприятий для направления в вышестоящие организации.

Общественный контроль за охраной труда и состоянием техники безопасности осуществляется профсоюзными комитетами.

Для этого при профсоюзных комитетах созданы комиссии по охране труда. Эти комиссии заслушивают сообщения руководителей предприятия и цехов о соблюдении правил и норм техники безопасности и охраны труда, совместно с администрацией разрабатывают меры по улучшению условий труда на заводе, участвуют в разработке номенклатурных мероприятий, расследовании несчастных случаев, приемке в эксплуатацию новых объектов.

Кроме того, существует государственный контроль за состоянием техники безопасности и производственной санитарии. В его функции входит проверка выполнения руководителями предприятий требований трудового законодательства, обеспечивающих безопасные условия труда на производстве.

Государственный надзор в области охраны труда и техники безопасности на заводах СК осуществляют технические инспекторы ЦК Союза рабочих химической и нефтехимической промышленности, а также республиканские, краевые и областные советы профессиональных союзов.

Государственный комитет Совета Министров СССР по надзору за безопасным ведением работ в промышленности и горному надзору (Госгортехнадзор СССР) осуществляет надзор за безопасной эксплуатацией аппаратуры, работающей под давлением, подъемными сооружениями, газовыми установками.

Государственный санитарный надзор осуществляют учреждения санитарно-эпидемической службы Минздрава СССР.

Государственный пожарный надзор Министерства внутренних дел СССР осуществляет контроль за выполнением противопожарных мероприятий на предприятиях и в быту по обеспечению пожарной безопасности на заводах и жилой зоне.

21.4. ПОЖАРО- И ВЗРЫВООПАСНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

В промышленности СК широко применяется различное углеводородное сырье (бутан, изобутан, изопентан), мономеры (бутадиен, изопрен, изобутилен), а также вспомогательные вещества и растворители, которые при нарушении технологического регламента производства и несоблюдении требований по безопасной эксплуатации могут создать взрывоопасные концентрации, вызвать загорание, пожары, взрывы с выводом из строя оборудования и травмированием обслуживающего персонала.

Горение — это быстро протекающий процесс соединения горючего вещества с кислородом воздуха, сопровождающийся, как правило, выделением продуктов сгорания, теплоты и света. Условием возникновения горения является одновременное присутствие горючего вещества, кислорода и источника зажигания. Горение не может возникнуть, если отсутствует одно из этих условий. Система предупреждения и борьбы с пожарами основана на том, чтобы не допустить одновременного существования данных трех условий.

Процесс горения может протекать в виде взрыва. **Взрыв** — это внезапное изменение физического или химического состояния вещества, которое сопровождается мгновенным выделением большого количества энергии. При возникновении взрыва происходят значительные разрушения, особенно если газообразные продукты горения нагреваются до высоких температур. Горючие газы обычно взрываются при образовании смесей определенной концентрации с воздухом.

Температура вспышки — самая низкая (в условиях специальных испытаний) температура горючего вещества, при которой над его поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания, но скорость их образования недостаточна для устойчивого горения. По этому параметру определяют степень пожароопасности жидкости. Понятие о температуре вспышки имеет большое значение для решения вопроса размещения зданий и аппаратуры, применения строительных конструкций, а также для разработки мероприятий по технике безопасности и противопожарной профилактики.

Если жидкости имеют температуру вспышки паров до 45 °С, то они относятся к легковоспламеняющимся (ЛВЖ); это — эфир, бензол, метиловый спирт, бутадиен, стирол, изопрен и другие продукты производства СК. Жидкости, которые имеют температуру вспышки выше 45 °С, называются горючими жидкостями (ГЖ).

Температура воспламенения — это температура горючего вещества, при которой оно выделяет горючие пары и газы с такой скоростью, что после воспламенения их от источника зажигания возникает устойчивое горение.

Таблица 21.1. Температуры вспышки и концентрационные пределы воспламенения веществ, применяемых в производстве СК

Соединение	Температура вспышки, °С	Концентрационные пределы воспламенения в смеси с воздухом, % (по объему)	
		нижний	верхний
Бензол	—11	1,4	7,1
Бутан	—60	1,9	9,1
Бутадиен	—40	2,0	11,5
Диметилдихлорсилан	—28	0,8	37,3
Дихлорэтан	9	6,2	16,0
Изобутилен	—	1,8	8,9
Изопентан	—52	1,8	7,6
Изопрен	—48	1,7	11,5
α-Метилстирол	38	0,85	3,4
Нитрил акриловой кислоты	0	3	17,0
Этиловый спирт	13	8,6	19,0
Стирол	30	1,08	5,2
Толуол	4	1,3	6,7
Хлоропрен	15	1,6	8,6
Этилхлорид	—88	3,8	5,4

Температура вспышки и температура воспламенения для ЛВЖ близки, для горючих жидкостей температура вспышки ниже температуры воспламенения.

В табл. 21.1 приведены температуры вспышки и концентрационные пределы воспламенения веществ, применяемых в производстве СК.

Углеводородное сырье, используемое в производстве СК, обладает наркотическим действием и влияет на нервную систему. Кроме того, ароматические углеводороды (бензол, толуол, стирол) вредно влияют на кровообращение организма, а при попадании на кожу вызывают ее растрескивание, экземы.

Вредное действие на организм работающих может вызывать вдыхание паров водорода, бутана, бутиленов, ацетона, бутадие-на, бензола, толуола.

В связи с этим для каждого соединения установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) веществ в воздухе рабочей зоны, которые не могут вызывать заболеваний у работающих. Контроль за содержанием этих веществ в воздухе производственных помещений осуществляют цеховые лаборатории и лаборатории газоспасательной службы.

Ниже приведены нормы ПДК (в мг/м³) некоторых веществ, наиболее часто встречающихся на заводах СК:

Аммиак	20	2-Винилпиридин	0,5
Ацетон	200	Винилиденхлорид	50
Бензол	5	Дихлордиэтиловый эфир	2
Бутадиен	100	Дихлорэтан	10
Бутилены	100	Изопрен	40
Бутан	300	Метилхлорид	5
2-Метил-5-винилпиридин	2	Толуол	50
Нитрил акриловой кислоты	0,5	Хлоропрен	2
Спирт метиловый	5	Циклогексан	80
Спирт этиловый	1000	Этилбензол	50
Стирол (α-метилстирол)	5	Этилхлорид	50

Если концентрация токсичных веществ превышает нормы ПДК, применяют средства индивидуальной защиты.

На предприятиях имеется газоспасательная служба, работники которой обучают персонал пользованию противогазами, наблюдают за исправностью противогазов, эвакуируют пострадавших из очага загазованности и оказывают доврачебную помощь пострадавшим.

Применяют три типа противогазов:

1. Фильтрующий, в котором токсичные газы и пары поглощаются активированным углем или другим специально подобранным для данных газов и паров поглотителем. Такой противогаз состоит из резиновой маски, соединительной трубки и коробки с поглотителем. Коробки противогазов имеют отличительную окраску. Резиновые лицевые маски выпускаются разных размеров (номеров), поэтому каждый работающий должен подобрать себе маску нужного размера.

2. Шланговый изолирующий, состоящий из резиновой маски и длинного гибкого шланга, один конец которого соединен с маской, а другой выводится из аппарата или из загазованного места. В комплект этого противогаза входят пояс и веревка.

3. Кислородный изолирующий, состоящий из маски и аппарата с кислородным баллоном. Запас кислорода в этих аппаратах обычно рассчитан на 1—2 ч работы. Пользование этим противогазом требует специальной тренировки; обычно он применяется газоспасателями.

Начальник смены или мастер определяют тип противогаза, которым нужно пользоваться при тех или иных обстоятельствах.

При работе в аппаратах или емкостях, в которых могут находиться токсичные или взрывоопасные пары или газы (например, бутадиен, изопрен, изопентан, изобутилен), рабочие должны пользоваться шланговым противогазом и надевать спасательный пояс с лямками и веревкой. При выполнении таких работ один из рабочих должен находиться вне аппарата или емкости, держать свободные концы шланга и веревки с тем, чтобы в случае необходимости оказать помощь находящемуся внутри аппарата. Эти работы должны проводиться под наблюдением мастера или начальника смены в присутствии представителя газоспасательной службы.

Кроме противогазов к защитным средствам относятся: спецодежда, перчатки (резиновые, брезентовые) и защитные очки.

Предприятия СК относятся к взрыво- и пожароопасным, поэтому уже на стадии проектирования уделяется большое внимание вопросам противопожарной защиты.

Мероприятия по противопожарной безопасности разделяются на профилактические, или предупредительные, и ликвидацию уже возникших пожаров.

К профилактическим мероприятиям относятся:

размещение установок, содержащих горючие и легковоспламеняющиеся жидкости, с учетом противопожарных разрывов между ними, затрудняющих распространение огня;

размещение стационарных пенных установок тушения пожаров во взрывоопасных цехах и складских помещениях и лафетных установок вне этих помещений;

установка насосов высокого давления для подачи воды с целью защиты наружного технологического оборудования;

устройство паровой защиты технологических печей от пожаров;

применение систем автоматического пожаротушения и сигнализации о пожаре;

размещение аварийных емкостей для удаления горючей жидкости из аппаратов при возникновении пожара;

монтаж огнепреградителей на трубопроводах, по которым возможно возникновение огня и движение пламени.

Кроме того, все производственные и подсобные помещения,

а также технологические установки и склады должны быть обеспечены первичными средствами пожаротушения и пожарным инвентарем, который следует содержать в должном порядке.

21.5. ПРОТИВОАВАРИЙНАЯ ЗАЩИТА НА ПРОИЗВОДСТВАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

Применяемые в промышленности СК мономеры и растворители — это вещества с низкой температурой кипения. Поэтому технологический процесс осуществляется, как правило, под давлением, что сопряжено с возможностью аварий и пожаров.

Возможной причиной взрывов и аварий является нарушение герметичности аппаратов, работающих под давлением, из-за нарушения режима эксплуатации, коррозии аппаратуры и др.

На основе многолетнего опыта работы по противоаварийной защите технологических процессов составлен и введен в действие на заводах СК с 1976 г. «Перечень оснащения технологических процессов средствами противоаварийной защиты». В нем перечисляются все необходимые противоаварийные устройства блокировки и сигнализации при нарушении параметров технологического процесса.

Предаварийные технологические блокировки при нарушении параметров предусматривают автоматическое отключение источников давления, температуры, подачи сырья, что исключает завышение давления в технологических аппаратах.

В аппаратах реакторного типа, где возможно завышение температуры, которое может привести к перегреву стенок аппаратов, предусматривается система контроля температуры поверхностными термомерами.

К числу мер, предупреждающих возникновение аварий и снижающих ущерб от пожаров, следует отнести: повышение надежности всего технологического оборудования, запорной арматуры, контрольно-измерительных приборов, автоматизацию управления технологическими процессами, защиту пожаро- и взрывоопасных цехов и оборудования стационарными установками водного орошения, паровыми завесами и т. п.

Для особо взрыво- и пожароопасных производств предусматриваются более жесткие требования, чем установлены действующими правилами и нормами. При этом разрабатываются дополнительные технические мероприятия, направленные на повышение безопасности при эксплуатации производств СК и улучшение санитарно-гигиенических условий труда.

К таким мероприятиям относятся:

увеличение площади легкобрасываемых конструкций взрывоопасных производств: для одноэтажных зданий — до 10% и многоэтажных — до 7% вместо установленных правилами и нормами 5%;

обеспечение приточной вентиляции в объеме не менее трехкратного воздухообмена по полной кубатуре подсобно-производ-

ственных помещений, расположенных рядом с взрывоопасными производствами;

проведение ручного отбора проб способом, исключающим выделение в рабочую зону газов, паров и жидких продуктов;

установка во всех взрывоопасных помещениях сигнализаторов дозврывных концентраций типа СВК-3М1 или СВИ;

установка в помещениях, где возможно выделение вредных паров и газов, газоанализаторов и сигнализаторов для контроля ПДК;

проектирование факельных установок для горючих газов и паров. На практике факельные системы эксплуатируются на производствах двухстадийного и одностадийного дегидрирования бутана и изопентана, подземного изотермического хранения легковоспламеняющихся жидких углеводородов и т. п.

21.6. ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

Коммунистическая партия и Советское правительство уделяют большое внимание охране окружающей среды.

«Повысить эффективность мер по охране природы. Шире внедрять малоотходные и безотходные технологические процессы» — намечено в «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года». О необходимости сохранения чистоты воздушной среды говорит статья 18 Конституции СССР.

Большое значение для совершенствования охраны окружающей среды имеет Постановление ЦК КПСС и Совета Министров СССР от 29 декабря 1972 г. «Об усилении охраны природы и улучшении использования природных ресурсов».

На предприятиях промышленности СК проводится большая работа по дальнейшему совершенствованию проектных решений, изысканию путей снижения количества вредных выбросов. Это достигается за счет внедрения прогрессивных технологических процессов, которые обеспечивают резкое сокращение количества производственных выбросов, применения герметичного технологического оборудования.

21.6.1. Охрана водоемов

Изменение экологической обстановки и требований санитарных и рыбоохранных норм также выдвигает задачу совершенствования систем водного хозяйства предприятий синтетического каучука, которые характеризуются большим объемом водопотребления и значительным сбросом сточных вод.

В основу рационального использования водных ресурсов положены следующие основные принципы:

сокращение водопотребления за счет применения аппаратов воздушного охлаждения перерабатываемых продуктов;

широкое использование для целей промышленного водоснабжения систем оборотного водоснабжения, работающих с минимальным сбросом или вообще без сброса продувочных вод в водоем;

сокращение количества сточных вод в промышленных процессах и улучшение их очистки;

использование очищенных сточных вод различных категорий для пополнения систем промышленного водоснабжения и технических нужд, что дает возможность создания замкнутых систем без сброса сточных вод в водоемы;

применение новых, более эффективных сооружений водоподготовки и очистки сточных вод.

Создание замкнутых систем водного хозяйства заводов по производству СК и нефтехимической продукции является главным научно-техническим направлением, обеспечивающим дальнейшее развитие производства на 1986—1990 годы и на период до 2000 года для обеспечения требований охраны водоемов.

На заводах СК эксплуатируется свыше 300 аппаратов воздушного охлаждения, которые дают экономию водопотребления около 60 тыс. м³/ч по оборотной воде.

Значительного сокращения потребления свежей воды и сброса продувочных сточных вод можно добиться путем повышения кратности концентрирования (упаривания) воды в оборотных системах.

Научно-технические разработки последних лет и опыт работы на передовых предприятиях показали возможность создания беспродувочных систем оборотного водоснабжения, потребление которыми воды из источника вплотную приближается к теоретическому минимуму.

Нормальная работа теплообменного оборудования при высоких коэффициентах упаривания (6—8 и выше) достигается обработкой оборотной воды, обеспечивающей предотвращение солевых отложений на теплопередающей поверхности, коррозии оборудования, биообрастаний и отложений взвешенных веществ.

Для предотвращения карбонатных отложений применяется подкисление оборотной воды. Обработка воды ингибиторами коррозии с хлорированием обеспечивает предотвращение коррозии и биообрастаний.

Для поддержания на необходимом уровне количества взвешенных веществ в оборотной системе применяют различные фильтры, отстой воды в резервуарах градилен, которые оборудуют колонными отстойниками. Шлам из резервуаров градилен и промывные воды из фильтров направляют на очистку от взвешенных веществ и корректировку минерального состава — умягчение или обессоливание.

В процессе создания беспродувочных систем оборотного водоснабжения существенно улучшена конструкция градилен: в резервуар градири встроен полочный отстойник, улучшающий качество оборотной воды; применен более совершенный капле-

уловитель, обеспечивающий санитарно-гигиеническую безопасность градилен при повышении коэффициента упаривания и реагентной обработки воды; ороситель выполнен из полимерных материалов. Это увеличивает долговечность градилен, повышает эффективность их работы и снижает строительную стоимость.

Экономический эффект беспродувочных систем оборотного водоснабжения позволяет улучшить технико-экономические показатели производства.

Заводы синтетического каучука отличаются многообразием и сложностью технологических процессов, которые сопровождаются образованием сточных вод сложного химического состава, требующих глубокой очистки.

Задача обезвреживания сточных вод решается в двух направлениях.

1. Улучшается технология действующих и вновь проектируемых производств в направлении сокращения количества сточных вод и их качественного состава.

К комплексу мероприятий такого характера относится внутритехнологический водооборот, локальная очистка сточных вод, изменение рецептуры реакционной смеси с целью снижения количества стоков и исключения применения токсичных и биологически неокисляемых веществ.

Из сточных вод перед сбросом в канализацию удаляют токсичные соли тяжелых металлов, полимеры, пожаровзрывоопасные углеводороды, продукты, подлежащие утилизации, биологически неокисляемые соединения и другие вредные примеси.

Применение регенеративных методов очистки позволяет сделать малоотходными даже такие многоводные процессы, как двухстадийные процессы дегидрирования бутана в бутадиев, изопентана в изопрен, дегидрирования этилбензола в стирол и некоторые другие.

Очистка конденсатов и их повторное испарение с последующим использованием вторичного пара на первой стадии двухстадийного процесса получения бутадиев исключает сброс в канализацию около 30 тыс. м³/сут сточных вод и на 300 тыс. т/сут сокращает количество сбрасываемых загрязнений.

Наиболее эффективным из этого типа мероприятий является создание малоотходной технологии.

Внедрение метода одностадийного дегидрирования бутана под вакуумом в производстве бутадиев уменьшает количество сточных вод по сравнению с двухстадийным методом более чем в 100 раз.

В производстве изопрена из изобутилена и формальдегида более чем в 10 раз сокращается количество сточных вод при переходе на использование в качестве катализатора вместо серной кислоты щавелевой кислоты с рециклом водного слоя.

В производстве изопренового каучука применение новой каталитической системы более чем в 2 раза сократило количество сточных вод на отмывку. Ведутся работы, позволяющие в буду-

шем исключить отмывку полимера от продуктов разложения каталитического комплекса.

2. Решаются вопросы повышения эффективности применяемых схем и сооружений биологической очистки и доочистки сточных вод.

Доочистка сточных вод с применением различных методов позволяет утилизировать сточную воду в качестве источника водоснабжения и создать схему без сброса сточных вод в водоем.

Применение указанных выше технических решений позволяет увеличивать мощности производства СК не только без привлечения дополнительных источников водоснабжения, но с сокращением забора воды из источников при некотором сокращении сброса сточных вод на очистку. Так, при росте производства СК в X и XI пятилетках характер водопотребления (в млн. м³/год) изменился следующим образом:

	1976 г.	1980 г.	1985 г.	2000 г. прогноз
Вода оборотная	3618	4907	5082	5300
Вода из источников	504	473	307	225
Сточные воды	311	370	320	20

21.6.2. Охрана воздушного бассейна

Количество вредных веществ, поступающих в атмосферу с производственными выбросами от предприятий СК, исчисляется десятками тысяч тонн.

Основными источниками загрязнения атмосферы являются мономеры, выделяющиеся при коагуляции и сушке каучуков, абгазы, выделяющиеся из электрофильтров при дегидрировании углеводов, газы регенерации после воздушных холодильников производства изопрена, газы регенерации после осушителей в производствах бутилкаучука.

При выпуске основной продукции на предприятиях СК в остаточных количествах в атмосферу поступают следующие вредные вещества: углеводороды предельные и непредельные нормального строения, ацетон, ацетонитрил, аммиак, ацетальдегид, формальдегид, метанол, фенол, стирол, α -метилстирол, изопрен, бутадиен, пыль органическая и минеральная.

Основные мероприятия по охране воздушного бассейна: применение резервуаров изотермического хранения ожиженных газов;

замена устаревшего пылеочистного оборудования, а также малоэффективных электрофильтров в цехах дегидрирования бутадиена более современные;

замена поршневых компрессоров на турбокомпрессоры в цехах газоразделения; замена устаревших сушилок каучука в производстве бутадиен-стирольных каучуков на современные с меньшим расходом воздуха;

применение каталитического дожига органики, содержащейся в воздухе от вентиляционных агрегатов цехов выделения изопренового каучука;

строительство дополнительных печей каталитического дожига органики, содержащейся в воздухе, отходящем от сушилок в производстве каучука СКМС.

Дальнейшее снижение выбросов в атмосферу в производствах мономеров будет осуществляться за счет строительства новых установок, в которых вместо двухстадийных процессов будут применены одностадийные.

В производстве бутадиена увеличение мощностей предусматривается в первую очередь за счет строительства установок с комплексной переработкой пиролизной фракции С₄.

Действующие производства бутадиена двухстадийным дегидрированием *n*-бутана в перспективе предполагается реконструировать с переводом второй стадии дегидрирования на окислительное дегидрирование *n*-бутана с сокращением почти на 50% общего расхода энергоресурсов.

В производстве изопрена предусматривается дальнейшее усовершенствование действующих производств путем замены катализаторов на более эффективные, квалифицированное использование жидких отходов и снижение содержания вредных веществ в сточных водах. Ведутся также научно-исследовательские работы по созданию новых технологических процессов.

В производстве стереорегулярных каучуков будут внедряться новые каталитические системы, что позволит исключить образование олигомеров и резко снизить выбросы углеводов.

Применение нового стоппера в качестве добавки в производствах бутадиен-стирольных каучуков позволит вдвое снизить остаточное содержание мономеров в латексе после его дегазации, а следовательно, выброса их при сушке каучука, увеличить межремонтный пробег оборудования, а также значительно улучшить качество сточных вод, направляемых на очистку.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие мероприятия разрабатываются для обеспечения безопасности проведения технологических процессов на заводах синтетического каучука?
2. Как организована охрана труда на заводах СК?
3. Расскажите об организации и обязанностях службы техники безопасности на заводах СК.
4. Что называется горением, температурой вспышки, температурой воспламенения жидкости?
5. Какие Вы знаете типы противогазов? Расскажите о правилах пользования противогАЗами.
6. Расскажите о противоаварийной защите технологических процессов производства СК.
7. Расскажите об охране окружающей среды при производстве СК (охране водоемов и воздушного бассейна).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Для более глубокой проработки материала по теме учебника рекомендуем дополнительно ознакомиться со следующей литературой:

1. Кирпичников А. П., Лиакумович А. Г., Победимский Д. Г., Попова Л. М. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков. Л.: Химия, 1981. 264 с.
2. Котельников Г. Р., Струнникова Л. В., Патанов В. И., Арапова И. П. Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов: Обз. инф. Сер. Нефтехимия. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. 80 с.
3. Огородников С. К., Идлис Г. С. Производство изопрена. Л.: Химия, 1978. 276 с.
4. Цайлингольд А. Л., Левин В. А., Чуприн Г. Д. Получение мономеров для СК методом окислительного дегидрирования углеводородов C_4 и C_6 : Обз. инф. Сер. Нефтехимия. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. 48 с.
5. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1975. 736 с.
6. Рейхсфельд В. О., Шейн В. С., Ермаков В. И. Реакционная аппаратура и машины заводов основного органического синтеза и синтетического каучука. Л.: Химия, 1985. 560 с.
7. Беляев В. А., Пастухов А. А., Покровская З. А. Синтез изопрена на основе жидкофазного окисления углеводородов C_6 : Обз. инф. Сер. Нефтехимия. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1975. 26 с.
8. Огородников С. К., Блажин Ю. М. Концентрирование водно-метанольных растворов формальдегида: Обз. инф. Сер. Нефтехимия. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. 60 с.
9. Далин М. А., Колчин М. К., Серебряков Б. Р. Нитрил акриловой кислоты. Баку: Изд-во АН АзССР, 1968. 300 с.
10. Рабкин А. Л., Брагинский О. Б., Шукин Е. П. Экономические проблемы перспективного развития нефтехимической промышленности. М.: Химия, 1979. 50 с.
11. Долгопоск Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источник свободных радикалов. Л.: Химия, 1972. 240 с.
12. Синтетический каучук: 2-е изд./Под ред. И. В. Гармонова. Л.: Химия, 1983. 560 с.
13. Башкатов Т. В., Жигалин Я. Л. Состояние и перспективы развития производства синтетических каучуков//Химия в школе. 1983. № 5.
14. Догадкин П. А., Донцов А. А., Шергинов В. А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1981. 376 с.
15. Соболев В. М., Бородин И. В. Промышленные синтетические каучуки. М.: Химия, 1976. 392 с.
16. Нейман Р. Э. Очерки по коллоидной химии синтетических латексов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1980. 236 с.
17. Андрианов К. А., Хананашвили Л. М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1973. 400 с.
18. Обновленский П. А., Гуревич А. Л., Беляк Д. В. Основы автоматизации химических производств. Л.: Химия, 1975. 528 с.
19. Стефани Е. М. Основы построения АСУ ТП. М.: Энергия, 1982.
20. Кошелев В. П. Основы техники безопасности на предприятиях химической промышленности. М.: Химия, 1977. 279 с.
21. Сорокин Ю. Г., Сибелев М. С. Охрана труда в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Руководящие материалы: Справочник. М.: Химия, 1984. 325 с.

Приложение 1. Словарь терминов, используемых в книге

Адгезия (прилипание) — возникновение связи между поверхностями двух разнородных твердых или жидких тел (фаз), приведенных в соприкосновение.

Вывосливість — число циклов многократной деформации материала до его разрушения.

Высокоэластичность — способность полимерных тел к большим обратным деформациям, не сопровождающимся заметным изменением объема.

Вязкость — свойство материала сопротивляться необратимому изменению формы. Вязкость каучука и резиновой смеси по Мунн — сопротивление вращению дискового ротора в стандартной цилиндрической камере, заполненной испытуемым материалом под давлением при заданных температуре, продолжительности предварительного прогрева материала (1 мин), продолжительности вращения в нем ротора (4 мин); измеряется в условных единицах.

Деформация необратимая (остаточная) — деформация, не исчезающая после устранения причин, вызывающих ее.

Жесткость — сопротивление образца осевому сжатию. Выражается нагрузкой, сжимающей при 80°C за 30 с цилиндрический образец диаметром 10 мм и высотой $10 \pm 0,2$ мм до высоты $4 \pm 0,1$ мм.

Истираемость (изнашиваемость) — свойство материала подвергаться поверхностному разрушению под действием внешнего трения.

Коэффициент истираемости — отношение интенсивности истирания к мощности трения.

Коэффициент морозостойкости — отношение показателей механических свойств, определенных при пониженной температуре, к аналогичным показателям при 23°C .

Коэффициент старения — отношение показателей данного механического свойства материала после старения при определенных условиях (температура, продолжительность и др.) к соответствующим показателям до старения.

Коэффициент теплостойкости — отношение показателей механических свойств, определенных при повышенной температуре, к идентичным показателям при 23°C .

Относительное удлинение при разрыве — отношение приращения длины образца в момент разрыва к длине исходного образца.

Остаточное удлинение при разрыве — отношение длины сложенных частей разорванного образца к длине образца до испытания.

Пластичность — способность материала к необратимым деформациям.

Прочность при разрыве — напряжение, вызывающее разрушение образца определенной формы и размеров при растяжении с заданной скоростью в условиях постоянной температуры испытания.

Сопротивление раздиру — нагрузка, вызвавшая раздир стандартного образца с надрезами при заданной скорости его растяжения, отнесенная к единице первоначальной толщины образца.

Старение — необратимое изменение свойств резины под воздействием тепла, света, кислорода, озона и агрессивных сред.

Твердость — свойство материала сопротивляться проникновению в него тела, не получающего остаточных деформаций.

Твердость резины по Шору А — деформация пружины, подпирающей иглу стандартных размеров, погруженную в образец, при заданном сближении ее опоры с плоской поверхностью образца.

Температура стеклования (T_g) — температура перехода из высокоэластического состояния в стеклообразное; зависит от условий определения.

Температура хрупкости (T_{xp}) — температура перехода от вынужденно-эластического к хрупкому разрыву; зависит от условий определения.

Теплостойкость — стойкость к действию высоких температур ($> 23^\circ\text{C}$).

Эластичность — свойство материала восстанавливать свою форму и размеры после прекращения действия внешних сил.

Эластическое восстановление (восстанавливаемость эластическая) — способность деформированного образца восстанавливать свою первоначальную форму после снятия нагрузки.

Название	Применение	Агрегатное состояние при 23 °С	Плотность, кг/м³ (для газов, кг/л)	Температура, °С				Концентрационные пределы воспламенения в смеси с воздухом, % (по объему)	Предельно допустимая концентрация в рабочих зонах (ПДК), мг/м³	Общая характеристика
				плавления	кипения	вспышки	самовоспламенения			
Аммиак	Рабочий агент холодильных машин, компонент хемосорбента	Газ	681	-77,7	-33,35	—	650	15,0—28,0	20,0	Горючий взрывоопасный газ резко раздражающего действия
Ацетон	Растворитель	Жидкость	790	-95,0	56,0	-18	465	2,2—13,0	200,0	Легколетучая легковоспламеняющаяся токсичная жидкость (ЛВЖ); накапливается в организме
Водород	Сырье для синтеза хлороводорода, триизобутилалюминия и др.	Газ	69	—	—	—	510	4,0—75,0	—	Взрывоопасный газ, при больших концентрациях вызывает удушье, возможны отравления примесями
Гидрохинон	Ингибитор полимеризации мономеров	Твердое тело	1358	170,5	286,2	165	516 (пыль)	7,6 г/см³ (нижний для пыли)	—	Горючий порошок или кристаллы; возможны поражения кожи и глаз
Гипериз (гидропероксид изопропилбензола)	Инициатор полимеризации	Жидкость	1050	—	60 при 27 Па	60	220	—	1,0	Ядовитая, горючая и взрывоопасная, вызывающая ожоги кожи жидкость
Диметилдихлорсилан	Полупродукт в производстве силосанов	Жидкость	1071	-76	70	-28	380	0,8—39,3	—	ЛВЖ раздражающего действия
Дипроксид	Регулятор полимеризации	Твердое тело	—	52	—	—	—	—	—	Выше 30 °С выделяет сероводород
трет-Додецилмеркаптан	То же	Жидкость	0850	—	200—235	88	108	—	5,0	Горючая жидкость, энергично реагирующая с окислителями
Изопропилбензол	Полупродукт в производстве α-метилстирола	Жидкость	0862	-96,0	152,4	34	424	0,68—4,2	50,0	ЛВЖ; токсичен
Персульфат калия	Инициатор эмульсионной полимеризации	Твердое тело	2480 (расплав)	Разлагается при температуре выше 70 °С	—	—	—	—	—	Раствор раздражает кожу, пыль — дыхательные пути. При горении может разлагаться со скоростью взрыва
Пиперилен	В производстве синтетических латексов	Жидкость	691	-140,8	44,1	—	—	2,6—10,3	40,5	ЛВЖ токсического и раздражающего действия
Толуол	Растворитель	Жидкость	867	-95,0	110,6	4,0	536	1,3—6,7	50,0	ЛВЖ, действует на кровь, кроветворные органы и нервную систему
Фенил-β-нафтил-амин (не-озон Д, нафта-м-2)	Антиоксидант	Твердое тело	1,19	107	395,5	—	—	—	—	Оказывает раздражающее действие на кожу
Хлороводород	Сырье при получении хлоропрена из винилацетилена	Газ	1,64	-112	-84	—	—	—	5,0	Газ резкого раздражающего действия
Метилхлорид	Растворитель	Жидкость	1,34	—	-24	—	—	8,2—19,7	5,0	Горючий взрывоопасный ядовитый газ

Тип	Название	Марка	Способ получения	Важнейшие физико-механические свойства вулканизатов при 23 °С	Области применения
Стереорегулярные полимеры изопрена (цис-1,4-изомеры)	цис-1,4-Полиизопрен (цис-изопреновый каучук)	СКИ-3 (I, II и III марки), СКИ-3Д	Полимеризация изопрена в растворе в присутствии стереоспецифического катализатора	Прочность при разрыве — не менее 28,4 МПа, относительное удлинение при разрыве — не менее 700%	СКИ-3 — каучук общего назначения; применяется взамен НК во всех отраслях промышленности СКИ-3Д применяется для изоляции проводов и кабелей
Стереорегулярные полимеры бутадиена (цис-1,4-изомеры)	цис-1,4-Полибутадиен (цис-бутадиеновый каучук)	СКД (I и II марки)	Полимеризация бутадиена в растворе в присутствии стереоспецифического катализатора	Прочность при разрыве для I марки не менее 16 МПа, для II марки не менее 19,5 МПа; относительное удлинение при разрыве не менее 470% (I) и 480% (II), остаточное удлинение при разрыве не более 16% (I) и 12% (II); эластичность по отскоку не менее 45% (I) и 51% (II)	Каучук общего назначения, применяется в смесях с НК, СКИ-3 и СК(М)С
Сополимеры бутадиена со стиролом (α-метилстиролом)	Бутадиен-стирольный, бутадиен-метилстирольный каучуки	СКС-30 АРКМ-15, СКМС-30 АРКМ-15	Сополимеризация бутадиена со стиролом (метилстиролом) в массовом соотношении 70 : 30 (68 : 32) в водной эмульсии при 5—8 °С с введением масла в дегазированный латекс	Прочность при разрыве не менее 24,5 МПа (I группа) и 25,5 МПа (II группа); относительное удлинение при разрыве 550—750%; остаточное удлинение при разрыве не более 28%; эластичность по отскоку	Общего назначения

То же	СКС-30 АРКМ-27 СКМС-30 АРКМ-27	Сополимеризация бутадиена со стиролом (метилстиролом) в массовом соотношении 70 : 30 (68 : 32) в водной эмульсии при 5—8 °С с введением масла в дегазированный латекс	не менее 28% (I группа) и 30% (II группа) Прочность при разрыве не менее 22,0 МПа (высшая категория) и 21,5 МПа (1-я категория); относительное удлинение при разрыве 550—750%; остаточное удлинение при разрыве не более 20%; эластичность по отскоку 28—29%.	
Бутадиен-стирольные (метилстирольные) каучуки	СКС-30 АРК, СКМС-30 АРК	Сополимеризация бутадиена со стиролом (метилстиролом) в массовом соотношении 70 : 30 (68 : 32) в водной эмульсии при 5—8 °С	Прочность при разрыве не менее 27,9 МПа (высшая категория) и 27,4 МПа (1-я категория); относительное удлинение при разрыве 550—750%; остаточное удлинение при разрыве не более 20%. Эластичность по отскоку 38—39%.	Общего назначения
То же	СКС-30 АРП, СКМС-30 АРП	То же, с неметаллическим антиоксидантом — полигардом в количестве 1—2%	Прочность при разрыве не менее 28,4 МПа (высшая категория) и 27,0 МПа (1-я категория); относительное удлинение при разрыве 550—560%; остаточное удлинение при разрыве не более 22%; эластичность по отскоку 33—50%	То же

Тип	Название	Марка	Способ получения	Важнейшие физико-механические свойства вулканизатов при 23 °С	Область применения
Сополимеры бутадиена с нитрилом акриловой кислоты (НАК)	Бутадиен-нитрильный каучук (СКН)	СКН-18, СКН-18 РВДМ, СКН-18М	Сополимеризация бутадиена с НАК при 25—30 °С. Эмульгатор — алкилсульфонат натрия	Содержит 17—20% связанного НАК. Прочность при разрыве 24,5 МПа; относительное удлинение при разрыве 500—525%	Изготовление бензо-, масло- и агрессивностойких изделий
	То же	СКН-26, СКН-26 РВДМ, СКН-26М	Сополимеризация бутадиена с НАК при 25—30 °С. Эмульгатор — некаль	Содержит 27—30% связанного НАК. Прочность при разрыве 26,5—27,5 МПа; относительное удлинение при разрыве 625—650%	То же
	»	СКН-40, СКН-40Т, СКН-40М	То же. Эмульгатор — сульфонат	Содержит 30—40% связанного НАК. Прочность при разрыве 28,4—29,4 МПа; относительное удлинение при разрыве 550%	»
Полимеры хлоропрена	Хлоропреновый каучук	Наирит СР	Полимеризация хлоропрена в водной эмульсии при 40 °С	Пластичность марки А 0,65—0,12, марки Б 0,58—0,64; прочность при разрыве 22—30 МПа. Относительное удлинение при разрыве 800—1000%; эластичность по отскоку 50—55%	В резинотехнической и кабельной промышленности
Полимеры изобутилена	Высокомолекулярный полиизобутилен (молекулярная масса 85 000—200 000) Низкомолекулярный полиизобути-	П-85, П-118, П-155, П-200 П-20	Полимеризация изобутилена при —100 °С в растворе в присутствии катализатора То же	Устойчив к действию кислорода, азота, многих химикатов; обладает хорошими диэлектрическими свойствами Отличается инертностью к действию как кислот,	Для антикоррозионной и гидроизоляционной защиты в виде листового материала Загуститель смазочных масел

	лен (молекулярная масса 20 000)		так и щелочных реагентов		
Сополимеры изобутилена с изопреном	Бутилкаучук	БК-2045, БК-1675	Каталитическая сополимеризация изобутилена с изопреном в растворе при —100 °С	Прочность при разрыве не менее 18 МПа; относительное удлинение при разрыве не менее 600%; эластичность по отскоку 10%	Изготовление автокамер, варочных камер, электроизоляционных резин, футеровки химической аппаратуры
Полисульфиды	Тиокол	Тиокол ДА	Поликонденсация дихлордиэтилового эфира с тетрасульфидом натрия	Прочность при разрыве 4,0—8,0 МПа; относительное удлинение при разрыве 250—430%	Изготовление маслобензостойких резин и уплотнительных материалов
	Жидкий тиокол	—	Полимеризация дихлордиэтилформалия с полисульфидом натрия	Прочность при разрыве 1,0—4,0 МПа; относительное удлинение при разрыве 170—330%	Изготовление герметизирующих паст и замазок для разных отраслей промышленности
Полисилоксаны	Высокомолекулярные каучуки	СКТ, СКТВ, СКТВ-1, СКТЭ, СКТФВ-803	Полимеризация цикло-сидоксанов в присутствии катализаторов	Прочность при разрыве для резин с активными наполнителями 5,6—6,4 МПа; относительное удлинение при разрыве 250—400%; после старения в течение 72 ч при 250 °С прочность при разрыве 3,0—5,5 МПа, относительное удлинение при разрыве 250—300%	В резинотехнической, фармацевтической, медицинской и пищевой промышленности для изготовления тепло- и морозостойких изделий
	Низкомолекулярный каучук	СКТН	То же	Прочность при разрыве 1,5—2,5 МПа; относительное удлинение при разрыве 100—200%; после выдержки в течение 10 сут при 300 °С прочность при разрыве 1,5—2,5 МПа, относительное удлинение при разрыве 80—160%	Изготовление заливочных, обволакивающих, герметизирующих и губчатых изоляционных материалов, стойких при температурах от —60 до +300 °С

Марка	Мономеры, массовое соотношение	Основной эмульгатор	Температура полимеризации, °С	Конверсия мономера, %	Массовое содержание сухого вещества, %	Массовое содержание летучих органических веществ, %	Назначение
<i>Бутадиеновые латексы</i>							
СКД-1	Бутадиен и метакриловая кислота (100:2)	Некаль, сульфолон НП-3	30	60	≥23	≤0,2	Пропитка шинного корда
БК-6	Те же (100:6)	Алкилсульфонат	30	70	≥48	≤0,02	Изготовление самозагущающихся клеев
<i>Бутадиен-стирольные латексы</i>							
СКС-30ШХП	Бутадиен и стирол (70:30)	Мыло синтетических жирных кислот (СЖК)	20	60	≥24	≤0,5	Пропитка шинного корда, заменители кож, пленкообразующие материалы
СКС-30	Марка А: бутадиен и стирол (70:30) с добавкой полистирола	Олеат калия	30	70	≥60	≤0,5	Изготовление пенорезиновых изделий (сидений и пр.)
	Марка Б: бутадиен и стирол (70:30)	Тот же	30	70	≥65	≤0,5	То же
СКС-30ШР	Бутадиен и стирол (70:30)	Некаль или алкилсульфонат натрия + канфольное мыло	50	60	≥30	≤0,3	Пропитка шинного корда, изготовление искусственной кожи, картона и др.
СКС-50ПГ	Те же (50:50)	Мыло СЖК, лейканол	50	75	≥52	≤0,2	Изготовление губчатых изделий, заменителей кожи
СКС-50ГП	Те же (50:50)	Некаль + мыло СЖК	50—60	95	≥48	≤0,5	Изготовление клеев и покрытий тканей
СКС-65ГП	Те же (35:65)	Некаль, сульфолон НП-3	50—60	98—100	≥47	≤0,7	Изготовление водостойких красок и обоев
<i>Бутадиен-нитрильные латексы</i>							
СКС-50ППС	Те же (50:50)	Некаль или сульфолон НП-3 + канфольное мыло	50—60	95	≥48	≤0,5	Изготовление клеенки и герметиков для пищевой промышленности
СКС-30У	Те же (70:30)	Тот же	50	60	≥30	≤0,2	Изготовление клеев, резиноволосняных изделий
СКС-50П	Те же (50:50)	Мыло СЖК и канфоли	30	60	≥65	≤0,1	Изготовление ковров
СКС-50И	Те же (50:50)	Мыло СЖК	50—70	Глубокая	≥48	≤0,3	Изготовление электроизоляционных изделий
БС-85	Те же (15:85)	То же	50—60	Глубокая	≥47	≤0,3	Изготовление ковров
СКС-65/3	Бутадиен, стирол, метакриловая кислота (35:65:3)	Сульфолон НП-3	50—70	Глубокая	≥47	≤0,3	Изготовление краски
<i>Другие бутадиенсодержащие латексы</i>							
СКН-40-1ГП	Бутадиен, НАК и метакриловая кислота (58,5:40:1,5)	Некаль + лейканол	30	Глубокая	≥32	≤0,8	Изготовление клееных нетканых материалов
СКН-40ИХ	Бутадиен и НАК (60:40)	Мыло СЖК	30—40	Глубокая	≥30	≤0,1	Изготовление искусственной кожи
<i>Хлоропреновые латексы</i>							
ДБП-50	Бутадиен и пиперилен (50:50)	Олеат аммония	60	55—60	≥25	≤0,3	Изготовление резино-асбестовых изделий
ДВХБ-70	Бутадиен и винилиденхлорид (30:70)	Мыло СЖК	60	55—60	25—40	≤0,3	Заменитель кожи (кирзы) и получение цементно-латексных смесей
БМК-65-1	Бутадиен, метилметакрилат и метакриловая кислота (35:65:1)	Сульфолон НП-3 или некаль	40—60	Глубокая	≥37,5	≤0,12	Изготовление искусственной кожи
ДМВП-10	Бутадиен и метилвинилпиридин (90:10)	Мыло СЖК	50	90	≥26	≤0,5	Пропитка шинного корда
Наириты Л-4, Л-7	Хлоропрен	Смешанный	40—50	Глубокая	≥32	≤2,0	Изготовление тонкостенных резиновых изделий и клеев
Наирит ЛНТ	»	»	Низкая	»	40—50	2,0	Клей для обуви

Абгаз 50, 89
 Абетиновая кислота 210
 Абсорбция 21, 61
 Агломерация 246
 Адгезия 337
 Адсорбция 21
 Акриламид 214
 Акрилатные каучуки 297, 298
 Акрилонитрил см. Нитрил акриловой кислоты
 Алифатические дигалогенпроизводные 13
 Алкилсульфонаты 211
 Алкоксисилан 285
 Амилены, дегидрирование 94
 Аммиак 328, 338
 Антиагломератор 160, 172, 176, 191
 Ариленсилоксаны 277
 АСУ ТП
 назначение 299
 основные понятия 299
 режимы управления 300
 состав 301
 структурная схема 310
 экономическая эффективность 308 сл.
 Ацетальдегид 103, 110
 Ацетилен
 димеризация 103, 104
 для получения изопрена 97, 98
 свойства 102
 требования к качеству 103
 Ацетон
 для получения изопрена 97, 99
 ПДК 328
 свойства 338
 экстрагент 65
 Ацетонитрил
 свойства 64, 69
 экстрагент 66, 69, 99
 Ацетоновый экстракт 6

Бензин
 газовый 16
 прямогонный 53
 рафинат 53

Бензол
 алкилирование пропиленом 124, 125

Бензол
 алкилирование этиленом 112, 113
 для производства стирола 113
 свойства 327, 328

Бутадиен
 интенсификация производства 11
 методы получения
 дегидрирование бутана 8
 из пиролизных фракций 14
 из этилового спирта 7
 общая характеристика 14
 окислительное дегидрирование бутана 55
 пиролиз нефтепродуктов 7, 20, 52
 С. В. Лебедева 23
 хемосорбция 61
 экономическая оценка 57

ПДК 328
 полимеризация 7
 катализаторы 169
 стереоспецифическая 167
 технологическая схема 171
 растворимость в хемосорбенте 60
 свойства 22, 171, 219, 327
 содержание вредных примесей 154
 сополимеризация
 с изопреном 173, 175
 с нитрилом акриловой кислоты 252

температура вспышки 327
 требования к качеству 56
 хлорирование 109

1,3-Бутадиен см. Бутадиен
 Бутадиен-метилстирольные каучуки (СКМС) см. Бутадиен-стирольные каучуки

Бутадиен-нитрильные каучуки (СКН)
 аппаратуру - технологическое оформление производства 252 сл.

ассортимент 259
 вулканизаты 259, 342
 выделение из латекса 256
 высокотемпературные, свойства 251

Бутадиен-нитрильные каучуки (СКН)
 жесткость 259
 жидкие 258
 карбоксилированные 258
 марки 252
 методы получения 252 сл.
 модифицированные 258
 низкотемпературные, свойства 251

порошкообразные 258
 применение 260
 свойства 259
 стадии производства 252

структура 252
 структурированные 258
 термопластичные 258

Бутадиен-стирольные каучуки (СКС)
 вулканизаты 235, 236, 341
 выделение из латекса 230, 232
 высокотемпературные 215, 218

марки 233, 234
 низкотемпературные 222
 растворные (ДССК) 179 сл.

ассортимент 188
 применение 187
 свойства 186, 187
 синтез 179

технология производства 180 сл.

эмульсионные
 применение 233
 свойства 233, 234
 синтез 209

стадии производства 218

Бутан
 окислительное дегидрирование 54

ПДК 328
 ректификат 31
 свойства 24, 143, 327

сырец 29
 сырье для производства СК 16
 температура вспышки 24, 327

Бутены см. Бутилены

Бутилены (бутены)
 выделение из бутан-бутиленовой фракции 39
 дегидрирование в бутадиен 39
 окислительное дегидрирование 55

ПДК 328
 поглощение серной кислотой 130
 свойства 24
 синтез 140
 строение 24

Бутилкаучук
 вулканизаты 203, 204, 343
 марки 204
 мономер для производства 13
 новая каталитическая система для производства 202

Бутилкаучук
 получение
 в среде метилхлорида 198, 199
 в среде метилхлорида 194 сл.
 в углеводородном растворителе 202
 стадии процесса 196
 применение 203
 синтез 193
 сырье для получения 195, 196
 трет-Бутиллирокатехин 85, 109
 Буферные вещества 212

Вайтон 294
 Вакуумметры 317
 Взрыв 327
 Взрывоопасность 326
 Винацетилен
 гидрохлорирование 105 сл.
 свойства 103

Винилиденфторид 194
 Винилиденхлорид 142, 328
 2-Винилпиридин, ПДК 328
 Винилхлорид 103, 142
 Волгопат 240

Вопрен 258, 520
 Восстанавливаемость эластическая см. Эластическое восстановление
 Вспомогательные материалы, свойства 338, 339

Вулканизация, определение 5
 Вулканизаты 288, 292
 Вымораживание 247
 Выносливость 337
 Высокомолекулярные соединения 140
 Высокополимеры 141
 Вязкость 337

Газ(ы)
 контактный 77
 крекинга 19
 нефтезаводские 18
 нефтепромысловые 15
 пиролиза 19
 путные 15, 16
 природный 15
 стабилизации нефти 17
 сухой 21

Газофракционирующие установки 17
 1,4-Гексадиен 189
 Гексаметилдисилоксан 285
 Гексаметилциклотрисилоксан 273
 Гексафторпропилен 294
 Гетерополиконденсация 150
 Гидрирование 23, 59, 97
 Гидрокрекинг 19
 Гидрохинон 338
 Гипериз 338

Глобулы 5, 213
 Гомополиконденсация 150
 Гомополимер 141
 Горение 326
 Гуттаперча 167

Даксад 221
 Дегидрирование
 бутана в бутадие
 двухстадийное 23 сл.
 катализаторы 25
 одностадийное под вакуумом 40 сл., 57
 окислительное 54
 бутана в *n*-бутилены
 аппаратно-технологическое оформление процесса 31 сл.
 катализаторы 23
 стадии производства 29
n-бутиленов в бутадие 8, 14
 катализаторы 29, 39 сл.
 окислительное 55
 в кипящем слое 32 сл.
 изоамиленов в изопрен 14, 91
 изопентана в изоамилены
 двухстадийное 86
 катализатор 89
 одностадийное 93
 условия 88
 общие сведения 23
 экономическая оценка 57
 этилбензола 118 сл.

Декаметилциклопентасилоксан 277
 Деполимеризация 277 сл.
 Деформация 337
 Дивинил см. Бутадиен
 Дивинилацетилен 103
 Динизобутилен 130
 Диизоцианаты 289
 Димер 140
 Диметилацетамид 64, 67
 Диметилвинилкарбинол 97
 4,4-Диметил-1,3-диоксан (ДМД) 75, 79, 81 сл.
 Диметилдихлорсилан 277, 280 сл., 327, 338
 Диметилдиэтилсилоксановый каучук (СКТЭ) 86
 Диоксаны 78
 Диорганодихлорсилан 13, 277 сл.
 Диолефины 13
 Дипроксид 339, 212, 339
 Диспергаторы 211, 221, 273
 Дисперсионная среда 210
 Дисперсная фаза 210
 Дисплей 305
 Дистилляция
 азеотропная 72
 экономическая оценка 71
 экстрактивная 39, 63 сл., 88

Дихлорбутены (дихлорбутилены) 106
 Дихлордиэтиловый эфир 272, 328
 Дихлорэтан 272, 327, 328
 Дициклопентадиен 189
 трет-Додецилмеркаптан 212, 339
 Дрезинаты 211
 Дюпрен 237, 238

Жесткость 337

Изнашиваемость см. Истираемость

Изоамилены
 дегидрирование 90, 94
 изомеризация 94
 экстрактивная дистилляция 88

Изоамилсерная кислота 94
 Изобутан 16, 78, 127
 Изобутилен (метилпропен)
 выделение из фракции C₄ 128 сл.
 гидратация 129, 132
 конденсация с формальдегидом 75
 методы получения 14, 127
 полимеризация, параметры 206
 свойства 126, 327
 строение 142
 требования к качеству 126, 134

Изобутилсерная кислота 128

Изомеризация
 изоамиленов 94
 каталитическая 21
 пентана 86 сл.

Изопентан
 дегидрирование 86, 93, 100
 методы получения, экономическая оценка 100, 101
 свойства 86, 327

Изопрен
 выделение из фракции C₅ 14, 99
 для получения бутилкаучука 196
 методы получения 14, 74
 дегидрирование 85 сл.
 из ацетилена и ацетона 97
 из изобутилена и формальдегида 74 сл.
 из пропилена 95
 расщепление диметилдиоксана 84
 экономическая оценка 100, 101
 определение 6
 ПДК 73, 328
 полимеризация 155 сл.
 свойства 73, 327

Изопрен
 содержание вредных примесей 154
 строение 142
 требования к качеству 100

Изопрен-нитрильные каучуки 258
 Изопреновые каучуки 153, 166, 340
 Изопропилбензол (кумол) 124, 339
 Ингибиторы полимеризации
 бутадиена 69
 изопрена 74, 85
 нитрила акриловой кислоты 135
 определение 147
 стирола 111
 хлоропрена 241

Инициаторы 145
 Иницирование 145
 Информационно-вычислительный центр 302
 Ионол 159
 Истираемость 337

Катализаторы
 активность 25
 алкилирования 112, 124
 алюмохромовые 28, 46, 47
 гетерогенный фосфатный 83
 гидрохлорирования винилацетилена 106
 дегидратации этиленциангидрина 137
 дегидрирования
 алканов 28
 бутана 28, 54
n-бутиленов 29, 54
 изобутана 127
 изоамиленов 91, 94
 изопентана 89, 93
 углеводородов 25
 этилбензола 118
 дезактивации 159, 172
 дибутиллаурат олова 290
 димеризации
 ацетилена 103
 пропилена 95
 избирательность действия см.
 селективность
 изомеризации 85, 96
 иодсодержащие 169
 ионообменные 132
 кальций-никель-фосфатный 41
 катионной полимеризации 147
 комплекс Густавсона 112
 крекинга 96
 литийалкильные 152
 магний-молибденовый 55
 натрий металлический 7
 никель на кизельгуре 59
 платина на γ -Al₂O₃ 86
 полимеризации
 бутадиена 169
 изопрена 152, 154
 ион-радикальной 148
 катионной 147

Катализаторы
 полимеризации
 координационно-ионной 148
 пропиленоксида 289
 тетрагидрофурана 289
 циклосилоксанов 283
 получения
 бутилкаучука 194, 196
 диметилдиоксана 84
 изопрена 98
 полиизобутиленов 205
 полиуретанов 290
 СКДИ 175
 регенерация 60, 127
 селективность 25
 селективные 59
 серебро на пемзе 75
 системы 153, 154, 169
 сополимеризации
 бутадиена и изопрена 173
 бутадиена и стирола 179
 этилена и пропилена 189
 стабильность 25
 стереоспецифические 9
 сурьмяно-урановые 95
 титановые 153
 фирмы «Гудри» 47
 Фриделя — Крафтса 147, 205
 Циглера — Натта 148, 152, 188
 щавелевая кислота 84
 яды 154

Кель-Ф 294
 Коагуляция 228, 233
 латекса см. Латексы, коагуляция
 Коксование, продукты 116
 Конверсия 25
 Конденсация 21
 Контрольно-измерительные приборы 313
 Конформационное превращение 143
 Коэффициент
 истираемости 337
 морозостойкости 337
 старения 337
 теплостойкости 337

Крекинг 18, 25, 96
 Кремнийорганические полимеры 276
 Креп 6
 Критерий управления 299
 Ксилольные фракции, состав 117
 Кумол см. Изопропилбензол

Латексы
 акрилатные 269
 ассортимент 261, 269
 бутадиен-нитрильные 255, 268, 345
 бутадиеновые 265, 269, 344
 бутадиенсодержащие 345
 бутадиен-стирольные 266, 269, 344

Латексы

винилиденхлоридные 269, 345
винилпиридиновые 269
дегазация
бутадиен-нитрильного 253
бутадиенового 172
изопренового 160
хлоропренового 244
эмульсионной полимеризации 224 сл.
искусственные 261, 270
карбоксилатные 269
коагуляция 5, 246 сл., 256
концентрирование 265, 268
марки 344 сл.
наириты 269
натуральный 5, 261
образование 213
свертывание см. коагуляция
свойства 262, 263
синтетические 261
стадии производства 264, 267
хлоропреновые 268
Лейканол 211, 221
Легучесть 63
Логометры 316

Макромолекула 141
Манометры 317
Маслостойкость 8
Меркаптаны 240
Метан 143
2-Метил-1,3-бутадиен см. Изопрен
Метилбутан см. Изопентан
Метилбутен см. Изоамилен
Метилбутенол (диметилвинилкарби-
нол) 97
Метилбутинол (диметилэтинилкарби-
нол) 97
Метилвинилдихлорсилан 282
2-Метил-5-винилпиридин 328
Метилвинилсилоксановый каучук
(СКТВ) 283, 284
Метилкаучук 6
Метиловый спирт 75, 76, 328
2-Метил-1-пентен 95
2-Метил-2-пентен 95
N-Метилпирролидон 64, 67, 99
Метилпропен см. Изобутилен
α-Метилстирол
выделение из печного масла 125
методы получения 14, 124
ПДК 124
применение 111
свойства 123, 124, 327
требования к качеству 126, 219
α-Метилстирольные каучуки 8; см.
Бутадиен-стирольные каучуки
вулканизаты 235, 236
Метилтрихлорсилан 277

Метилфенилциклотетрасилоксан 281
Метилфенилциклотрисилоксан 282
Метилхлорид 195, 328, 339
рН-Метр 320
Микропроцессоры 306
Микро-ЭВМ 306 сл.
Милливольтметры 314
Молекулярная масса 143, 144
Молекулярно-массовое распределение 143
Молекулярные сита 72
Мономерные звенья 141
Мономеры 9, 13, 140
Мосты сопротивления 316

Наириты 238 сл., 269
Напоромеры 317
Натрий-бутадиеновый каучук (СКБ) 7, 10
Натуральный каучук (НК)
вулканизаты 153, 178, 166, 178
мировое потребление 10
происхождение 5
структура 6
товарные сорта 6
Нафтам-2 (неозон Д) 159, 218, 245
1,5-Нафтилендиизоцианат 289
Некаль 211, 220
Неозон Д см. Нафтам-2
Неопрен 238, 248
Нефть 16, 18
Нитрил акриловой кислоты (НАК, акрилонитрил)
методы получения
из ацетилена и циановодорода 135
из пропилена и аммиака 137 сл.
из этиленоксида и циановодо-
рода 136
экономическая оценка 138
мономер для производства СКН 13, 251
ПДК 328
применение 135
свойства 135, 327
N-Нитрозодифениламины 239

Обезвреживание сточных вод 333
Обрыв цепи 146
Октаметилциклотетрасилоксан 277
Олефины (алкены) 13
Олигомеры 141, 155
Олигооксипропилендиолы 289
Олигоэфиры 13, 289
Оптимизация технологического про-
цесса 299

Охрана

водоемов 331 сл.
воздушного бассейна 334
окружающей среды 331 сл.
труда 324

Пеногаситель 264

Пентан
изомеризация 86 сл.
ПДК 86
свойства 16, 86, 143
Пентатриаконтан 143
Персульфат калия 339
Печное масло 14, 112, 121
Пиперилен 93, 339
Пиролиз 19, 52, 116
Пирометры 314
Пластичность 337
Платформинг 116
Пожароопасность 326
Показатель преломления 321
Полиакрилонитрил 142
Полиалкилбензолы (ПАБ) 112, 116, 124

Полибутены см. Полиизобутилены
цис-1,4-Полибутадиен (СКД)
вулканизаты 177, 178, 340
методы получения 9, 173 сл.
обезвреживание 172
свойства 168
сополимер с изопреном (СКДИ) 173 сл.
стабилизация 172
стадии производства 171
строение 168
сушка 172
требования к качеству 173
Поливинилиденхлорид 142
Поливинилхлорид 142
Полиизобутилены (полибутены)
вулканизаты 342
высокомолекулярные
марки 207
методы получения 205
применение 208
свойства 208
строение 142
транс-1,4-Полиизопрен 167

цис-1,4-Полиизопрен
вулканизаты 153, 164 сл., 340
методы получения 8, 340
применение 340
стадии производства 156
строение 8, 142, 152
требования к качеству 164, 165

Поликонденсация 150

Полимергомолог 143

Полимеризация
анионная 148

Полимеризация

влияние давления 147, 150
влияние температуры 150
высокотемпературная 215
ионная 145
ион-радикальная 145, 148
катионная 147
координационно-анионная 148
координационно-ионная 147
низкотемпературная 215
определение 145
радикальная 145
стереоспецифическая
бутадиена 167
изопрена 151 сл.
определение 149
применение в промышленности СК 154
термокаталитическая 277
хлоропрена 242 сл.
циклосилоксанов 278, 282 сл.
эмульсионная 210 сл.

Полимерная цепь 141

Полимеры
линейные 141
молекулярная масса 141
названия 141
определение 140
сетчатые 149
стереорегулярные 148
Полиорганосилоксаны 276
транс-1,4-Полипентенамер 9, 12
Полисилоксаны 343; см. также Силок-
сановые каучуки
Полистириллитий 184
Полистирол 142
Полисульфидные каучуки см. Тио-
колы
Политетрафторэтилен 142
Полихлоропрены 238, 241, 250, 249;
см. также Хлоропреновые каучуки
Полиэтилен 140, 142, 143
Потенциометры 315
Пропан 143
Пропен см. Пропилен
Пропилен (пропен) 13, 124
димеризация 95
Противоаварийная защита 330
Противогазы 328, 329

Расходомеры 318

Регуляторы, определение 146

Резины

на основе каучуков
акрилатных 297
бутадиен-нитрильных 259
бутадиен-стирольных 235
бутилкаучука 203
α-метилстирольных 235
натурального 153, 178

Резины

- на основе каучуков
 - цис-полибутадиена 177
 - цис-полиизопрена 153, 164 сл.
 - силоксановых 287
 - тиоколов 296
 - фторкаучуков 295
 - хлоропреновых 249, 342
 - этиленпропиленовых 192
- определение 5
- Ректификация 117
 - вакуумная 121
- Рефрактометр 321
- Ронгалит 221
- Рост цепи 146
- Ротаметры 319
- Севанит 238
- Серум 230
- Силоксановые каучуки
 - вулканизаты 287, 343
 - жидкие (СКТН) 286
 - методы получения 277, 279
 - стадии производства 278
 - строение 276
 - типы 286
- Синтетические каучуки (СК)
 - классификация 9
 - марки 340
 - мировое потребление 10
 - общего назначения 9
 - основные типы 340
 - перспективы производства 10
 - пути снижения стоимости 12
 - специального назначения 9, 271 сл.
 - способы производства 9
 - стереорегулярные 151 сл.
 - сырье для производства 11
- Системы оборотного водоснабжения 332
- Сливкоотделение 265
- Смокед-шит 6
- Совпрен 7
- Созревание щелочное 245
- Сомомеры 13
- Сополимеризация 149
- Сополимеры 141
- Соппротивление раздиру 337
- Спектрометр 321
- Старение 337
- Степень полидисперсности 143
- Степень полимеризации 141
- Стирол
 - выделение из печного масла 121
 - концентрационные пределы воспламенения 327
 - методы получения 14
 - ПДК 111, 328
 - применение 111, 251

Стирол

- свойства 111
- строение 142, 327
- требования к качеству 123, 219, 266
- Стопперы см. Ингибиторы полимеризации
- Сульфенол 176
- Сульфохлорирование 296
- Сшивающие агенты 149
- Твердость 337
- Температура
 - воспламенения 327
 - вспышки 327
 - стеклования 337
 - хрупкости 337
- Теплостойкость 337
- Термометры 313
- Термопреобразователи сопротивления 315
- Термоэластопласты
 - бутадиен-стирольные (ДСТ) 180, 187
 - получение 293
 - уретановые 288
- Тетрагидрофуран 289
- Тетрамер 141
- Тетраметилдвинилдисилоксан 285
- Тетрафторэтилен 142
- Техника безопасности 323 сл.
- Тиокол ДА 272, 343
- Тиоколы (полисульфидные каучуки)
 - вулканизаты 343
 - жидкие 275
 - поликонденсация 273
 - получение 273
 - применение 274
 - свойства 274
 - типы 272
- 2,4-Толуилendiизоцианат 289
- Толуол 327, 339
- Триизобутилен 130
- Трилон Б 221
- Тример 140
- Триметилкарбинол 129
- Триметилхлорсилан 277
- 1,2,2-Трифторхлорэтан 294
- Трифторхлорэтилен 294
- 1,2,3-Трихлорпропан 272
- Тягомеры 317
- Тягонапоромеры 317
- Удлинение при разрыве 337
- Упаривание 265
- Уретановые каучуки 290 сл.
- Уровнемеры 317

- Фенил-β-нафтиламин (нафтам-2, неозон Д) 159, 339
- Фентназин 239
- Флокуляция 246
- Формальдегид 75
- Фторкаучуки 294
- Фторолефины 293
- Фторопласт-4 см. Политетрафторэтилен
- Фторорганические соединения 13
- Фузельная вода 70
- Фурфурол 64

- Хайпалон 295
- Хемосорбенты 60, 63
- Хемосорбционный форконтакт 59
- Хемосорбция 60 сл.
 - экономическая оценка 71
- 1-Хлор-1,3-бутадиен 110
- 2-Хлор-1,3-бутадиен 105
- 4-Хлор-1,2-бутадиен 105
- Хлороводород 339
- Хлоропрен
 - димеры 110
 - методы получения 14, 102
 - общая характеристика 7, 238
 - ПДК 102, 328
 - ректификат 108
 - свойства 101, 327
 - синтез
 - из ацетиленов 102 сл.
 - из бутадиена 108 сл.
 - структура 238
 - сырец 107
 - эмульсионная полимеризация 238
- Хлоропреновые каучуки
 - вулканизаты 249, 342
 - выделение из латекса 246 сл.
 - мономеры 13
 - применение 249
 - свойства 8, 249
 - стадии производства 242
- Хлоропреновые латексы 345
- Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) 295 сл.
 - вулканизаты 296
- 2-Хлорэтилвинилэфир 297

Цеолиты 72

- Циклогексан, ПДК 328
- 1,5-Циклооктадиен 189
- Циклопентадиен 155
- Циклосилоксаны 277
- Циклотетрасилоксаны 282
- Циклотрисилоксаны 282

Щавелевая кислота 82

- Экстрагенты, свойства 64
- Эластическое восстановление 337
- Эластичность 337
- Электронно-вычислительные машины 306
- Эмульгаторы 210
- Этан 143
- Этилакрилат 297
- Этилбензол
 - выделение из ксилольных фракций 116
 - дегидрирование 117
 - ПДК 328
 - схема получения 114 сл.
 - товарный, требования 117
- Этилен 140 (этен)
 - гидратация 8
 - для алкилирования бензола 114
 - мономер в производстве СК 13
 - сополимеризация с пропиленом 189
 - строение 142
- Этиленпропиленовые каучуки
 - вулканизаты 192
 - получение 188 сл.
 - применение 193
 - свойства 192
 - типы 189
- Этилендиангидрин 137
- Этилендиборборнен 189
- Этиловый спирт
 - для получения бутадиена 7
 - ПДК 328
 - получение гидратацией этилена 8
 - свойства 327
- Этилсерная кислота 8
- Этилхлорид 327, 328

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ	13
Глава 1. Использование углеводородов нефти и газа для синтеза мономеров	13
1.1. Получение мономеров для многотоннажных синтетических каучуков	13
1.2. Сырье для синтеза мономеров	15
1.2.1. Природный газ	15
1.2.2. Попутные газы	15
1.2.3. Газы стабилизации нефти	17
1.2.4. Нефтезаводские газы	18
Контрольные вопросы	22
Глава 2. Получение бутадиена	22
2.1. Свойства бутадиена	22
2.2. Получение бутадиенсодержащих фракций дегидрированием бутана	23
2.2.1. Двухстадийное дегидрирование бутана	23
2.2.2. Одностадийное дегидрирование бутана в бутадиен под вакуумом	45
2.3. Получение бутадиенсодержащих фракций при пиролизе нефтепродуктов	52
2.4. Получение бутадиена окислительным дегидрированием бутана и <i>n</i> -бутиленов	53
2.4.1. Окислительное дегидрирование бутана	54
2.4.2. Окислительное дегидрирование <i>n</i> -бутиленов	55
2.5. Требования к качеству бутадиена, предназначенного для полимеризации в эмульсиях и растворах	56
2.6. Экономическая оценка основных методов получения бутадиена	57
Контрольные вопросы	57
Глава 3. Разделение бутадиенсодержащих фракций	58
3.1. Предварительная подготовка бутадиенсодержащих фракций C_4	58
3.2. Хемосорбция	60
3.3. Экстрактивная дистилляция	63
3.3.1. Одноступенчатая экстрактивная дистилляция	64
3.3.2. Двухступенчатая экстрактивная дистилляция	66
3.4. Экономическая оценка методов хемосорбции и экстрактивной дистилляции	71
3.5. Азеотропная дистилляция	72
3.6. Разделение углеводородов на цеолитах	72
Контрольные вопросы	73
Глава 4. Получение изопрена	73
4.1. Свойства изопрена и основные методы его получения	73
4.2. Получение изопрена из изобутилена и формальдегида	74
4.2.1. Получение формальдегида и изобутилена	75

4.2.2. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана с применением серной кислоты	79
4.2.3. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана с применением щавелевой кислоты	81
4.2.4. Расщепление 4,4-диметил-1,3-диоксана	83
4.3. Получение изопрена дегидрированием изопентана и изоамиленов	85
4.3.1. Двухстадийное дегидрирование изопентана	85
4.3.2. Одностадийное дегидрирование изопентана	93
4.3.3. Дегидрирование изоамиленов, выделенных из фракции C_5 переработки нефти	93
4.3.4. Окислительное дегидрирование изопентана и изоамиленов	94
4.4. Синтез изопрена из пропилена	95
4.5. Получение изопрена из ацетилена и ацетона	97
4.6. Выделение изопрена из фракции C_5 пиролиза жидких нефтепродуктов	99
4.7. Требования к качеству изопрена	99
4.8. Экономическая оценка основных методов получения изопрена	101
Контрольные вопросы	101
Глава 5. Получение хлоропрена	101
5.1. Свойства хлоропрена и основные методы его получения	101
5.2. Получение хлоропрена из ацетилена и хлороводорода	102
5.2.1. Димеризация ацетилена в винилацетилен	103
5.2.2. Гидрохлорирование винилацетилена	105
5.3. Получение хлоропрена из бутадиена	108
Контрольные вопросы	111
Глава 6. Получение стирола и α -метилстирола	111
6.1. Свойства стирола	111
6.2. Получение стирола	112
6.2.1. Получение этилбензола	112
6.2.2. Выделение этилбензола из ксилольных фракций	116
6.2.3. Дегидрирование этилбензола	117
6.2.4. Выделение стирола из печного масла и дополнительная очистка	121
6.3. Свойства α -метилстирола	123
6.4. Получение α -метилстирола	124
Контрольные вопросы	126
Глава 7. Получение изобутилена	126
7.1. Свойства, способы получения и области применения изобутилена	126
7.2. Получение изобутилена дегидрированием изобутана	127
7.3. Выделение изобутилена из смесей углеводородов C_4	128
7.3.1. Поглощение изобутилена серной кислотой	128
7.3.2. Выделение изобутилена на ионообменных катализаторах	132
Контрольные вопросы	134
Глава 8. Получение нитрила акриловой кислоты	135
8.1. Области применения и свойства нитрила акриловой кислоты	135
8.2. Способы получения нитрила акриловой кислоты	135
8.2.1. Получение НАК из ацетилена и циановодорода	135
8.2.2. Получение НАК из этиленоксида и циановодорода	136
8.2.3. Получение НАК из пропилена и аммиака	137
Контрольные вопросы	139

ЧАСТЬ ВТОРАЯ. СИНТЕЗ КАУЧУКОВ	140
Глава 9. Общие сведения о синтезе каучуков	140
9.1. Понятие о высокомолекулярных соединениях	140
9.2. Полимеризация	144
9.2.1. Радикальная полимеризация	145
9.2.2. Ионная и координационно-ионная полимеризация	147
9.2.3. Ион-радикальная полимеризация	148
9.2.4. Стереоспецифическая полимеризация	149
9.2.5. Сополимеризация	149
9.2.6. Влияние температуры и давления на скорость полимеризации	150
9.3. Поликонденсация	150
<i>Контрольные вопросы</i>	151
Глава 10. Стереорегулярные изопреновые и бутадиеновые каучуки	151
10.1. Общие сведения о стереоспецифической полимеризации изопрена	151
10.2. Влияние основных технологических факторов на структуру и свойства <i>цис</i> -1,4-полиизопрена	154
10.3. Получение <i>цис</i> -1,4-полиизопрена	156
10.3.1. Полимеризация изопрена	156
10.3.2. Деактивация катализатора, стабилизация полимера и отмывка полимеризата	159
10.3.3. Выделение полимера из полимеризата	160
10.3.4. Обезвоживание и сушка каучука	160
10.4. Требования к качеству <i>цис</i> -полиизопрена	164
10.5. Свойства и области применения резин на основе <i>цис</i> -1,4-полиизопрена	165
10.6. <i>транс</i> -1,4-Полиизопрен	167
10.7. Общие сведения о стереоспецифической полимеризации бутадиена	167
10.8. Влияние основных технологических факторов на структуру и свойства <i>цис</i> -полибутадиена	168
10.9. Получение <i>цис</i> -полибутадиена	171
10.9.1. Полимеризация бутадиена	171
10.9.2. Деактивация катализатора и стабилизация полимера	172
10.9.3. Дегазация полимеризата, обезвоживание и сушка каучука	172
10.10. Требования к качеству <i>цис</i> -1,4-полибутадиена	172
10.11. Получение сополимера <i>цис</i> -1,4-бутадиена с изопреном (каучук СКДИ)	172
10.11.1. Прием и очистка мономеров	174
10.11.2. Очистка возвратного растворителя	174
10.11.3. Приготовление каталитического комплекса	175
10.11.4. Сополимеризация бутадиена и изопрена	175
10.11.5. Дегазация полимеризата	176
10.11.6. Выделение, сушка и упаковка каучука	176
10.12. Масло- и саженатолненные каучуки	176
10.13. Свойства и области применения резин на основе <i>цис</i> -полибутадиена	177
<i>Контрольные вопросы</i>	179
Глава 11. Растворимые бутадиен-стирольные каучуки	179
11.1. Общие сведения о бутадиен-стирольных каучуках и термоэластопластах	179
11.2. Получение растворных бутадиен-стирольных каучуков и термоэластопластов	180
11.2.1. Технология производства каучука ДССК-25	180
11.2.2. Технология производства термоэластопласта ДСТ-30	182
11.3. Свойства и области применения растворных бутадиен-стирольных каучуков	186
<i>Контрольные вопросы</i>	188

Глава 12. Этиленпропиленовые каучуки	188
12.1. Общие сведения об этиленпропиленовых каучуках	188
12.2. Получение этиленпропиленовых каучуков	189
12.3. Свойства этиленпропиленовых каучуков и резин на их основе. Области применения	192
<i>Контрольные вопросы</i>	193
Глава 13. Бутилкаучук и полиизобутилен	193
13.1. Общие сведения о бутилкаучуке	193
13.2. Получение бутилкаучука в среде метилхлорида	194
13.2.1. Приготовление раствора катализатора	196
13.2.2. Приготовление исходной смеси мономеров, полимеризация и выделение каучука	197
13.2.3. Разделение возвратных продуктов	200
13.3. Получение бутилкаучука в углеводородном растворителе	202
13.4. Свойства и области применения бутилкаучука	203
13.5. Получение полиизобутиленов	205
13.6. Свойства и области применения полиизобутиленов	207
<i>Контрольные вопросы</i>	209
Глава 14. Синтетические каучуки эмульсионной полимеризации	209
14.1. Общие сведения об эмульсионных каучуках	209
14.2. Эмульгаторы и другие компоненты эмульсионной полимеризации	210
14.3. Механизм эмульсионной полимеризации	212
<i>Контрольные вопросы</i>	215
Глава 15. Эмульсионные бутадиен-стирольные (α-метилстирольные) каучуки	215
15.1. Высоко- и низкотемпературная полимеризация	215
15.2. Получение бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков	218
15.2.1. Приготовление растворов компонентов	218
15.2.2. Эмульсионная полимеризация	222
15.2.3. Дегазация латекса	224
15.2.4. Выделение каучука из латекса, сушка и упаковка	228
15.3. Свойства и области применения бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков и резин на их основе	233
<i>Контрольные вопросы</i>	237
Глава 16. Хлоропреновые каучуки	237
16.1. Общие сведения о полихлоропрене	237
16.2. Компоненты системы эмульсионной полимеризации хлоропрена	239
16.3. Влияние температуры полимеризации и конверсии хлоропрена на качество полихлоропрена	241
16.4. Получение хлоропреновых каучуков	242
16.4.1. Полимеризация хлоропрена	242
16.4.2. Дегазация хлоропренового латекса	244
16.4.3. Щелочное созревание латекса	245
16.4.4. Выделение каучука из латекса	246
16.5. Свойства и области применения хлоропреновых каучуков и резин на их основе	249
<i>Контрольные вопросы</i>	251
Глава 17. Бутадиен-нитрильные каучуки	251
17.1. Общие сведения о бутадиен-нитрильных каучуках	251
17.2. Получение бутадиен-нитрильных каучуков	252
17.2.1. Сополимеризация бутадиена с НАК	252
17.2.2. Дегазация бутадиен-нитрильного латекса	253
17.2.3. Выделение каучука из латекса, сушка и упаковка	256

17.3. Модифицированные бутадиен-нитрильные каучуки	258
17.4. Свойства и области применения бутадиен-нитрильных каучуков и резин на их основе	258
<i>Контрольные вопросы</i>	260
Глава 18. Синтетические и искусственные латексы	261
18.1. Общие сведения	261
18.2. Синтетические латексы	261
18.2.1. Свойства синтетических латексов	262
18.2.2. Получение и применение синтетических латексов	264
18.3. Искусственные латексы	270
<i>Контрольные вопросы</i>	271
Глава 19. Синтез малотоннажных каучуков специального назначения	271
19.1. Полисульфидные каучуки (тиоколы)	272
19.1.1. Типы выпускаемых тиоколов и исходное сырье для их получения	273
19.1.2. Получение тиоколов	274
19.1.3. Свойства и области применения тиоколов	276
19.2. Силоксановые каучуки	277
19.2.1. Получение силоксановых каучуков	286
19.2.2. Типы, свойства и применение силоксановых каучуков	288
19.3. Уретановые каучуки	288
19.3.1. Типы выпускаемых уретановых каучуков и исходное сырье для их получения	290
19.3.2. Получение уретановых каучуков	293
19.3.3. Свойства и области применения уретановых каучуков	293
19.4. Фторкаучуки	294
19.4.1. Типы выпускаемых фторкаучуков и исходное сырье для их получения	294
19.4.2. Свойства и области применения фторкаучуков	295
19.5. Хлорсульфированный полиэтилен	297
19.6. Акрилатные каучуки	298
<i>Контрольные вопросы</i>	298

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ. АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ 299

Глава 20. Автоматизированные системы управления технологическими процессами (АСУ ТП) в производстве синтетического каучука	299
20.1. Основные понятия об АСУ ТП	299
20.2. Функциональное назначение АСУ ТП	301
20.3. Состав АСУ ТП	302
20.4. Работа информационно-вычислительного центра	304
20.5. Характеристика электронно-вычислительной машины и связь с объектом управления	306
20.6. Применение микропроцессоров в управлении технологическими процессами	308
20.7. Экономическая эффективность АСУ ТП, применяемых в производстве синтетического каучука	312
20.8. Средства получения и преобразования информации	312
20.8.1. Основные сведения об измерительной технике	313
20.8.2. Контрольно-измерительные приборы	322
20.8.3. Автоматические регуляторы	322
<i>Контрольные вопросы</i>	322

Глава 21. Техника безопасности на производствах синтетического каучука	323
21.1. Общие сведения	323
21.2. Охрана труда на производствах синтетического каучука	324
21.3. Организация службы техники безопасности на производствах синтетического каучука	325
21.4. Пожаро- и взрывоопасные свойства веществ	326
21.5. Противоаварийная защита на производствах синтетического каучука	330
21.6. Охрана окружающей среды при производстве синтетического каучука	331
21.6.1. Охрана водоемов	331
21.6.2. Охрана воздушного бассейна	334
<i>Контрольные вопросы</i>	335
Библиографический список рекомендуемой литературы	336
Приложение 1. Словарь терминов, используемых в книге	337
Приложение 2. Свойства некоторых вспомогательных материалов, используемых в производстве синтетических каучуков	338
Приложение 3. Основные типы и марки синтетических каучуков, выпускаемых в СССР	340
Приложение 4. Основные типы и марки синтетических латексов, выпускаемых в СССР	344
Предметный указатель	346