

БАКАЛАВРИАТ И МАГИСТРАТУРА

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ
В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ.
СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ

Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков



Н. М. РОВКИНА, А. А. ЛЯПКОВ

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
ПОЛИМЕРОВ**
**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ
В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ**
СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ

Учебное пособие



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА •
• КРАСНОДАР •
2019

УДК 678.674

ББК 24.7я73

Р 58

Ровкина Н. М., Ляпков А. А.

Р 58 Химия и технология полимеров. Технологические расчеты в синтезе полимеров. Сборник примеров и задач: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 168 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-3727-6

В учебном пособии собраны примеры и задания по расчету основных технологических параметров процессов получения полимеров: размеров реакционных аппаратов, загрузки сырья, тепловой нагрузки реакторов, расхода теплоносителей (хладагентов) и др.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки, входящим в УГСН: «Химия», «Химические технологии». Кроме того, оно может служить практическим руководством для инженерно-технических работников предприятий, производящих высокомолекулярные соединения.

УДК 678.674

ББК 24.7я73

Рецензенты:

Н. А. БАУМАН — кандидат технических наук, директор дирекции химии и переработки полимеров ООО НИОСТ (г. Томск);

А. В. БОРИЛО — кандидат химических наук, главный технолог ИХН СО РАН.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2019

© Н. М. Ровкина,

А. А. Ляпков, 2019

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2019

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Элементы расчетов химико-технологических процессов	6
1.1. Массовый, объемный и мольный состав реакционной смеси	6
1.2. Характеристики газовых смесей	7
1.3. Основные критерии стадий химического превращения	10
1.4. Элементы расчетов химических реакторов	12
1.5. Тепловые расчеты химико-технологических процессов	14
1.6. Соотношение единиц измерения	17
1.7. Справочные сведения	18
1.8. Примеры и задачи к главе 1	30
Глава 2. Получение полиолефинов в промышленности	33
2.1. Получение полиэтилена	34
2.2. Полиэтилен высокого давления	35
2.3. Полиэтилен низкого давления	41
2.4. Полиэтилен среднего давления	43
2.5. Получение полипропилена в промышленности	43
2.6. Производство полиизобутилена	46
2.7. Примеры и задачи к главе 2	47
Глава 3. Получение синтетических каучуков	63
3.1. Каучуки общего назначения	63
3.2. Каучуки специального назначения	66
3.3. Примеры и задачи к главе 3	68
Глава 4. Получение поливинилацетата	72
4.1. Производство растворов ПВА	72
4.2. Производство полимеров и сополимеров винилацетата эмульсионным методом	74
4.3. Производство поливинилацетата суспензионным методом	77
4.4. Примеры и задачи к главе 4	78
Глава 5. Производство полимеров и сополимеров стирола	81
5.1. Производство полистирола, ударопрочного полистирола и сополимеров акрилонитрила, бутадиена и стирола в массе	81
5.2. Производство полимеров и сополимеров стирола суспензионным способом	82
5.3. Производство полимеров и сополимеров стирола эмульсионным способом	88
5.4. Примеры и задачи к главе 5	90
Глава 6. Полимеры и сополимеры хлористого винила	96
6.1. Полимеризация хлористого винила в массе	96

6.2. Технология получения суспензионного ПВХ	99
6.3. Технология производства латексного ПВХ	101
6.4. Примеры и задачи к главе 6	103
Глава 7. Акриловые полимеры	109
7.1. Получение полиметилметакрилата в массе мономера	109
7.2. Полимеризация в суспензии	113
7.3. Производство акриловых полимеров эмульсионным способом	116
7.4. Примеры и задачи к главе 7	118
Глава 8. Расчеты рецептур в производстве алкидных смол	121
8.1. Химическая природа алкидов	121
8.2. Расчет рецептур алкидов по средней функциональности реакционной смеси	122
8.3. Примеры и задачи к главе 8	124
Глава 9. Фенолоальдегидные смолы и другие полимеры	134
9.1. Особенности взаимодействия фенолов с альдегидами. Строение и отверждение фенолоальдегидных смол	134
9.2. Технология производства фенолоальдегидных смол	141
9.3. Примеры и задачи к главе 9	149
Список литературы	166

Введение

Целью настоящего учебного пособия является закрепление знаний по дисциплинам «Общая химическая технология полимеров» и «Технология пластических масс», а также приобретение навыков технологических расчетов по различным процессам. Основное внимание в методических указаниях уделено основным стадиям в технологической схеме получения полимеров – стадиям химического превращения мономеров и другого сырья в полимеры.

Задачи и расчеты посвящены наиболее востребованным и перспективным полимерам и технологическим процессам их получения.

Методические указания содержат примеры решения задач, а также задачи по расчету основных технологических параметров: размеров реакционных аппаратов, загрузки сырья, тепловой нагрузки реакторов, расхода теплоносителей (хладагентов) и др.

Задачи можно использовать для решения на групповых практических занятиях, а можно и в качестве индивидуальных заданий, в том числе и при подготовке к выполнению курсовых и выпускных квалификационных проектов.

В методические указания включены некоторые справочные сведения, а также основные теоретические моменты, необходимые для выполнения химико-технологических расчетов.

Глава 1. Элементы расчетов химико-технологических процессов

1.1. Массовый, объемный и мольный состав реакционной смеси

Количество вещества n – одна из основных величин, характеризующая численностью содержащихся в веществе структурных единиц (атомов, молекул, ионов и др.). Единицей вещества является моль.

Мольная масса – масса 1 моль вещества:

$$M = \frac{m}{n}.$$

Мольный объем – объем 1 моль вещества:

$$V_M = \frac{V}{n}.$$

Массовая доля компонента в смеси – соотношение массы компонента i , содержащегося в смеси, и общей массы смеси:

$$\varpi_i = \frac{m_i}{m}.$$

Мольная доля компонента в смеси – соотношение количества компонента i и общего количества смеси:

$$x_i = \frac{n_i}{n}.$$

Объемная доля компонента в смеси – соотношение приведенного (к обычному давлению и температуре смеси) объема компонента и общего объема смеси:

$$\Phi_i = \frac{V_i}{V}.$$

Показатель *объемная доля* используется, как правило, для характеристики газовых смесей и для идеальных газов на основании закона Авогадро совпадает с показателем *мольная доля*.

Мольное отношение – отношение количества вещества компонента к количеству вещества остальной части смеси.

Объемное отношение – отношение объема компонента к объему остальной части смеси.

Массовое отношение – отношение массы компонента к массе остальной части смеси.

Мольная концентрация – отношение количества вещества компонента к общему объему смеси:

$$C_i = \frac{n_i}{V}.$$

Массовая концентрация – отношение массы компонента к общему объему смеси:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V}.$$

Для перевода массовых долей в мольные находят массу каждого компонента в 1 кг (или в 100 кг, если массовые доли выражены в процентах) смеси и делят массу компонента на его относительную мольную массу, определяя количество компонента (кмоль). Затем делят число моль каждого компонента на сумму общего числа моль и получают мольные доли компонентов.

Для пересчета мольных долей в массовые определяют количество каждого компонента в 1 кмоль смеси (или 100 кмоль смеси, если используют мольные проценты) и определяют массу каждого компонента, умножая количество компонента на его относительную мольную массу. Затем находят массовую долю, деля массу каждого компонента на общую массу смеси.

1.2. Характеристики газовых смесей

Технологические расчеты некоторых производств требуют применения газовых законов, характеризующих любое состояние газа и устанавливающих взаимосвязь объема, давления и температуры. Приводимые в литературе и задачах объемы газов принято относить к нормальным условиям ($T_0 = 0^\circ\text{C} = 273,15\text{ K}$; $P_0 = 760\text{ мм рт. ст.} = 101325\text{ Па}$ или $0,101325\text{ МПа}$).

При нормальных условиях мольный объем любого газа равен $22,41383\text{ м}^3/\text{кмоль}$ (закон Авогадро).

Для вычислений, связанных с массой, давлением, температурой и объемом газов, применяется уравнение Менделеева – Клапейрона для идеального газа:

$$\text{для 1 моль} \quad P \cdot V = R \cdot T,$$

$$\text{для } n \text{ моль} \quad P \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T,$$

где P – давление газа, Па; V – объем газа, м^3 ; n – количество вещества, моль; m – масса газа, кг; M – мольная масса газа, кг/моль ; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31441\text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$; T – температура, К ($T = t^\circ\text{C} + 273,15$).

Для приведения объема газа данной массы к реальным условиям применяют уравнение состояния:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0}.$$

Для определения общего давления смеси газов используют *закон Дальтона*: давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n.$$

Из этого следует, что парциальное давление компонента газовой смеси равно произведению общего давления на объемную (мольную) долю данного компонента:

$$p_i = P \cdot \varphi_i = P \cdot x_i.$$

Объем газовой смеси равен сумме парциальных объемов компонентов:

$$V = v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_n.$$

Из закона Дальтона вытекает очень важное следствие: если известны объемный или мольный состав газовой смеси, то все ее физические константы (мольная масса, плотность, теплоемкость и т. д.), подчиняющиеся *правилу аддитивности*, можно вычислить по правилу смешения.

Так, средняя мольная масса газовой смеси равна (в кг/кмоль):

$$M_{\text{ср}} = x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2 + \dots + x_n \cdot M_n.$$

Средняя плотность газовой смеси (аналогично определяют и плотность индивидуальных газов) равна (в кг/м³):

$$\rho_{\text{ср}} = \frac{M_{\text{ср}}}{22,41383}.$$

Относительную плотность газа по воздуху определяют делением его плотности на плотность воздуха (при нормальных условиях плотность воздуха равна 1,293 кг/м³):

$$\Delta = \frac{\rho}{1,293}.$$

В большинстве технических расчетов могут быть использованы законы идеальных газов. Однако в ряде случаев следует учитывать отклонения от закона идеального газа, связанные с природой молекул. При этом нужно оценить значения параметров, выше которых использование газовых законов для идеального состояния приводит к недопустимым ошибкам. В большинстве расчетных методов используются теоретические уравнения с эмпирическими константами, которые не даются теорией.

Модификацией простого выражения $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ является *уравнение состояния Ван-дер-Ваальса*:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T,$$

где a и b – эмпирические константы, учитывающие свойства молекул.

Более современными являются следующие уравнения состояния:

- 1) *уравнение состояния Редлиха – Квонга*

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{T^{0.5} \cdot V \cdot (V + b)};$$

- 2) *уравнение состояния Ли – Эрбара – Эдмистера*

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V \cdot (V - b)} + \frac{b \cdot c}{V \cdot (V - b) \cdot (V + a)};$$

- 3) *уравнение состояния Барнера – Адлера*

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V \cdot (V - b)} + \frac{c}{V \cdot (V - b)^2} + \frac{d}{V \cdot (V - b)^3} + \frac{e}{V \cdot (V - b)^4},$$

где a, b, c, d, e – коэффициенты, определяемые расчетным путем и учитывающие несферичность молекул и критические параметры вещества.

Плотность реального газа можно определить с помощью уравнений или по диаграммам. Для высоких давлений (до 10...15 МПа) рекомендуется пользоваться *уравнением Беатти – Бриджмена*:

$$P = \frac{R \cdot T}{V^2} \cdot \left(1 - \frac{c}{V \cdot T^3}\right) \cdot \left[V + B_0 \cdot \left(1 - \frac{b}{V}\right)\right] - \frac{A_0}{V^2} \cdot \left(1 - \frac{a}{V}\right).$$

Значения a, b, c, A_0, B_0 для важнейших газов приводятся в справочной литературе, а для смесей их определяют по правилу аддитивности (за исключением постоянной A_0 , которую рассчитывают иначе):

$$\sqrt{A_{0\text{см}}} = \sum x_i \cdot \sqrt{A_{0i}}.$$

Плотность газа можно проще (но менее точно) определить с помощью обобщенной диаграммы *коэффициента сжимаемости* $z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$, пользуясь приведенными параметрами:

$$T_{\text{пр}} = \frac{T}{T_{\text{кр}}} \quad \text{и} \quad P_{\text{пр}} = \frac{P}{P_{\text{кр}}},$$

где $T_{\text{кр}}$ и $P_{\text{кр}}$ – критические параметры состояния вещества.

Критическая температура – температура, при которой плотность жидкости и ее насыщенного пара одинакова. При $T > T_{\text{кр}}$ состояние вещества газообразное.

Критическое давление – давление насыщенных паров вещества при критической температуре.

Критический объем – объем, занимаемый веществом при критическом состоянии (наибольший объем в жидком состоянии).

1.3. Основные критерии стадий химического превращения

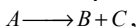
Любую технологическую схему можно рассматривать как комплекс последовательных химических превращений, каждое из которых осуществляется в три стадии:

- подготовительная обработка исходного вещества;
- химическое превращение исходного вещества;
- выделение и очистка целевого продукта.

Основой для описания количественной взаимосвязи этих стадий служит материальный поток, величина и состав которого определяется главными показателями стадий химического превращения – конверсией сырья и выходом конечного продукта.

Конверсия исходного сырья – количество превращенного сырья (компонента сырья), отнесенное к загрузке реактора, выраженное в процентах или долях единицы.

Рассмотрим простейшую реакцию



где B – целевой продукт.

Пусть количество компонента A в загрузке реактора равно G_A^n , в продуктах реакции $G_A^к$ (кг/ч) или n_A^n и $n_A^к$ (кмоль/ч). Тогда конверсию компонента A (в %) можно выразить следующим образом:

$$\alpha = \frac{G_A^n - G_A^к}{G_A^n} \cdot 100 = \frac{n_A^n - n_A^к}{n_A^n} \cdot 100 = \frac{G_A^{np}}{G_A^n} \cdot 100 = \frac{n_A^{np}}{n_A^n} \cdot 100.$$

Конверсия характеризует степень превращения сырья в целевые и побочные продукты и в конечном счете количество сырья, подлежащего рециркуляции.

Выход целевого продукта в расчете на пропущенное сырье – количество целевого продукта, отнесенное к загрузке реактора, выраженное в % (масс.) или массовых долях.

Если количество целевого продукта обозначить G_B (кг/ч), выход продукта B в расчете на пропущенное сырье G_A^n составит:

$$x = \frac{G_B}{G_A^n} \cdot 100.$$

Для количественной оценки стадии химического превращения используют также показатель селективности (избирательности).

Селективность — доля (или процент) превращенного сырья, израсходованная на образование целевого продукта:

$$\psi_B = \frac{n_B}{n_A} \cdot 100. \quad (1.1)$$

Селективность процесса характеризует степень полезного использования сырья.

Количество сырья A , превращенного в продукт B , равно: $G_{A \rightarrow B} = n_B \cdot M_A$. Отсюда следует, что

$$\psi_B = \frac{G_{A \rightarrow B}}{G_A^{\text{np}}} = \frac{n_B \cdot M_A}{G_A^{\text{np}}} = \frac{n_B}{n_A} \cdot 100.$$

Селективность также определяют как отношение выхода целевого продукта к его стехиометрическому выходу или как отношение количества целевого продукта к его стехиометрическому количеству, которое могло бы образоваться при отсутствии побочных реакций.

Если бы реакция шла без образования побочных продуктов, то количество полученного продукта было бы равно:

$$G_B^{\text{стех}} = \frac{G_A^{\text{np}} \cdot M_B}{M_A}, \quad (1.2)$$

а селективность:

$$\psi_B = \frac{G_B}{G_B^{\text{стех}}}. \quad (1.3)$$

Легко показать, что селективности, рассчитанные по уравнениям (1.1) и (1.3), будут одинаковы. Подставим выражение для $G_B^{\text{стех}}$ из уравнения (1.2) в уравнение (1.3):

$$\psi_B = \frac{G_B \cdot M_A}{G_A^{\text{np}} \cdot M_B} = \frac{n_B}{n_A}.$$

В литературе часто используют понятие «выход от теоретического», подразумевая под этим селективность, выраженную как отношение выхода целевого продукта к его стехиометрическому выходу. Такое выражение селективности («выход от теоретического») неприменимо к обратимым реакциям, так как в этом случае теоретическое или равновесное количество вещества B равно:

$$G_A^{\text{теор}} = G_B^{\text{стех}} \cdot x_B^{\text{p}},$$

где x_B^{p} — равновесный выход продукта при данных условиях, доли единицы.

С использованием основных показателей стадии химического превращения рассчитывают материальный баланс производства, расход сырья на единицу продукта и на заданную мощность аппарата, объемы оборудования. Затем составляют тепловой баланс, определяют технико-экономические показатели производства.

1.4. Элементы расчетов химических реакторов

Расчет реакторов для проведения химического взаимодействия является основной частью технологического расчета производства. Этот расчет сводится к определению основных конструктивных размеров аппаратов и их числа. Размеры и число аппаратов как периодического, так и непрерывного действия определяются их производительностью.

Производительность реакционного аппарата или установки – количество целевого продукта (кг, т, м³), получаемого в единицу времени (с, ч, сутки, год). Зафиксированная производительность аппарата (установки) называется мощностью.

Объем реакционной зоны (объем рабочей части) аппаратов непрерывного действия определяют по уравнению

$$V_p = V_c \cdot \tau,$$

где V_c – объемный расход, м³/с, а τ – время, необходимое для проведения процесса, с.

Площадь поперечного сечения аппарата составляет (м²):

$$S = \frac{V_c}{w},$$

где w – линейная скорость движения среды в аппарате, м/с.

Определив площадь сечения, легко найти диаметр аппарата (м):

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}}.$$

Высота (длина) реакционной зоны аппарата равна (м):

$$H = \frac{V_p}{S} = w \cdot \tau.$$

Для аппаратов, заполненных катализатором, объем рабочей части принимают равным *объему катализатора* V_k (м³), который определяют исходя из объемной скорости газа (жидкости) или производительности катализатора.

Объемная скорость – объем газовой смеси (жидкости), проходящей через единицу объема катализатора в единицу времени (м³/(м³·ч) или ч⁻¹):

$$V_o = \frac{V_{\text{сырья}}}{V_k},$$

откуда $V_k = \frac{V_{\text{сырья}}}{V_o}.$

Производительность катализатора – масса (объем) целевого продукта, снимаемого с единицы объема (массы) катализатора в единицу времени (кг/(м³·ч), м³/(м³·ч), кг/(кг·ч), м³/(кг·ч)):

$$N_K = \frac{N_{\text{прод}}}{V_K}; \quad N_K = \frac{N_{\text{прод}}}{m_K}.$$

Для периодических процессов общий реакционный объем аппаратов равен (м^3):

$$V_p = \frac{V_{\text{сут}} \cdot \tau_{\text{ц}}}{24 \cdot \varphi},$$

где $V_{\text{сут}}$ – суточный объем перерабатываемых веществ; $\tau_{\text{ц}}$ – время технологического цикла (на проведение собственного процесса и вспомогательных операций); φ – коэффициент заполнения аппарата (принимается от 0,4 до 0,9).

Выбор конструкции реактора зависит от следующих факторов:

- скорости протекания химических реакций (времени пребывания реакционной массы в реакционной зоне аппарата);
- оптимальных технологических параметров – температуры и давления; оптимальных условий тепло- и массообмена;
- экономических показателей.

Для расчета химического реактора чаще всего используют идеализированные модели, например:

- периодический реактор полного смешения (РПД);
- непрерывный реактор идеального вытеснения (РИВНД);
- непрерывный реактор полного смешения (РИСНД).

Химические процессы очень разнообразны и могут протекать в диффузионной, кинетической или переходной области. В общем виде скорость химико-технологического процесса можно выразить уравнением

$$r = k \cdot \Delta C,$$

где r – скорость процесса, k – константа скорости, ΔC – движущая сила процесса (изменение концентрации).

Достижение максимального выхода продукта определяется временем пребывания реагирующих веществ в реакционной зоне.

Необходимая вместимость реакционного аппарата, его производительность и интенсивность работы зависят от скорости протекания процесса.

Время пребывания реагирующих веществ в реакционной зоне (τ) определяют из кинетических уравнений первого, второго и третьего порядков. В реакциях первого порядка стехиометрический коэффициент прямой реакции равен единице, в реакциях второго порядка – двум, третьего – трем. Порядок реакции может быть установлен экспериментально. Для реакций первого порядка:

$$\tau = \frac{1}{k'} \cdot \ln \frac{a}{a-x}.$$

Для реакций второго порядка:

$$\tau = \frac{1}{k''} \cdot \frac{1}{a-b} \cdot \ln \frac{b \cdot (a-x)}{a \cdot (b-x)}.$$

В случае равенства концентраций двух веществ кинетическое уравнение для реакций второго порядка упрощается:

$$\tau = \frac{1}{k'''} \cdot \frac{x}{a \cdot (a-x)}.$$

Для реакций третьего порядка:

$$\tau = \frac{1}{k'''} \cdot \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right],$$

где τ – время реакции, с; k' , k'' , k''' – константы скорости реакций первого, второго и третьего порядков соответственно, с^{-1} , $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ и $(\text{м}^3)^2/(\text{кмоль}^2 \cdot \text{с})$; a и b – начальные концентрации веществ, $\text{кмоль}/\text{м}^3$; x – количество вещества, вступившего в реакцию к моменту времени τ , $\text{кмоль}/\text{м}^3$.

1.5. Тепловые расчеты химико-технологических процессов

Переработка сырья в химических реакторах связана с затратой (подводом) теплоты или с ее отводом. Чтобы определить расход теплоносителя и поверхности теплообмена аппаратов, составляют тепловой баланс, уравнение которого в общем виде

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}},$$

т. е. приход теплоты в аппарат должен быть равен расходу теплоты в этом же аппарате.

Тепловой баланс рассчитывают по данным материального баланса (на единицу времени для аппаратов непрерывного действия или на цикл работы для аппаратов периодического действия) с учетом подвода теплоты извне, ее отвода с продуктами реакции и теплоносителем, а также с учетом тепловых эффектов химических реакций и физических превращений. Для расчета используют уравнение

$$Q_{\text{исх}} + Q_{\text{ф}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{п}} = Q_{\text{прод}} + Q'_{\text{ф}} + Q'_{\text{р}} + Q'_{\text{п}}.$$

Величины $Q_{\text{исх}}$ и $Q_{\text{прод}}$ рассчитывают для каждого вещества, поступающего в аппарат и выходящего из него (по данным материального баланса):

$$Q = m \cdot c \cdot t,$$

где m – масса вещества, кг; c – средняя теплоемкость этого вещества, Дж/(кг·К); t – температура, °С.

$Q_{\text{ф}}$ и $Q'_{\text{ф}}$ – теплота физических превращений, происходящих с выделением ($Q_{\text{ф}}$) или с поглощением ($Q'_{\text{ф}}$) тепла, рассчитывают для каждого из веществ, претерпевших фазовые переходы:

$$Q_{\text{ф}} = m \cdot r,$$

где r – теплота фазового перехода (например, парообразования), Дж/кг.

Величины $Q_{\text{р}}$ и $Q'_{\text{р}}$ – количество теплоты, выделяемое ($Q_{\text{р}}$) при экзотермических или поглощаемое ($Q'_{\text{р}}$) при эндотермических реакциях, рассчитывают, пользуясь величинами тепловых эффектов реакций.

$Q_{\text{п}}$ – количество теплоты, подводимой в аппарат извне, а $Q'_{\text{п}}$ – потери теплоты в окружающую среду, а также ее отвод через теплообменные устройства.

Тепловой эффект можно определить расчетным путем, исходя из теплоты образования или теплоты сгорания веществ, участвующих в реакции, по формуле

$$-\Delta H = \sum (-\Delta H_{\text{обр}})_{\text{прод}} - \sum (-\Delta H_{\text{обр}})_{\text{исх}}$$

или

$$-\Delta H = \sum (-\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх}} - \sum (-\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод}}.$$

Значения теплоты образования (сгорания) веществ приведены в физико-химических и термодинамических справочниках. Возможно определение $\Delta H_{\text{обр}}$ и $\Delta H_{\text{сгор}}$ расчетным путем одним из способов.

1. По энергиям разрыва связей:

$$\Delta H_{\text{обр}} = \sum (n_i \cdot E_i)_{\text{исх}} - \sum (n_i \cdot E_i)_{\text{прод}},$$

где n_i – число связей данного вида в исходных веществах и конечных продуктах, а E_i – энергии связи. Энергии разрыва связи приводятся в справочниках.

2. По теплоте образования веществ, лежащих в начале соответствующего гомологического ряда, с суммированием поправок, приписываемых различным группам, входящим в молекулу. Значения поправок приводятся в справочной литературе.

3. По составляющим связей, значения которых приведены в справочной литературе. При расчете по составляющим связей используют правило аддитивности.

4. Теплоту сгорания можно найти по уравнению Коновалова (кДж/моль):

$$\Delta H_{\text{сгор}} = (204,2 \cdot n + 44 \cdot m + \sum x),$$

где n – число атомов кислорода, необходимое для полного сгорания вещества; m – число моль образующейся воды; x – поправка (термическая характеристика), постоянная в пределах гомологического ряда и равная нулю для предельных соединений.

5. Считая, что продуктами сгорания органических веществ являются CO_2 , H_2O , NO_2 , HCl , SO_2 и H_3PO_4 , можно, применяя закон Гесса, определить теплоту сгорания вещества, пользуясь стандартными теплотами образования:

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль
CO_2 (г)	–394,07	HI (г)	25,98
H_2O (ж)	–286,24	NO_2 (г)	33,88
HF (г)	–269,00	SO_2 (г)	–297,49
HCl (г)	–92,60	H_3PO_4 (кр)	–1280,88
HBr (г)	–36,45		

Чаще всего целью теплового расчета является определение тепловой нагрузки аппарата: $Q_{\text{п}}$ – теплового потока, передаваемого теплоносителем в аппарат или $Q'_{\text{п}}$ – теплового потока, отнимаемого хладагентом у аппарата. Эти величины определяют из уравнения теплового баланса и используют для нахождения площади поверхности теплообмена, расхода теплоносителей и ряда других конструкционных и эксплуатационных характеристик работы аппарата.

Для расчетов используют формулы:

$$\text{а) } F = \frac{Q_{\text{п}}}{K \cdot \Delta T_{\text{ср}}},$$

где F – площадь поверхности теплообмена, м^2 ; $Q_{\text{п}}$ – тепловой поток, Вт; K – коэффициент теплопередачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$; $\Delta T_{\text{ср}}$ – средний температурный напор, К;

$$\text{б) } m = \frac{Q_{\text{п}}}{c(t_1 - t_2)},$$

где m – массовый расход теплоносителя, $\text{кг}/\text{с}$; $Q_{\text{п}}$ – тепловой поток, Вт; c – удельная теплоемкость теплоносителя, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; t_1 и t_2 – начальная и конечная температура теплоносителя, $^{\circ}\text{C}$;

$$\text{в) } m = \frac{Q_{\text{п}}}{r},$$

где m – массовый расход теплоносителя, $\text{кг}/\text{с}$; $Q_{\text{п}}$ – тепловой поток, Вт; r – теплота фазового перехода теплоносителя, $\text{Дж}/\text{кг}$.

1.6. Соотношение единиц измерения

Значительная часть ошибок при выполнении технологических расчетов возникает из-за несоблюдения размерности используемых в расчетах величин. Для исключения ошибок целесообразно в порядке напоминания привести ряд рекомендаций.

1. *Удельный вес* (вес единицы объема) γ и *плотность* (масса единицы объема) ρ связаны зависимостью:

$$\gamma = \rho \cdot g,$$

где g – ускорение свободного падения, равное $9,81 \text{ м/с}^2$.

Плотность в единицах СИ (кг/м^3) численно равняется удельному весу в системе МК ГСС (кгс/м^3).

2. *Тепловой поток* через стенку Q равен:

$$Q = \frac{\lambda}{\delta} \cdot F \cdot \Delta t,$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К) ; δ – толщина стенки, м; F – поверхность передачи тепла, м^2 ; Δt – разность температур по обе стороны стенки.

3. *Динамический коэффициент вязкости* μ :

$$1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 1 \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}} = \frac{1000 \text{ г}}{100 \text{ см} \cdot \text{с}} = 10 \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{с}} = 10 \text{ П} = 1000 \text{ сП},$$

$$1 \text{ сП} = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с} = 1 \text{ мПа} \cdot \text{с} = \frac{1}{1980} \frac{\text{кгс} \cdot \text{с}}{\text{м}^2}.$$

4. Коэффициент теплопроводности – K :

$$1 \frac{\text{ккал}}{\text{м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}} = \frac{4187 \text{ Дж}}{\text{м} \cdot 3600 \text{ с} \cdot \text{К}} = 1,163 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}},$$

$$1 \text{ ккал} = 4187 \text{ Дж} = 4,187 \text{ кДж}.$$

5. Соотношение между единицами давления:

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст} = \rho \cdot g \cdot h = 13600 \cdot 9,81 \cdot 0,76 = 101325 \text{ Па} =$$

$$= 1,033 \cdot 10^4 \text{ мм вод.ст.} = 1,033 \cdot 10^4 \text{ кгс/м}^2 = 1,033 \text{ кгс/см}^2;$$

$$1 \text{ кгс/см}^2 = 10^4 \text{ кгс/м}^2 = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Па} = 735 \text{ мм рт.ст.} = 10^4 \text{ мм вод.ст.}$$

6. Ориентировочные значения скоростей при расчете заводских трубопроводов приведены ниже.

Газы при естественной тяге	–	2...4 м/с
Газы при атмосферном и близком к нему давлении в вентиляционных газоходах и трубопроводах	–	5...20 м/с
Жидкость при движении самотеком	–	0,1...0,5 м/с
Жидкость при вынужденном течении	–	0,5...2,5 м/с
Водяной пар при абсолютном давлении	–	0,5...2,5 м/с

$$\begin{aligned} P_{\text{абс}} &\geq 4,9 \cdot 10^4 \text{ Па (0,5 кгс/см}^2\text{)} & - & 15 \dots 40 \text{ м/с} \\ (1,96 \dots 4,9) \cdot 10^4 \text{ Па (0,2} \dots 0,5 \text{ кгс/см}^2\text{)} & & - & 40 \dots 60 \text{ м/с} \end{aligned}$$

7. В уравнении Клапейрона для 1 моль газа $P \cdot V = R \cdot T$, газовая постоянная равна:

$$R = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{760 \cdot 133,3 \cdot 22,41383}{273} = 8314,41 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)} = 8,31441 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}.$$

8. Плотность любого газа при температуре T и давлении P может быть рассчитана по формуле

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{T_0 \cdot P}{T \cdot P_0} = \frac{M}{22,41383} \cdot \frac{273,15 \cdot P}{T \cdot P_0},$$

где $\rho_0 = \frac{M}{22,41383}$ – плотность газа при н.у., M – молярная масса газа, кг/кмоль.

Например, молярная масса кислорода – $M_{\text{O}_2} = 31,9988 \text{ кг/кмоль}$; водорода – $M_{\text{H}_2} = 2,015 \text{ кг/кмоль}$; азота – $M_{\text{N}_2} = 28,013 \text{ кг/кмоль}$.

При н.у. давление – $P_0 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$; температура – $T_0 = 273,15 \text{ К}$.

9. Работа, энергия – Вт·ч = $3,6 \cdot 10^3 \text{ Дж}$.

1.7. справочные сведения

Таблица 1.1

Значения приставок единиц измерения

Наименование	Обозначение	Множитель
Пико	П	10^{-12}
Нано	Н	10^{-9}
Микро	мк	10^{-6}
Милли	м	10^{-3}
Санتي	с	10^{-2}
Деци	д	10^{-1}
Дека	Да	10^1
Гекто	г	10^2
Кило	к	10^3
Мега	М	10^6
Гига	Г	10^9
Тера	Т	10^{12}

Таблица 1.2

Рекомендуемые обозначения и единицы измерения величин

Величины	Обозначение	Единицы измерения
Производительность (мощность) установ- ки, аппарата	N	кг/с, кг/ч, м ³ /ч, т/сут, т/год
Массовый расход вещества	G	кг/с, кг/ч, т/сут, т/год
Объемный расход вещества	U	м ³ /с, м ³ /ч, м ³ /сут
Продолжительность процесса (время)	τ	с, ч, сут, год
Масса вещества	m	г, кг, т
Объем вещества	V	л, м ³
Давление	P	Па, кПа, МПа
Температура	t, T	°С, К
Парциальное давление компонента	p	Па, кПа, МПа
Парциальный объем компонента	v	л, м ³
Плотность вещества	ρ	кг/м ³
Мольная масса вещества	M	кг/моль
Мольный объем вещества	V_M	м ³ /моль
Массовая доля компонента смеси	ϖ	доли ед., %
Мольная доля компонента смеси	x	доли ед., %
Объемная доля компонента смеси	φ	доли ед., %
Количество вещества	n	моль, кмоль
Концентрация компонента в суспензии или газовой смеси, массовая и мольная	C_i и x_i	кг/м ³ и кмоль/м ³
Конверсия вещества	α	доли ед., %
Выход продукта	x	доли ед., %
Селективность	ψ	доли ед., %
Объемная скорость подачи газов, жидко- стей	V_O	ч ⁻¹ , с ⁻¹
Объем катализатора	V_K	м ³
Площадь поперечного сечения аппарата	S	м ²
Диаметр аппарата	D, d	м
Высота аппарата	H, h	м
Длина аппарата	L, l	м
Площадь поверхности теплообмена	F	м ²
Линейная скорость потока	w	м/с
Тепловой поток (расход теплоты в едини- цу времени)	Q	Вт, кВт
Количество теплоты	q	Дж, кДж
Коэффициент теплопередачи	K	Вт/(м ² ·К)
Удельная теплоемкость	c	Дж/(кг·К)
Теплота фазового перехода	r	Дж/кг
Частота вращения	n	об/с, с ⁻¹
Коэффициент теплоотдачи	α	Вт/(м ² ·К)
Коэффициент теплопроводности	λ	Вт/(м·К)

Таблица 1.3

Соотношения между единицами измерения

Величины	Единицы измерения в СИ	Соотношение между единицами измерения СИ и наиболее часто встречающимися единицами других систем
1	2	3
Длина	м	$1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$; $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$; $1 \text{ ф} = 0,3048 \text{ м}$
Масса	кг	$1 \text{ т} = 1000 \text{ кг}$; $1 \text{ ц} = 100 \text{ кг}$
Температура	К	$t \text{ }^{\circ}\text{C} = (t + 273,15) \text{ К}$ $t \text{ }^{\circ}\text{F} = (5/9 \cdot (t - 32) + 273,15) \text{ К}$
Угол плоский	рад	$1^{\circ} = \frac{\pi}{180} \text{ рад}$; $1' = \frac{\pi}{10800} \text{ рад}$; $1 \text{ оборот} = 2\pi \text{ рад} = 6,28 \text{ рад}$
Вес (сила тяжести)	Н	$1 \text{ кгс} = 9,81 \text{ Н}$; $1 \text{ дин} = 10^{-5} \text{ Н}$
Вязкости коэффициент динамический	Па·с	$1 \text{ П} = 1 \text{ дин·с/см}^2 = 0,1 \text{ Па·с}$ $1 \text{ сП} = \frac{1}{9180} \frac{\text{кгс·с}}{\text{м}^2} = 10^{-3} \text{ Па·с} = 1 \text{ мПа·с}$
Вязкости коэффициент кинематический	м ² /с	$1 \text{ Ст} = 1 \text{ см}^2/\text{с} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$
Давление	Па	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$; $1 \text{ мбар} = 100 \text{ Па}$; $1 \text{ дин/см}^2 = 1 \text{ мкбар} = 0,1 \text{ Па}$; $1 \text{ кгс/см}^2 = 1 \text{ ат} = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Па} = 735 \text{ мм рт. ст.}$; $1 \text{ кгс/м}^2 = 9,81 \text{ Па}$; $1 \text{ мм вод.ст.} = 9,81 \text{ Па}$; $1 \text{ мм рт.ст.} = 133,3 \text{ Па}$
Диффузии коэффициент	м ² /с	$1 \text{ ф}^2/\text{с} = 0,0929 \text{ м}^2/\text{с}$
Мощность	Вт	$1 \text{ кгс·м/с} = 9,81 \text{ Вт}$; $1 \text{ эрг/с} = 10^{-7} \text{ Вт}$; $1 \text{ ккал/ч} = 1,163 \text{ Вт}$
Напряжение поверхностное	Н/м	$1 \text{ кгс/м} = 9,81 \text{ Дж/м}^2$; $1 \text{ эрг/см}^2 = 1 \text{ дин/см} = 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 10^{-3} \text{ Н/м}$
Объем	м ³	$1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3 = 1 \text{ дм}^3$; $1 \text{ ф}^3 = 28,3 \text{ дм}^3 = 2,83 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$
Объем удельный	м ³ /кг	$1 \text{ м}^3/\text{г} = 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$; $1 \text{ дм}^3/\text{кг} = 1 \text{ см}^3/\text{г} = 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$
Плотность	кг/м ³	$1 \text{ т/м}^3 = 1 \text{ кг/дм}^3 = 1 \text{ г/см}^3 = 10^3 \text{ кг/м}^3$; $1 \text{ кгс·с}^2/\text{м}^4 = 9,81 \text{ кг/м}^3$
Плотность теплового потока (теплонпряжение, удельная тепловая нагрузка)	Вт/м ²	$1 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}) = 1,163 \text{ Вт/м}^2$
Площадь	м ²	$1 \text{ ф}^2 = 0,0929 \text{ м}^2$
Работа, энергия, количество теплоты	Дж	$1 \text{ кгс·м} = 9,81 \text{ Дж}$; $1 \text{ эрг} = 10^{-7} \text{ Дж}$; $1 \text{ кВт·ч} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Дж}$; $1 \text{ ккал} = 4,187 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 4,187 \text{ кДж}$

Продолжение табл. 1.3

1	2	3
Расход массовый	кг/с	$1 lb/s = 0,454 \text{ кг/с}$
Расход объемный	м³/с	$1 \text{ л/мин} = 16,67 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$
Скорость линейная	м/с	$1 ft/s = 0,3048 \text{ м}^2$
Скорость угловая	рад/с	$1 \text{ об/мин} = \frac{\pi}{30} \text{ рад/с}$; $1 \text{ об/с} = 2\pi \text{ рад/с}$
Теплоемкость удельная массовая	Дж/(кг·К)	$1 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}) = 4,19 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; $1 \text{ эрг}/(\text{г} \cdot \text{К}) = 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$
Теплоотдачи коэффици- ент. Теплопередачи коэф- фициент	Вт/(м²·К)	$1 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}) = 1,163 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$
Теплопроводности коэф- фициент	Вт/(м·К)	$1 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}) = 1,163 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
Теплота удельная (фазо- вого превращения)	Дж/кг	$1 \text{ ккал/кг} = 1 \text{ кал/г} = 4,187 \text{ кДж/кг}$
Частота	Гц	$1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$; $1 \text{ об/с} = 1 \text{ Гц}$; $1 \text{ об/мин} = \frac{1}{60} \text{ Гц}$
Энтальпия удельная	Дж/кг	$1 \text{ ккал/кг} = 1 \text{ кал/г} = 4,187 \text{ кДж/кг}$
Энтропия удельная	Дж/(кг·К)	$1 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}) = 4,187 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$

Таблица 1.4
Теплофизические свойства полимерных материалов

Полимерный материал	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Теплоемкость, кДж/(кг·К)	Температуропроводность, м²/с	Средний коэффициент линейного расширения ($\cdot 10^5$), К ⁻¹
ПЭНП	0,32–0,36	1,8–2,5	1,3–1,5	21,55
ПЭВП	0,42–0,44	2,1–2,9	1,9	17–55
ПП	0,19–0,21	1,93	1,3	11–18
ПС	0,09–0,14	1,16–1,3	0,94	6–7
АБС	0,12	1,24	0,9	8–10
ПВА	0,016–0,017	1,63	0,8	8–9
ПВХ	0,16	1,11	0,118	6–8
ПТФЭ	0,2–0,3	1,38	1,16	8–25
ПА	0,38	2,0	1,73	12–30
ПЭТФ	0,20	0,99	1,56	8–13
ПММА	0,19–0,20	1,3–2,1	0,9–0,11	7–12
ПК	0,31	1,37	0,8–1,9	2–6
ПСФ	0,20–0,22	2,5–4,0	0,6–0,7	5–6
Фенопласты	0,2–0,5	1,0–2,3	0,9	1,0–4,0
Аминопласты	0,28–0,34	1,1–1,9	0,95	1,5–3,3
Эпоксипласты	0,3–0,42	–	–	0,8–2,5

Таблица 1.5

Свойства непредельных соединений

Название вещества	Формула	Молекулярная масса	Температура кипения, °С	Плотность, кг/м³	Дипольный момент	Теплота полимеризации, кДж/моль	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)
1	2	3	4	5	6	7	8
Бутадиен-1,3 (дивинил)	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$	54,09	-4,41	627	0,0	7266	2,247
2-метил-бутадиен-1,3 (изопрен)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	68,12	34,07	680,5	0,38	7518	2,239
2-хлор-бутадиен-1,3 (хлоропрен)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	88,54	59,4	958	1,42	6804	—
2,3-диметил-бутадиен-1,3 (диизопропенил)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	82,14	69,6	727	0,52	—	—
Этилен	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	28,05	-3,7	1,26 (при н.у.)	0,0	93,97	2,325
Пропилен	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$	42,08	-47,7	545,6 (0 °С; 0,6МПа)	0,35	86,94	1,521
Изобутилен	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	56,11	-6,6	600,2	0,49	52,38	—
Стирол	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$	104,15	145,2	906,3	1,37	69,14	1,735
α -Метилстирол	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	119,14	165,4	913,4	—	37,71	2,04

Продолжение табл. 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8
Нитрил акриловой кислоты	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C} \equiv \text{N}$	53,06	77,3	806	3,04	73,3	2,095
Метакриловая кислота	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ CH_3	86,09	160,5	1015	–	66,2	–
Винилацетат	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	86,09	73	934,2	1,75	89,25	–
Метилметакрилат	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ CH_3	100,11	101,0	945	–	54,47	1,89
Винилхлорид	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Cl}$	62,5	–13,9	969,2 (при $t_{\text{кпл}}$)	1,44	92,18	1,59
Акриламид	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	71	$T_{\text{пл}} = 84,5$	1122	–	81,7	–
Бутилметакрилат	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$ CH_3	142,19	163	894	–	56,57	1,91
Акриловая кислота	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	72,06	141	1048,7	–	77,52	–

Таблица 1.6

Физические свойства сырья для синтетических смол



Название	Хим. формула	Т _{пл.} , °С	Т _{кип.}	ρ, кг/м ³	Теплота, кал/г			Теплоемкость, кал/г
					плавления	растворения в воде	сгорания	
Карбамид	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ М60	132,7	Сублимируется в вакууме выше t плавления и разложения	1335	57,8	-57,8	2531	0,365
Формальдегид	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ М30	-92	-19,2	815,3 (20 °С)	—	500	4470	8,461 кал/моль 0,325 (10 °С)
Фенол	 М94	40,9...43	181,75...182,1	1057,6	28,6	—	—	32,2
1,3-диоксибензол, резорцин	 М110,12	110	276,5	1272	—	—	—	—
Спирт этиловый технический	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ М46	—	78,5	793	1,15 ккал/моль	2,54 ккал/моль	328 ккал/моль	0,58
Этиленгликоль	$\text{HO}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{OH}$ М62,07	—	197	1130	2,78 ккал/моль	—	283...293 ккал/моль	—

Таблица 1.7

Основные физические свойства наполнителей,
используемых в полимерных материалах

Наполнитель	Плотность, кг/м ³	C, кДж/(кг·К)	Теплопроводность, Вт/(м·К)
<i>Органические</i>			
Древесная мука	150	1,76	0,25
Древесные опилки	До 220	0,08	0,06
Технический углерод (сажа)	165	—	0,17
Бумага	700–900	0,39	0,06
Картон	1200	0,39	0,07
Волокно:			
Полиамидное	1150	0,21	0,28
Арамидное	1430	1,40	0,04
Полиэфирное (лавсан)	1380	1,63	0,28
Полипропиленовое	900	1,85	0,26
Углеродное высоко-модульное	1860	5,44	102,0
Углеродное высоко-прочное	1760	—	22,0
<i>Неорганические</i>			
Каолин	2580	0,89	0,18
Мел	2800	0,82	2,40
Известняк	2700	0,84	1,05
Асбест	2500	0,94	0,17
Слюда	290	0,87	0,60–2,54
Дисульфид молибдена	4800	0,70	2,80
Нитрид бора	1300	1,10	2,70
Аэросил	2650	1,12	1,08
Стеклосферы	2460	1,13	1,05
Стекловолокно	2500	1,06	0,98
Стекловата	200	0,67	0,04
Бронза (порошок)	2600	0,53	3,80

Таблица 1.8

Физические свойства воды

P, кгс/см ²	t, °C	ρ, кг/м ³	ι', кДж/кг	C, кДж/кг·K	λ·10 ² , Вт/м·K	α·10 ⁷ , м ² /с	μ·10 ⁶ , Па·с	ν·10 ⁶ , м ² /с	β·10 ⁴ , K ⁻¹	σ·10 ⁴ , кг/см ²	Pr
1	20	998	83,8	4,19	59,9	1,43	1000	1,01	1,82	727	7,02
1	30	996	126	4,18	61,8	1,49	804	0,81	3,21	712	5,42
1	40	332	168	4,18	63,4	1,53	657	0,66	3,87	697	4,31
1	50	988	210	4,18	64,8	1,57	549	0,556	4,49	677	3,54

Таблица 1.9

Свойства насыщенного водяного пара в зависимости от давления

Давление абсолютное, кгс/см ²	Температура, °C	Удельный объем, м ³ /кг	Плотность, кг/м ³	Удельная энтальпия жидкости (i'), кДж/кг	Удельная энтальпия пара (i''), кДж/кг	Удельная тепло- та парообразо- вания
1,0	99,1	1,727	0,5790	415,2	2677	2264
1,20	104,2	1,457	0,6865	437,0	2686	2249
1,4	108,7	1,261	0,7931	456,3	2693	2237
1,6	112,7	1,113	0,898	473,1	2703	2227
1,8	116,3	0,997	1,003	483,6	2709	2217
2,0	119,6	0,903	1,107	502,4	2710	2208
3,0	132,9	0,6180	1,618	558,9	2730	2171
4,0	142,9	0,4718	2,120	601,1	2744	2141
5,0	151,1	0,3825	2,614	637,7	2754	2117

Таблица 1.10

Плотность водных растворов NaOH (20 °C)

Плотность, г/см ²	Нормальность раствора	Содержание NaOH	
		% масс.	г/л
1,054	1,317	5	52,69
1,065	1,597	6	63,89
1,109	2,772	10	110,9
1,219	6,095	20	243,8
1,274	7,963	25	318,5
1,328	9,960	30	398,4
1,430	14,300	40	572,0
1,525	19,068	50	762,7

Таблица 1.11

Плотность водных растворов соляной кислоты (15 °С)

Плотность, г/см ²	Нормальность раствора	Содержание HCl		Поправка на 1 °С (±)
		% масс.	г/л	
1,025	1,446	5,14	52,7	ρ = 1,000...1,040±0,0002
1,050	2,929	10,17	106,8	
1,075	4,471	15,16	163,0	
1,100	6,037	20,02	220,1	
1,130	7,981	25,75	291,0	ρ = 1,156...1,200±0,0006
1,155	9,679	30,55	352,9	
1,180	11,45	35,38	417,5	
1,200	12,87	39,11	469,3	

Таблица 1.12

Плотность водных растворов формальдегида (мета) (CH₂O)₂ (18 °С)

%	ρ, кг/м ³	%	ρ, кг/м ³	%	ρ, кг/м ³	%	ρ, кг/м ³
2	1000,8	12	1034,2	22	1066,5	32	1098,3
4	1010,6	14	1041,0	24	1073,0	34	1104,3
6	1016,2	16	1047,5	26	1079,5	36	1110,8
8	1022,0	18	1053,9	28	1085,9	38	1117,3
10	1028,0	20	1060,2	30	1092,1		

Таблица 1.13

Плотность водных растворов NH₄OH (15 °С)

Плотность, г/см ²	Нормальность раствора	Содержание NH ₄ OH	
		% масс.	г/л
0,958	5,89	10,47	100,3
0,942	8,32	15,04	141,7
0,926	10,80	19,87	184,2
0,910	13,35	24,99	227,4
0,894	15,94	30,37	271,5
0,882	18,10	34,95	308,3

Таблица 1.14

Свойства сырья для синтеза алкидов

Наименование сырья	Химическая формула	Эквивалент	Т _{пл.} , °С	Т _{кип.} , °С	ρ, г/см ³
<i>Кислоты</i>					
Абиетиновая	$C_{19}H_{29}COOH$	302,4	175	—	1,07
Бензойная	C_6H_5COOH	122,1	122	249	1,27
Линолевая	$H_3C-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	280,4	—	—	0,90
Линоленовая	$H_3C-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	278,4	—	—	0,91
Олеиновая	$H_3C-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	282,5	—	—	0,90
Канифоль (К.Ч.165)	$C_{19}H_{29}COOH$	340,0	82	—	1,07
<i>Дикарбоновые кислоты</i>					
Адипиновая	$HOOC-(CH_2)_4-COOH$	73,1	152	—	1,37
Себациновая	$HOOC-(CH_2)_8-COOH$	101,1	135	—	1,11
Изофталевая	$HOOC-C_6H_4-COOH$	83,1	354	—	1,54
Жирные кислоты растительных масел:					
Касторового сырого	$H_3C-(CH_2)_5-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	297	—	—	0,94
Касторового дегидратированного	$H_3C-(CH_2)_5-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	280	—	—	0,90
Хлопкового	—	276	—	—	0,90
Соевого	—	280	—	—	0,90
<i>Ангидриды</i>					
Фталевый	$C_6H_4(CO)_2O$	74,1	131	284	1,52

<i>Растительные масла</i>					
Касторовое	—	310,0	—	—	0,96
Хлопковое	—	289,0	—	—	0,92
Дегидратированное касторовое	—	293,0	—	—	0,94
Льняное	—	294,0	—	—	0,97
Соевое	—	293,0	—	—	0,92
Тунговое	—	293,0	—	—	0,94
<i>Спирты</i>					
Бутанол	C_4H_9OH	74,1	—	118	0,82
Изооктанол	$C_8H_{17}OH$	130,2	—	187	0,83
Этиленгликоль	$HO-CH_2CH_2-OH$	31,0	—	198	1,12
Пропиленгликоль	$H_3C-CH(OH)-CH_2OH$	38,1	—	187	1,03
1,3-бутиленгликоль	$H_3C-CH(OH)-CH_2-CH_2-OH$	45,1	—	205	1,01
Диэтиленгликоль	$HO-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-OH$	53,1	—	246	1,12
Триэтиленгликоль	$HO-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-OH$	75,1	—	288	1,13
Дипропиленгликоль	$H_3C-CH(OH)-CH_2O-CH_2-CH(OH)-CH_3$	67,1	—	232	1,02
Глицерин:	$HOCH_2-CH(OH)-CH_2OH$				
100%-й		30,7	18	290	1,26
99%-й		31,0	—	—	—
95%-й		32,3	—	—	—
Триметилолпропилен	$H_3C-CH_2-C-(CH_2OH)_3$	44,7 45,3 (техн.)	60	295	1,14
Пентаэритрит	$C(CH_2OH)_4$	34,0 35,5 (техн.)	262	—	1,38

1.8. Примеры и задачи к главе 1

Пример 1.1

Необходимо определить мольные доли компонентов смеси, если массовые доли их в смеси равны: бутан – 50 %; бутены – 30 %; бутадиен – 15 %; водород – 5 %. Общая масса смеси равна 15 000 кг.

Решение

1. Определяем относительные мольные массы компонентов смеси:

бутан $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ – $M = 4 \cdot 12,011 + 10 \cdot 1,008 = 58,124$ кг/кмоль;

бутены $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ – $M = 4 \cdot 12,011 + 8 \cdot 1,008 = 56,108$ кг/кмоль;

бутадиен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ – $M = 4 \cdot 12,011 + 6 \cdot 1,008 = 54,092$ кг/кмоль;

водород H_2 – $M = 2 \cdot 1,008 = 2,016$ кг/кмоль.

2. Определяем массы отдельных компонентов смеси:

15000 кг – 100 %, бутан, x кг – 50 %, тогда масса бутана $\frac{15000 \cdot 50}{100} = 7500$ кг. Аналогично рассчитываем массы остальных компо-

нентов смеси: бутены – 4500 кг; бутадиен – 2250 кг и водород – 750 кг.

3. Определяем долю каждого компонента в смеси (табл. 1.15).

Таблица 1.15

Мольные доли компонентов смеси		
Компонент	Количество, кмоль	Мольная доля (мол. %)
Бутан	$\frac{7500}{58,124} = 129,05$	$\frac{129,05}{623,07} = 0,207$ (20,7)
Бутен	$\frac{4500}{56,108} = 80,21$	$\frac{80,21}{623,07} = 0,129$ (12,9)
Бутадиен	$\frac{2250}{54,092} = 41,60$	$\frac{41,60}{623,07} = 0,067$ (6,7)
Водород	$\frac{750}{2,016} = 372,21$	$\frac{372,21}{623,07} = 0,597$ (59,7)
Всего	623,07	1 (100)

Пример 1.2

Известны мольные доли компонентов в акролеине-сырце:

Вещество	Формула	Содержание
Акролеин	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	0,82

Ацетальдегид	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	0,06
Ацетон	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	0,04
Вода	H_2O	0,08

Необходимо определить массовые доли компонентов.

Решение

1. Определяем относительную мольную массу компонентов смеси:

акролеин – $M = 3 \cdot 12,011 + 4 \cdot 1,008 + 1 \cdot 15,999 = 56,064$ кг/кмоль;

ацетальдегид – $M = 2 \cdot 12,011 + 4 \cdot 1,008 + 1 \cdot 15,999 = 44,053$ кг/кмоль;

ацетон – $M = 3 \cdot 12,011 + 6 \cdot 1,008 + 1 \cdot 15,999 = 58,08$ кг/кмоль;

вода – $M = 2 \cdot 1,008 + 1 \cdot 15,999 = 18,015$ кг/кмоль.

2. Определяем количество каждого компонента в 100 моль смеси:

акролеин – $0,82 \cdot 100 = 82$ кмоль;

ацетальдегид – $0,06 \cdot 100 = 6$ кмоль;

ацетон – $0,04 \cdot 100 = 4$ кмоль;

вода – $0,08 \cdot 100 = 8$ кмоль.

3. Определяем массу каждого компонента, массу смеси и массовые доли каждого компонента (табл. 1.16).

Таблица 1.16

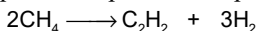
Массовые доли компонентов смеси		
Вещество	Масса вещества, кг	Массовая доля (масс. %)
Акролеин	$82 \cdot 56,064 = 4597,25$	$\frac{4597,25}{5238,01} = 0,8777$ (87,77)
Ацетальдегид	$6 \cdot 44,053 = 264,32$	$\frac{264,32}{5238,01} = 0,0505$ (5,05)
Ацетон	$4 \cdot 58,08 = 232,32$	$\frac{232,32}{5238,01} = 0,0443$ (4,43)
Вода	$8 \cdot 18,015 = 144,12$	$\frac{144,12}{5238,01} = 0,0275$ (2,75)
Всего	5238,01	1 (100)

Пример 1.3

Необходимо определить селективность процесса пиролиза метана. Пусть пиролизу подвергли 1500 м^3 метана, степень превращения метана

составила 60 %, масса ацетилена в продуктах пиролиза составляет 400 кг.

Уравнение реакции пиролиза:



$$2 \cdot 22,4 \text{ м}^3 \quad 26,04 \text{ кг} \quad 3 \cdot 2,02 \text{ кг}.$$

Решение

1. Определяем объем превращенного метана:

$$1500 \cdot 0,6 = 900 \text{ м}^3.$$

2. Теоретически возможную массу ацетилена в расчете на превращенный метан определяют исходя из стехиометрических соотношений по пропорции:

$$2 \cdot 22,41383 \text{ м}^3 \text{ CH}_4 \quad - \quad 26,04 \text{ кг C}_2\text{H}_2$$

$$900 \text{ м}^3 \text{ CH}_4 \quad - \quad m \text{ кг C}_2\text{H}_2$$

$$m = \frac{900 \cdot 26,038}{2 \cdot 22,41383} = 522,77 \text{ кг C}_2\text{H}_2.$$

3. Определяем селективность процесса:

$$\beta = \frac{400}{522,77} = 0,765 \text{ или } 76,5\%.$$

Задача 1.1

Определите годовую производительность колонны синтеза аммиака в расчете на 100%-й аммиак, если каждый час (на новых установках) вырабатывается 30 т 99%-го аммиака.

Задача 1.2

Колонну для окисления твердого парафина загружают 40 т парафина, который занимает 75 % объема колонны (высота 10 м, диаметр 2,5 м). Процесс окисления длится в среднем 18 ч. Рассчитайте производительность колонны окисления парафина.

Задача 1.3

Необходимо определить плотность этилена при 150 МПа и 180 °С, пользуясь диаграммой коэффициента сжимаемости. Критические параметры для этилена равны 282,4 К и 5,03 МПа.

Задача 1.4

Рассчитайте теплоту, выделяющуюся при образовании 100 кг метанола из СО и Н₂. Энтальпия образования (кДж/кмоль) составляет: СО – 110583; Н₂ – 0; метанола – 201456.

Глава 2. Получение полиолефинов в промышленности

В мировой и отечественной промышленной практике полиолефины занимают первое место по объему производства и потребления среди других полимеров. Их мировое производство уже в 1974 г. превысило 13 млн т.

К полиолефинам относятся полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, их сополимеры, а также сополимеры некоторых других α -олефинов. Бесспорными лидерами среди полиолефинов в настоящее время являются полиэтилен и полипропилен.

Самым дешевым из полиолефинов является полиэтилен высокого давления (ПЭВД) (полиэтилен низкой плотности – ПЭНП). Доля его в общем объеме производства полиолефинов составляет 75–78 %. ПЭВД применяют в основном (75–80 %) в производстве пленок (для укрытия теплиц, парников, для упаковки изделий легкой и пищевой промышленности и др.), в качестве электроизоляционных покрытий в электротехнической промышленности, в производстве литевых и выдувных изделий для различных отраслей народного хозяйства, товаров широкого потребления (хозтовары, игрушки, канцтовары и др.), труб.

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) обладает более высокими физико-механическими свойствами, чем полиэтилен низкой плотности. Получают ПЭВП при среднем и низком давлении, поэтому называют еще ПЭСД и ПЭНД, соответственно. ПЭВП пригоден для изготовления изделий повышенной прочности в радиотехнической, химической, электротехнической промышленности, строительной технике, изделий бытового назначения, в производстве труб для строительства и мелиорации, а также для изготовления крупногабаритных, прочных, стойких к удару и растрескиванию изделий (бочек, ящиков, емкостей), стабилизированной упаковочной пленки, моноволокна и листов.

Полипропилен (ПП) сопоставим по прочности с ПЭВП, но превосходит его по теплостойкости. Однако ПП уступает полиэтилену по морозостойкости и стойкости к старению.

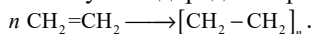
Сополимеры этилена с пропиленом (СЭП) сочетают достоинства ПЭ и ПП и особенно ценятся за свою способность противостоять ударным нагрузкам и растрескиванию. Широкие возможности открываются при модификации свойств полиолефинов физическими и химическими методами.

В ближайшей перспективе полиолефины останутся самыми востребованными полимерами, т. к. обладают ценным комплексом свойств.

Они безвредны, нетоксичны, химически и водостойки, одни из совершеннейших диэлектриков, легко перерабатываются в изделия высокопроизводительными методами, дешевы. Наряду с общими полезными качествами среди полиолефинов всегда можно выбрать материал с предпочтительным комплексом эксплуатационных свойств в зависимости от области назначения (например, более эластично- и морозостойкий ПЭВД – для пленок и гибких труб; более теплостойкий и прочный ПП – для медицинских шприцев или волокон; эластичный, морозоустойчивый, трещиноустойчивый и стойкий к удару СЭП – для получения эластичных изделий и т. п.).

2.1. Получение полиэтилена

Полиэтилен (ПЭ) представляет собой карбоцепной полимер не-предельного углеводорода олефинового ряда – этилена:



Для получения полиэтилена в промышленности используют разные методы.

Полимеризация этилена при высоком давлении – 150...350 МПа и температуре 200...300 °С в конденсированной газовой фазе в присутствии инициаторов (кислорода, органических пероксидов) протекает по радикально-цепному механизму. Радикальные процессы полимеризации всегда сопровождаются реакциями передачи цепи, приводящими к разветвлению полимерной цепи. Поэтому полиэтилен, полученный при высоком давлении (ПЭВД), имеет низкую плотность 916...930 кг/м³, а потому является полиэтиленом низкой плотности – ПЭНП.

Полимеризация этилена при среднем давлении (3...4 МПа) и температуре 150 °С в растворе в присутствии оксидов металлов в качестве катализаторов (например, оксида хрома) протекает по ион-радикальному механизму. Получаемый при среднем давлении полиэтилен (ПЭСД) имеет плотность 960...970 кг/м³ и является, по сути, полиэтиленом высокой плотности.

Полимеризация этилена при низком давлении (0,2...0,5 МПа) и температуре около 80 °С в суспензии (в среде органического растворителя, не растворяющего образующийся полимер) в присутствии металлоорганических катализаторов протекает по ионно-координационному механизму. Полиэтилен, полученный при низком давлении, имеет плотность 955...960 кг/м³, т. е. также является ПЭВП. В настоящее время освоен в промышленной практике процесс получения ПЭНД полимеризацией этилена в газовой фазе (без растворителя) в присутствии хромо-ценовых катализаторов при давлении 2,2 МПа и температуре

90...105 °С. Такой полиэтилен называют полиэтиленом низкого давления (ПЭНД), а также полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП), т. к. получаемый полиэтилен имеет плотность 950...966 кг/м³.

Каждый из перечисленных методов получения ПЭ имеет свои достоинства и недостатки. Однако при выборе метода производства следует руководствоваться прежде всего назначением полиэтилена и предъявляемым к нему комплексом свойств, т. к. ПЭ, полученный разными методами, отличается по свойствам.

2.2. Полиэтилен высокого давления

Самым химически чистым, эластичным и дешевым является ПЭНП (ПЭВД), а потому он является и наиболее востребованным.

Применяемые в производстве ПЭВД (ПЭНП) технологические схемы установок мало отличаются друг от друга.

Для полимеризации этилена на этих установках применяются реакционные устройства двух типов: трубчатый реактор и автоклавный.

Реактор автоклавного типа относится к типу аппаратов идеального перемешивания. Это вертикальный цилиндрический аппарат с внутренним диаметром 0,3...0,4 м и отношением длины к диаметру 15...20. Аппарат снабжен трехлопастной мешалкой специальной конструкции с частотой вращения 16...25 об/с. Для обеспечения надежной герметизации автоклавного реактора привод перемешивающего устройства встроен в крышку. Иницируют полимеризацию перекиси и пероксифиров, которые в виде растворов в маслах дозирующими плунжерными насосами подают в автоклав. Реакция полимеризации протекает с выделением большого количества тепла (96,4 кДж/моль), которого достаточно для нагревания поступающего свежего этилена до температуры реакции. Температура подаваемого этилена 35...40 °С, температура реакции 150...280 °С. Обогрев автоклава в период пуска осуществляется горячим воздухом через секционные рубашки, а в установившемся режиме обогрев отключают и аппарат работает в автотермическом режиме. Понижая температуру входящего газа (в определенных пределах), можно увеличить степень превращения этилена в полиэтилен (α):

$$\alpha = 0,07 \cdot (T_2 - T_1),$$

где T_2 – температура в реакторе, а T_1 – температура свежего этилена.

Автоклавные реакторы имеют единичную мощность 15...25 тыс. т/год, конверсия этилена в них составляет 14...16 %. Организация потоков в автоклав может осуществляться по однозонной и многозонной (чаще всего – двухзонной) схеме.

В настоящее время основной выпуск ПЭВД осуществляют в высокопроизводительных трубчатых реакторах. Современные промышленные трубчатые реакторы – полимеризаторы – представляют собой последовательно соединенные теплообменники типа «труба в трубе». Трубки реактора имеют переменный диаметр (от 34 до 75 мм). Отдельные звенья трубчатки (прямые отрезки труб) соединяют массивными полыми плитами – ретурбентами или калачами. Трубы и калачи снабжены рубашками, последовательно соединенными между собой. В качестве теплоносителя для подогрева этилена и отвода избыточного тепла применяют перегретую воду с температурой 190...230 °С, которая поступает в рубашку трубчатого реактора противотоком к этилену и к потоку реакционной массы. Общая длина реакционной зоны может достигать 350...1500 м, а отношение длины труб к диаметру составляет 10 000...12 000.

Для поддержания температурного режима в реакторе и обеспечения эффективного теплосъема проводится дополнительный ввод этилена и инициатора в различные зоны по длине реактора. Многозонный реактор более производителен. Однозонный реактор при максимальной температуре реакции (300 °С) обеспечивает 15...17 % превращения за один проход. В двухзонном реакторе при той же температуре достигается 21...24 % превращения, а в трехзонном реакторе при двух боковых вводах (в первую зону подается 50 % газа, а во вторую и третью по 25 %) степень превращения может увеличиться до 26...30 %. Производительность четырехзонного аппарата (1-я зона – 50 % газа, 2-я и 3-я зоны – по 15 % и 4-я зона – 20 %) по сравнению с трехзонным увеличивается незначительно, а потому практически не используется.

Трубчатые реакторы – аппараты «идеального вытеснения», т.е. в них реакционная масса движется в одном направлении, обратное движение массы практически исключается. Единичная мощность полимеризационных агрегатов трубчатого типа достигла в настоящее время 75 000 т/год и продолжает увеличиваться. В качестве инициатора полимеризации используют кислород в концентрации 0,002...0,008 % масс. от этилена.

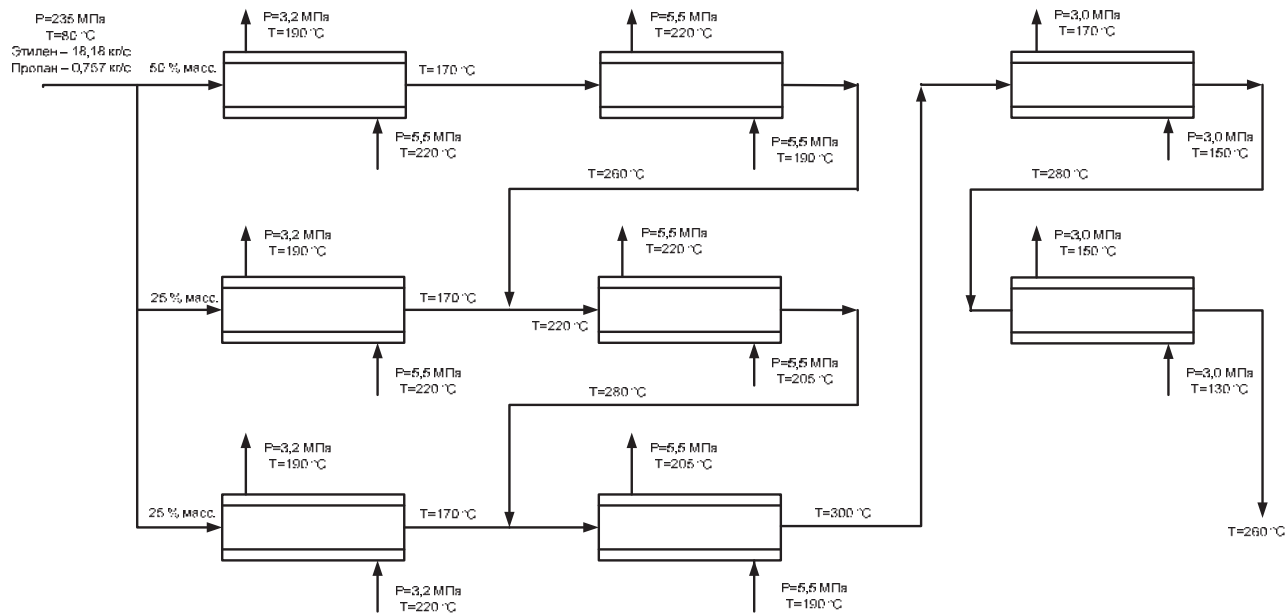


Рис. 2.1. Температурный режим в реакторном блоке ПЭВД

В качестве одного из вариантов получения ПЭВД в трубчатом агрегате далее приведены:

- 1) температурный режим в трехзонном реакторном блоке;
- 2) конверсия по зонам;
- 3) характеристика реакторных блоков;
- 4) свойства этилена и теплоносителя (воды).

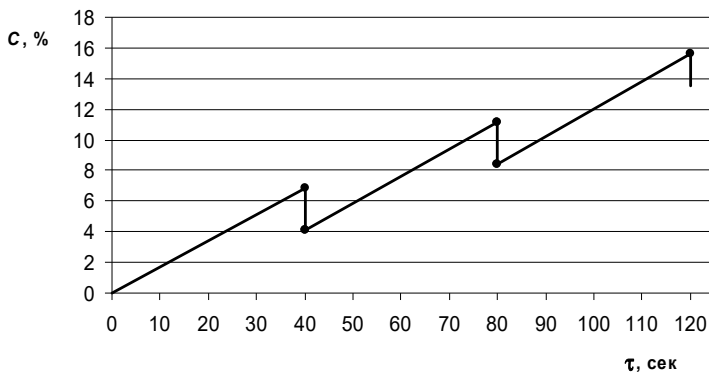


Рис. 2.2. Распределение степени конверсии по зонам реактора

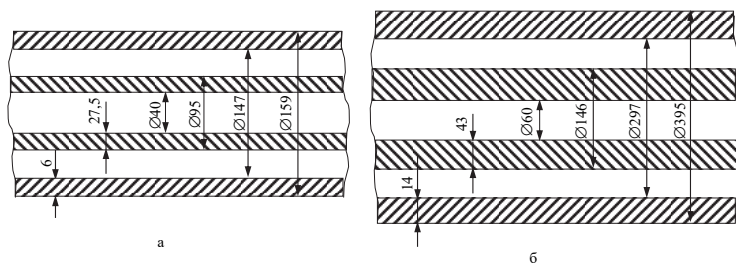


Рис. 2.3. Характеристика реакторных блоков:
а — 1-й блок; б — 2-й блок.

Таблица 2.1

Теплофизические свойства воды

Температура, К	Давление, МПа	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·град)
403	3	4,25876
423	3	4,304
443	3	4,36475
463	3,2	4,4388
463	5,5	4,4315
478	5,5	4,56081
493	3,2	4,595
493	5,5	4,58976
Температура, К	Давление, МПа	Теплопроводность, Вт/(м·град)
413	3	0,6895
433	3	0,686
473	5,5	0,66775
483	5,5	0,6605
478	3,2	0,6622
478	5,5	0,6641
Температура, К	Давление, МПа	Вязкость, 10^{-7} Па·с
413	3	1955
433	3	1696
473	5,5	1347
483	5,5	1281
478	5,5	1314
478	3,2	1309
Температура, К	Давление, МПа	Плотность, кг/м ³
413	3	827
478	5,5	768
478	3,2	813

Таблица 2.2

Теплофизические свойства этилена

Температура, К	Давление, МПа	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·град)
353	235	2,3488
443	235	2,4492
Температура, °С	Давление, ата	Теплопроводность, Вт/(м·град)
≥227	>1500	0,147
Температура, °С	Давление, ата	Вязкость, 10^{-7} Па·с
>150	>800	636
Температура, °С	Давление, ата	Плотность, кг/м ³
≥150	2500	550,66

Теплофизические свойства реакционной массы:

$$C_p = \text{const} = 2,5 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K});$$

$$\lambda = \text{const} = 0,147 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{K});$$

$$\rho_{\text{см}} = 561,672 \text{ кг}/\text{м}^3 \text{ (I зона реактора);}$$

$$\rho_{\text{см}} = 569,292 \text{ кг}/\text{м}^3 \text{ (II зона реактора);}$$

$$\rho_{\text{см}} = 577,522 \text{ кг}/\text{м}^3 \text{ (III зона реактора).}$$

$$\mu_{\text{см}} = \mu_{\text{эт}} \cdot (1 - \varphi_0)^{-3},$$

где φ_0 – объемная доля полиэтилена.

$$\varphi_0 = \frac{G_{\text{п/э}} \cdot \rho_{\text{п/э}}}{G_{\text{р.м.}} \cdot \rho_{\text{см}}} = \frac{G_{\text{эт}} \cdot x \cdot \rho_{\text{п/э}}}{G_{\text{р.м.}} \cdot \rho_{\text{см}}},$$

где x – конверсия этилена, $G_{\text{р.м.}}$ – массовый расход реакционной массы.

$$\mu_{\text{см в I зоне}} = 636 \cdot 10^{-7} \cdot (1 - \varphi_0)^{-3} = 636 \cdot 10^{-7} \cdot (1 - 0,092)^{-3} = 848,82 \cdot 10^{-7} \text{ Па} \cdot \text{с},$$

$$\mu_{\text{см в II зоне}} = 1026 \cdot 10^{-7} \text{ Па} \cdot \text{с} \text{ и } \mu_{\text{см в III зоне}} = 1254 \cdot 10^{-7} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

$$\frac{1}{\rho_{\text{см}}} = \frac{x_{\text{эт}}}{\rho_{\text{эт}}} + \frac{x_{\text{п/э}}}{\rho_{\text{п/э}}},$$

где x – массовая доля компонента, ρ – плотность компонента $\rho_{\text{эт}} = 550,66 \text{ кг}/\text{м}^3$ ($P = 250 \text{ МПа}$, $T \geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$), $\rho_{\text{п/э}} = 750 \text{ кг}/\text{м}^3$ ($P > 100 \text{ МПа}$, $T \geq 200 \text{ }^\circ\text{C}$).

Таблица 2.3

Состав материальных потоков в производстве ПЭВД (трубчатый реактор)

Номер потока в схеме потоков	Этилен, кг/ч	Пропан, кг/ч	Полиэтилен, кг/ч	Кислород, кг/ч	Инициатор, кг/ч	Масло ком- прессорное, кг/ч	Масло иници- аторное, кг/ч	Всего, кг/ч
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1a	1109,33	–	–	–	–	–	–	1109,33
1	870,17	–	–	–	–	–	–	870,17
2	239,16	–	–	–	–	–	–	239,16
3	–	–	–	0,2	–	–	–	0,2
4	–	4,87	–	–	–	–	–	4,87
5	577,78	22,22	–	–	–	–	–	600
6	1,7	0,1	–	–	–	–	–	1,8
7	576,08	22,12	–	–	–	–	–	598,2
8	1497,62	24,63	–	0,2	–	–	–	1522,45
9	7,45	0,12	–	–	–	–	–	4,57
10	1489,7	24,5	–	0,2	–	–	–	1514,4
11	6583	275,7	–	0,2	–	–	–	6858,3
12	127,1	6,3	–	–	–	–	–	133,4
13	6404,4	266,85	–	0,2	–	–	–	6671,45
14	–	–	–	–	0,6	–	5,0	5,6
15	6404,4	266,85	–	0,2	0,6	–	5,0	6677,05
16	0,7	–	–	–	–	–	–	0,7
17	5401,25	267,08	1003	–	–	–	5,0	6676,35

Продолжение табл. 2.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
18	5196,7	256,3	—	—	—	—	—	5453
19	204,55	10,8	1003	—	—	—	5,0	1223,35
20	5092,8	251,2	—	—	—	—	—	5344
21	50,9	2,5	—	—	—	—	—	53,4
22	2,67	0,13	—	—	—	—	—	2,8
23	20,8	1,03	—	—	—	0,4	—	22,3
24	28	1,4	—	—	—	—	—	29,4
25	—	—	0,7	—	—	—	5,0	5,7
26	204,2	10,8	—	—	—	—	—	215
27	53,0	2,6	—	—	—	—	—	55,6
28	0,35	—	1002,3	—	—	—	—	1002,65
29	0,35	—	—	—	—	—	—	0,35
30	—	—	2,3	—	—	—	—	2,3
31	—	—	1000	—	—	—	—	1000
32	134,42	6,55	—	—	—	—	—	140,97
33	—	—	—	—	—	4,4	—	4,4
34	—	—	—	—	—	4,0	—	4,0

2.3. Полиэтилен низкого давления

Наиболее широко применяемой каталитической системой для получения полиэтилена низкого давления (ПЭНД) является нерастворимый комплекс, образующийся при смешении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ или $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ с TiCl_4 . Для снижения молекулярной массы полимера в реакционную массу вводят в качестве регулятора роста цепи – водород. В итоге образуется ПЭВП, содержащий в своем составе катализатор. Поэтому для ПЭВП характерны большая склонность к старению и ухудшение, в сравнении с ПЭНП, диэлектрических свойств. Однако у ПЭВП более высокие прочностные показатели и на 10...15 °С выше температура плавления.

Производство ПЭНД на катализаторах Циглера – Натта состоит из следующих стадий:

- 1) приготовление каталитического комплекса в растворе;
- 2) полимеризация;
- 3) разложение катализатора спиртом;
- 4) отделение ПЭ от маточника;
- 5) отмывка полиэтилена от продуктов разложения катализатора;
- 6) разделение и очистка растворителей;
- 7) сушка и грануляция полиэтилена.

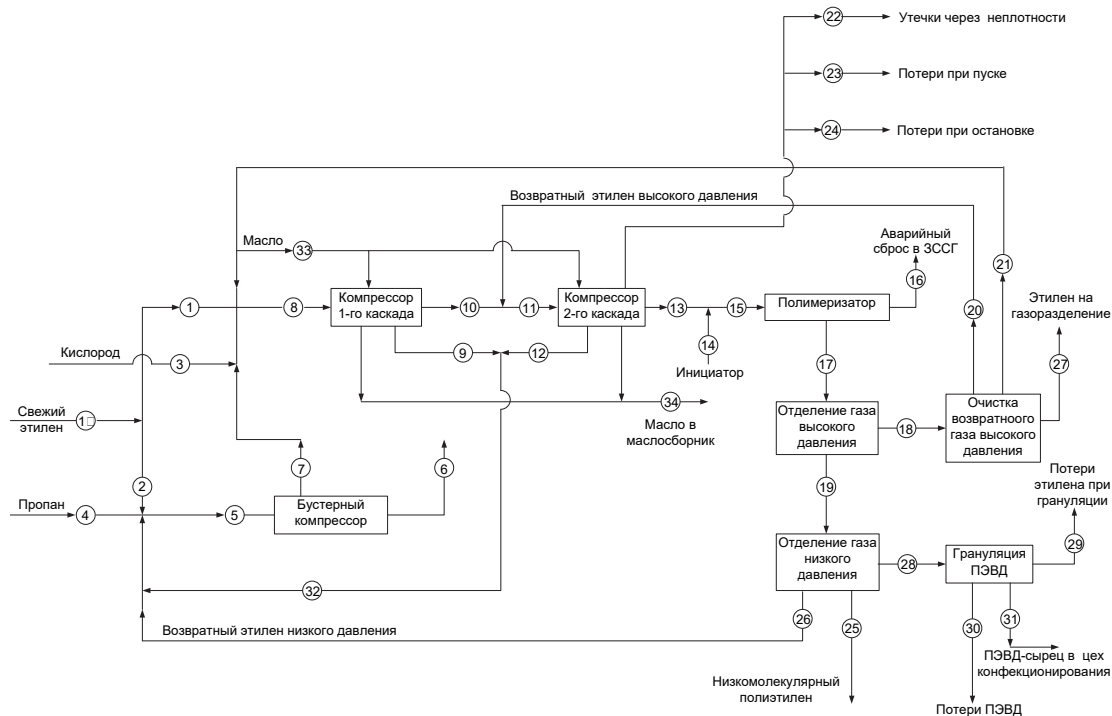


Рис. 2.4. Схема материальных потоков производства полиэтилена высокого давления

Полимеризацию осуществляют в реакторе с мешалкой при температуре 60...80 °С и давлении 0,2...0,5 МПа. Выделяющееся тепло (850 ккал/кг или 3600 кДж/кг) отводят охлаждающей жидкостью с помощью рубашки, а также за счет частичного испарения растворителя, который после конденсации и охлаждения в обратном холодильнике возвращается в реактор. Растворитель – бензин. Так как каталитический комплекс легко разрушается в присутствии даже малого количества влаги и кислорода, растворители должны быть тщательно обезвожены, а реакцию полимеризации проводят в атмосфере азота, очищенного от влаги и кислорода.

Реакторы изготавливают из нержавеющей стали или биметалла.

2.4. Полиэтилен среднего давления

Процесс производства полиэтилена среднего давления (ПЭСД) состоит из следующих стадий:

- 1) подготовка сырья (этилена, катализатора, растворителя);
- 2) полимеризация этилена;
- 3) концентрирование раствора полиэтилена;
- 4) выделение и гранулирование полимера;
- 5) регенерация растворителя и катализатора.

Оксидный хромовый катализатор готовят путем пропитки алюмосиликатного носителя водным раствором триоксида хрома (CrO_3). Пропитанный носитель сушат при 100...120 °С, активируют путем нагревания его взвеси воздухом в течение 5 ч при 500...550 °С. Активированный катализатор охлаждают сухим воздухом и хранят в герметичной таре.

Реакционный узел представляет собой три каскадно расположенных цилиндрических автоклава объемом по 16 м³ каждый. Реакторы снабжены турбинными мешалками и паровыми рубашками. Они рассчитаны на давление 9 МПа.

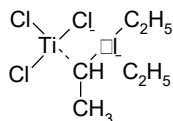
Полиэтилен, полученный при среднем давлении, обладает самой упорядоченной структурой, самой высокой плотностью (950...970 кг/м³) и степенью кристалличности (80...90 %).

2.5. Получение полипропилена в промышленности

Особенности полимеризации пропилена

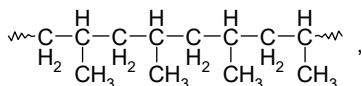
Полимеризацией пропилена начали заниматься очень давно, однако получить высокомолекулярный продукт долгое время не удавалось.

Впервые промышленный выпуск полипропилена организовала в содружестве с Натта итальянская фирма «Монтекатини» в конце 1956 г. с использованием стереоспецифических металлоорганических катализаторов. Известно несколько десятков катализаторов стереоспецифической полимеризации пропилена, однако в промышленной практике используют комплексы на основе треххлористого титана и алюминийорганических соединений. Предполагают, что комплекс включает в координационную связь алкильную группу:



Образование активного центра, начинающего полимеризацию, происходит, вероятно, по связи титан – углерод.

При полимеризации пропилена образуются длинные цепи



в которых метильные группы могут занимать различное положение и относительно друг друга, и относительно основной цепи.

Если метильные группы расположены по одну сторону от плоскости основной цепи, то такой полимер называется изотактическим. Если метильные группы расположены со строгой последовательностью по различные стороны от плоскости основной цепи, то такой полимер называется синдиотактическим. Если метильные группы расположены беспорядочно без какой-либо последовательности, то это атактическая структура.

Наибольшую ценность представляют полимеры регулярной структуры – изотактические и синдиотактические. Регулярные структуры обеспечивают полипропилену высокую степень кристалличности, высокую температуру плавления, прочность и стойкость к растворителям. Атактический полипропилен – аморфный материал с низкой температурой плавления, а потому является нежелательной примесью к кристаллическому продукту. Изомеры различаются даже по внешнему виду.

Изотактический полипропилен – порошок белого цвета, а атактический – каучукоподобная масса или высоковязкая жидкость, не кристаллизующаяся при охлаждении.

Таблица 2.4

Характеристика изомеров полипропилена

Стереои́зомеры полипропилена	Плотность, кг/м ³	Температура плавления, °С	Характеристическая вязкость	Степень кристалличности, %
Изо́тактический	900–920	165–175	2,1	68
А́тактический	850	70–90	0,46	0
Стереоблочный	850–900	114–170	0,5–1,2	27–64

Наибольшее применение нашел изотактический полипропилен, поэтому усилия технологов и ученых направлены на создание технологического процесса, способствующего максимальному выходу изотактического полипропилена.

Синдиотактический ПП производится в небольших масштабах в присутствии гомогенного катализатора из четыреххлористого ванадия и дибутилалюминийхлорида в полярных органических растворителях (бензоле, фуране) при температуре –40... –70 °С.

Промышленное производство полипропилена

Процесс производства полипропилена включает следующие стадии:

- 1) приготовление катализаторного комплекса и его дозировка в реактор (возможна раздельная подача компонентов катализатора в зону реакции);
- 2) полимеризация пропилена и регулировка молекулярной массы полипропилена водородом;
- 3) дегазация пропилена и отмывка полипропилена от катализатора;
- 4) центрифугирование полимера от растворителя, продуктов разложения катализатора и атактического полипропилена;
- 5) сушка полипропилена и введение добавок (стабилизаторов и красителей);
- 6) экструзия и гранулирование полипропилена;
- 7) гомогенизация, расфасовка и складирование полипропилена;
- 8) регенерация растворителя и возвращение его в рецикл;
- 9) очистка непрореагировавшего пропилена и возвращение его в рецикл.

Существуют четыре промышленных процесса полимеризации пропилена:

а) производство полипропилена с использованием легких растворителей (сжиженные низкокипящие углеводороды – пропан или сам пропилен);

б) производство полипропилена с использованием тяжелых растворителей (бензин, гептан, их фракции и другие насыщенные углеводороды);

в) газофазная полимеризация пропилена;

г) полимеризация пропилена в растворе.

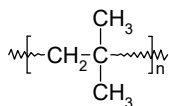
Основную массу вырабатываемого полипропилена (> 70 %) производят в тяжелом растворителе. Этот способ обеспечивает получение полипропилена широкого марочного ассортимента, а также позволяет регулировать показатель текучести расплава полипропилена подачей водорода в широких пределах 0,35...25 г/10 мин.

Процесс полимеризации проводят в реакторах объемом 50...120 м³ с турбинными мешалками. Температура в реакторе 70 °С, давление – 0,7...1,0 МПа, время пребывания каталитического комплекса в реакторе 4...6 ч, объемное соотношение пропилен:растворитель – 1,5:1, а уровень реакционной массы – 80 % от объема реактора.

2.6. Производство полиизобутилена

Особенности полимеризации изобутилена

Полиизобутилен представляет собой каучукоподобный эластичный полимер, получаемый полимеризацией изобутилена (ПИБ):



Степень полимеризации сильно зависит от температуры полимеризации: чем ниже температура, тем выше молекулярная масса ПИБ, а также выше его механические свойства. Хотя низкомолекулярные образцы ПИБ также нашли практическое применение, основной интерес представляет высокомолекулярный полиизобутилен с молекулярной массой 200 000 из-за практически универсальной химической устойчивости в агрессивных средах, высоких диэлектрических показателей, водостойкости, морозостойкости в сочетании с невысокой плотностью и высокой эластичностью.

Обычно полимеризацию изобутилена проводят в среде растворителя, испарение которого способствует отводу теплоты полимеризации, достигающей 12,8 ккал/моль. В присутствии трехфтористого бора полимеризация изобутилена протекает со скоростью, близкой к взрыву, даже при очень низких температурах. Скорость реакции регулируют введением разбавителя и сокатализатора. При добавлении 1 % фтори-

стого бора при $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ почти количественно образуется твердый ПИБ с молекулярной массой 200000 и более.

В производстве бутилкаучука, представляющего сополимер изобутилена с небольшим количеством (1...5 %) изопрена, процесс полимеризации проводят в среде метилхлорида (или этилхлорида) при температуре около $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием в качестве катализатора AlCl_3 и H_2O в качестве сокатализатора. Максимальная молекулярная масса сополимера достигается при содержании влаги в шихте около 0,01 % масс., содержании мономеров 22...35 % масс.

Производство полиизобутилена

В промышленности для полимеризации изобутилена чаще всего применяют в качестве катализатора BF_3 и жидкий этилен в качестве растворителя. Теплота реакции отводится благодаря затрате тепла на испарение последнего. Изобутилен смешивают с этиленом в соотношении 1:1,25 и смесь, охлажденная до $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$, поступает в полимеризатор. Одновременно в реактор по другому трубопроводу вводят катализатор – трехфтористый бор (0,3 % BF_3 от веса изобутилена) в виде раствора в жидком этилене.

Реактор представляет собой металлический короб, в котором движется стальная лента, натянутая на барабаны. Лента в поперечном сечении изогнута, образуя как бы желоб.

Реакция протекает мгновенно. Теплота отводится за счет испарения этилена и небольшого количества изобутилена. Этилен и изобутилен после разделения и очистки возвращают в процесс.

2.7. Примеры и задачи к главе 2

Пример 2.1

Производительность трубчатого реактора полимеризации этилена при 170 МПа равна 6000 кг полиэтилена в час. Реактор представляет собой трубу диаметром 60 мм и имеет длину 1000 м. Определить объемную скорость подачи этилена (при указанном давлении и средней температуре газа $190\text{ }^{\circ}\text{C}$), если степень превращения этилена равна 12,5 %.

Решение

1. Определяем массовый расход этилена:

$$G_3 = \frac{G_{\text{пэ}}}{x} = \frac{6000}{0,125} = 48000 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем объемный расход этилена при 190 °С и 170 МПа, исходя из того, что $\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$ и что 1 моль любого газа при нормальных условиях ($T_1 = 273,15$ К, $P_1 = 0,101325$ МПа) занимает объем 22,41383 л.

$$V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot P_2} = \frac{48000 \cdot 22,41383 \cdot 0,101325 \cdot (190 + 273,15)}{28,05 \cdot 273,15 \cdot 170} = 38,76 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

3. Определяем объем реактора:

$$V_p = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot L = \frac{3,14159 \cdot 0,06^2}{4} \cdot 1000 = 2,83 \text{ м}^3.$$

4. Определяем объемную скорость подачи этилена в реактор:

$$V_o = \frac{V_2}{V_p} = \frac{38,76}{2,83} = 13,7 \text{ ч}^{-1}.$$

Пример 2.2

Этилен, сжатый до 180 МПа, поступает в трубчатый реактор полимеризации с объемной скоростью подачи 12 ч⁻¹. Объемный расход этилена, измеренный до его компримирования, равен 40 000 м³/ч, степень конверсии этилена 13 %. Средняя температура газа в реакторе 195 °С. Определить производительность по полиэтилену в расчете на 1 м³ реактора.

Решение

1. Определяем объемный расход этилена при рабочих условиях:

$$V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot P_2} = \frac{40000 \cdot 0,101325 \cdot (195 + 273,15)}{293,15 \cdot 180} = 35,96 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

2. Определяем объем реактора:

$$V_p = \frac{V_2}{V_o} = \frac{35,96}{12} = 2,997 \text{ м}^3.$$

3. Определяем массовый расход этилена:

$$G_3 = \frac{V_2 \cdot M \cdot P}{R \cdot T} = \frac{35,96 \cdot 28,05 \cdot 180 \cdot 10^6}{8314,41 \cdot (195 + 273,15)} = 46645,375 \text{ кг/ч}.$$

4. Определяем производительность реактора по полиэтилену:

$$G_{\text{пэ}} = G_3 \cdot x = 46645,375 \cdot 0,13 = 6063,9 \text{ кг/ч}.$$

5. Определяем производительность по полиэтилену с 1 м³ реактора:

$$G'_{\text{пэ}} = \frac{G_{\text{пэ}}}{V_p} = \frac{6063,9}{2,997} = 2023,32 \text{ кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^3).$$

Пример 2.3

Объемный расход этилена на установке полимеризации, измеренный до компримирования, равен 42 000 м³/ч. Газ поступает в трубчатый реактор при 180 МПа, средняя температура в реакторе 190 °С. Определить время пребывания газовой смеси в реакторе объемом 3,6 м³.

Решение

1. Определяем объемный расход этилена при рабочих условиях:

$$V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot P_2} = \frac{42000 \cdot 0,101325 \cdot (190 + 273,15)}{293,15 \cdot 180} = 37,35 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем объемную скорость подачи этилена:

$$V_0 = \frac{V_2}{V_p} = \frac{37,35}{3,6} = 10,38 \text{ ч}^{-1}.$$

3. Определяем время пребывания реакционной массы в реакторе:

$$\tau = \frac{V_p}{V_2} = \frac{3,6}{37,35} = 5,8 \text{ мин.}$$

Пример 2.4

Производительность установки полимеризации этилена 5,8 т полиэтилена в час при степени конверсии этилена 13 %. Исходный этилен сжимают до 165 МПа, средняя температура газа в реакторе 190 °С. Определить линейную скорость газовой смеси в трубчатом реакторе диаметром 32 мм.

Решение

1. Определяем массовый расход этилена:

$$G_3 = \frac{G_{\text{ПЭ}}}{x} = \frac{5800}{0,13} = 44615,38 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем объемный расход этилена при нормальных условиях:

$$V_1 = \frac{G_3 \cdot 22,41383}{M} = \frac{44615,38 \cdot 22,41383}{28,05} = 35650,68 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

3. Определяем объемный расход этилена при рабочих условиях:

$$V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot P_2} = \frac{35650,68 \cdot 0,101325 \cdot (190 + 273,15)}{293,15 \cdot 165} = 34,59 \text{ кг/ч.}$$

4. Определяем живое сечение реактора:

$$S = \frac{\pi \cdot d^2}{4} = \frac{3,14159 \cdot 0,032^2}{4} = 0,0008042 \text{ м}^2.$$

5. Определяем линейную скорость этилена в реакторе:

$$w = \frac{V_2}{S} = \frac{34,59}{0,0008042 \cdot 3600} = 11,95 \text{ м/с.}$$

Пример 2.5

Степень конверсии этилена в автоклавном реакторе 26 %. Объемный расход этилена при 200 МПа и 190 °С равен 15,5 м³/ч. Определить производительность реактора по полиэтилену в расчете на 1 м³ реакционного объема, если время пребывания этилена в реакторе 2 мин.

Решение

1. Определяем массовый расход этилена:

$$G_э = \frac{V_э \cdot M \cdot P}{R \cdot T} = \frac{15,5 \cdot 28,05 \cdot 200 \cdot 10^6}{8314,41 \cdot (190 + 273,15)} = 22580,91 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем объем реактора:

$$V_p = V_э \cdot \tau = 15,5 \cdot \frac{2}{60} = 0,5167 \text{ м}^3.$$

3. Определяем массовый расход полиэтилена:

$$G_{пэ} = G_э \cdot x = 22580,91 \cdot 0,26 = 5871,04 \text{ кг/ч.}$$

4. Определяем производительность по полиэтилену с 1 м³ реактора:

$$g_{пэ} = \frac{G_{пэ}}{V_p} = \frac{5871,04}{0,5167} = 11362,56 \approx 11363 \text{ кг/(ч} \cdot \text{м}^3\text{)}.$$

Пример 2.6

Производительность автоклавного реактора полимеризации этилена 5500 кг полиэтилена в час. Процесс ведут при 190 МПа и 200 °С до степени полимеризации этилена 24,5 %. Определить объем реактора, если время пребывания в нем этилена 2 мин.

Решение

1. Определяем массовый расход этилена:

$$G_э = \frac{G_{пэ}}{x_э} = \frac{5500}{0,245} = 22448,98 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем объемный расход этилена:

$$V_э = \frac{G_э \cdot R \cdot T}{M \cdot P} = \frac{22448,98 \cdot 8314,41 \cdot (200 + 273,15)}{28 \cdot 190 \cdot 10^6} = 16,57 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

3. Определяем объем реактора:

$$V_p = V_э \cdot \tau = 16,57 \cdot \frac{2}{60} = 0,552 \text{ м}^3.$$

Пример 2.7

Производительность автоклавного реактора полимеризации этилена 5250 кг полиэтилена в час. В реакторе поддерживают температуру 210 °С. Этилен подают при 180 МПа с объемной скоростью 30 ч⁻¹.

Определить диаметр и высоту реакционной зоны, если их соотношение равно 1:15, а степень конверсии этилена 25 %.

Решение

1. Определяем массовый расход этилена:

$$G_3 = \frac{G_{\text{ПЭ}}}{x_3} = \frac{5250}{0,25} = 21000 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем объемный расход этилена:

$$V_3 = \frac{G_3 \cdot R \cdot T}{M \cdot P} = \frac{21000 \cdot 8314,41 \cdot (210 + 273,15)}{28,05 \cdot 180 \cdot 10^6} = 16,708 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

3. Определяем объем реактора:

$$V_p = \frac{V_3}{V_0} = \frac{16,708}{30} = 0,557 \text{ м}^3.$$

4. Определяем диаметр и высоту реактора:

$$H = 15 \cdot D$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{V_p \cdot 4}{\pi \cdot 15}} = \sqrt[3]{\frac{0,557 \cdot 4}{3,14159 \cdot 15}} = 0,3616 \approx 0,36 \text{ м.}$$

$$H = 15 \cdot 0,36 = 5,4 \text{ м.}$$

Пример 2.8

Составить материальный баланс установки производства полиэтилена под высоким давлением.

Исходные данные:

- 1) производительность по полиэтилену – 100 000 т/год;
- 2) число часов работы установки в году – 7500;
- 3) потери этилена в расчете на свежий этилен, % (масса):
 - а) на компрессии I каскада $\Pi_1 = 0,5$;
 - б) на компрессии II каскада $\Pi_2 = 4,5$;
 - в) при обработке и других операциях $\Pi_3 = 0,1$;
- 4) концентрация этилена в техническом этилене $x = 0,999$;
- 5) концентрация кислорода $x_{O_2}^I = 0,005$ % (об);
- 6) конверсия этилена 0,18;
- 7) концентрация этилена в циркулирующем газе $x^{II} = 0,978$.

Решение

1. Определяем производительность по полиэтилену:

$$G_{\text{ПЭ}} = \frac{G_{\text{ПЭ}}^I \cdot 1000}{Z} = \frac{100000 \cdot 1000}{7500} = 13333,3 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем суммарные потери этилена:

$$\Pi = \Pi_1 + \Pi_2 + \Pi_3 = 0,5 + 4,5 + 0,1 = 5,1 \text{ \% масс.}$$

3. Рассчитываем потоки, поступающие на компрессию I каскада (в соответствии с нижеприведенной блок-схемой и исходными данными).

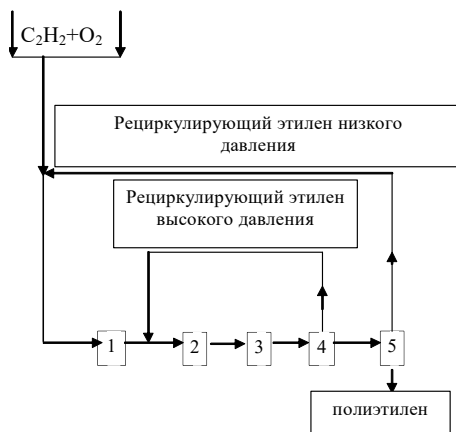


Рис. 2.5. Блок-схема полимеризации этилена под высоким давлением:

1 – блок компрессии этилена I каскада; 2 – блок компрессии этилена

II каскада; 3 – реактор; 4 – сепаратор высокого давления;

5 – сепаратор низкого давления.

а) Определяем расход свежего этилена с учетом потерь:

$$G_{\text{э}}^{\text{св}} = \frac{G_{\text{пэ}} \cdot 100}{100 - \Pi} = \frac{13333,3 \cdot 100}{100 - 5,1} = 14049,8 \text{ кг/ч.}$$

б) Определяем количество инертных примесей в свежем этилене:

$$G_{\text{ип}} = \frac{G_{\text{э}}^{\text{св}} \cdot (1 - x)}{x} = \frac{14049,8 \cdot (1 - 0,999)}{0,999} = 14,064 \approx 14,1 \text{ кг/ч.}$$

в) Количество рециркулирующего этилена низкого давления (кг/ч) составляет приблизительно 25 % от количества получаемого полиэтилена:

$$x_{\text{нд}}^{\text{рец}} = 0,25,$$

$$G_{\text{нд}}^{\text{рец}} = x_{\text{нд}}^{\text{рец}} \cdot G_{\text{пэ}} = 0,25 \cdot 13333,33 = 3333,3 \text{ кг/ч.}$$

Количество рециркулирующего этилена низкого давления можно рассчитать более точно путем определения доли отгона в сепараторе низкого давления.

г) Определяем расход этилена в реакторе:

$$G_{\text{э}} = \frac{G_{\text{пэ}} \cdot 100}{K} = \frac{13333,3}{0,18} \approx 74073,9 \text{ кг/ч,}$$

где K – конверсия этилена (18%).

д) Определяем расход кислорода:

$$G_{O_2} = \frac{x_{O_2} \cdot M_{O_2}}{M_3 \cdot 100} = \frac{0,005 \cdot 31,998}{28,05 \cdot 100} = 0,000057 \% \text{ масс.},$$

$$G_{O_2} = G_3 \cdot X_{O_2} = 74073,9 \cdot 0,000057 = 4,2 \text{ кг/ч.}$$

е) Поступает на компрессию I каскада:

$$G_1^{\text{вх}} = G_3^{\text{св}} + G_{\text{ПР}}^{\text{рец}} + G_{O_2} = 14049,8 + 14,1 + 3333,3 + 4,2 = 17401,4 \text{ кг/ч.}$$

4. Выход после компрессии I каскада:

$$G_1^{\text{вых}} = G_3^{\text{св}} - G_3^{\text{рец}} \cdot \frac{\Pi_1}{100} + G_{\text{ПР}}^{\text{рец}} + G_{\text{НД}}^{\text{рец}} + G_{O_2} = G_1^{\text{вх}} - G_3^{\text{рец}} \cdot \frac{\Pi_1}{100},$$

$$G_1^{\text{вых}} = \frac{17401,4 - (0,5 \cdot 14049,8)}{100} = 17331,22 \text{ кг/ч.}$$

Общее количество 100%-го этилена, поступающего в реактор из компрессора II каскада, – G_3 .

5. Поступает на компрессию II каскада:

а) из компрессора I каскада:

$$G_1^{\text{вых}} = G_3 - \left(G_3^{\text{св}} + G_{\text{НД}}^{\text{рец}} - \frac{\Pi_1}{100} \cdot G_3^{\text{св}} \right) = 17331,22 \text{ кг/ч;}$$

б) рециркулирующего этилена высокого давления:

$$G_3^{\text{рец}} = G_3 - G_1^{\text{вых}} + G_{O_2} = 74073,9 - 17331,2 + 4,2 = 56746,9 \text{ кг/ч;}$$

в) рециркулирующих инертных примесей:

$$G_{\text{ПР}}^{\text{рец}} = \frac{G_3^{\text{рец}} \cdot (1 - x^{\text{и}})}{x^{\text{и}}} = \frac{56746,9 \cdot (1 - 0,978)}{0,978} = 1276,5 \text{ кг/ч;}$$

г) всего поступает на компрессию II каскада:

$$G_{\text{II}}^{\text{вх}} = G_1^{\text{вых}} + G_3^{\text{вх}} + G_{\text{ПР}}^{\text{рец}} + G_{O_2},$$

$$G_{\text{II}}^{\text{вх}} = 17331,22 + 56746,9 + 1276,5 = 75354,62 \text{ кг/ч.}$$

6. Определяем выход после полимеризации и дросселирования:

а) выход полиэтилена:

$$G_{\text{ПЭ}} = G_{\text{ПЭ}} + \frac{\Pi_3}{100} \cdot G_3^{\text{св}} = 13333 + \frac{0,1}{100} \cdot 14049,8 = 13347,3 \text{ кг/ч;}$$

б) рециркулирующего этилена низкого давления:

$$G_{\text{НД}}^{\text{рец}} = 3333,3 \text{ кг/ч;}$$

в) потери этилена в системе высокого давления:

$$G_{\text{II}}' = \frac{\Pi_2}{100} \cdot G_3^{\text{св}} = \frac{4,5 \cdot 14049,8}{100} = 632,2 \text{ кг/ч;}$$

г) потери инертных примесей в системе высокого давления:

$$G_{\text{II}}'' = G_{\text{II}}' \cdot \frac{1 - X_{\text{ПР}}^{\text{рец}}}{X_{\text{ПР}}^{\text{рец}}} = 632,2 \cdot \frac{1 - 0,978}{0,978} = 14,2 \text{ кг/ч;}$$

д) рециркулирующего этилена высокого давления:

$$G_3^{\text{rec}} = 56746,9 \text{ кг/ч};$$

е) рециркулирующих инертных примесей:

$$G_{\text{IP}}^{\text{rec}} = 1276,5 \text{ кг/ч};$$

ж) неучтенный кислород – 4,2 кг/ч;

з) формальдегид – $0,0556 \cdot G_{\text{O}_2}$;

и) всего на выходе получим:

$$G_{\text{II}}^{\text{вых}} = G_{\text{II}}' + G_{\text{нд}}^{\text{rec}} + \frac{\Pi_2 + \Pi_3}{100} \cdot G_3^{\text{св}} + \frac{\Pi_2}{100} \cdot \frac{G_3^{\text{rec}} \cdot (1 - X_{\text{IP}}^{\text{rec}})}{X_{\text{IP}}^{\text{rec}}} + G_3^{\text{rec}} + G_{\text{IP}}' + 0,056 \cdot G_{\text{O}_2} + \Delta \text{O}_2,$$

$$G_{\text{II}}^{\text{вых}} = 632,2 + 3333,3 + 14,2 + 1276,5 + 56746,9 + 4,2 + 13347,3 = 75354,6 \text{ кг/ч}.$$

Свежий этилен, поступающий на полимеризацию, содержит незначительное количество инертных примесей (не более 0,1 %). Однако в процессе рециркуляции непрореагировавшего этилена примеси неизбежно будут накапливаться, поэтому их необходимо выводить из системы. Это происходит естественным путем за счет потерь рециркулирующего этилена в системе высокого давления через неплотности оборудования.

При правильном составлении материального баланса должно соблюдаться правило:

$$G_{\text{IP}} = \frac{\Pi_2}{100} \cdot G_3^{\text{св}} \cdot \frac{1 - X_{\text{IP}}^{\text{rec}}}{X_{\text{IP}}^{\text{rec}}}.$$

Приведенный выше суммарный материальный баланс сошелся, так как количества инертных примесей, поступающих со свежим этиленом и теряющихся в системе высокого давления, равны друг другу. Следовательно, концентрация инертных примесей в рециркулирующем этилене выбрана правильно.

Далее можно составить материальный баланс процесса по стадиям и суммарный материальный баланс установки в виде таблицы 2.5.

Таблица 2.5

Материальный баланс компрессии I каскада

Приход	кг/час	Расход	кг/час
1. Свежий этилен:	14049,8	1. Сжатый газ на компрессию II каскада	17331,2
а) этилен	14035,7		
б) инертные примеси в свежем этилене	14,1		
2. Кислород	4,2		
3. Рециркулирующий этилен низкого давления	3333,3	2. Потери этилена	70,2
Всего	17401,4	Всего	17401,4

Пример 2.9

В каскад автоклавных реакторов полимеризации этилена при среднем давлении подают 8000 м³ этилена в час. В качестве растворителя используют бензин. На снятие выделяющейся теплоты расходуют 90 % этилена и 35 % бензина. Определить массовый расход бензина, если массовая доля полиэтилена в растворе, выходящем из каскада реакторов, равна 20 %.

Решение

1. Определяем массовый расход этилена:

$$G_э = \frac{V_э \cdot M}{22,41383} = \frac{8000 \cdot 28,05}{22,41383} = 10011,68 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем количество образовавшегося полиэтилена:

$$G_{пэ} = G_э \cdot (1 - \epsilon_э) = 10011,68 \cdot (1 - 0,9) = 1001,17 \text{ кг/ч.}$$

3. Определяем массовый расход бензина на выходе из реактора:

$$G_{бк} = \frac{G_{пэ} \cdot y_б}{y_{пэ}} = \frac{1001,17 \cdot 0,8}{0,2} = 4004,67 \text{ кг/ч.}$$

4. Определяем полный расход бензина на входе в реактор:

$$G_б = \frac{G_{бк}}{1 - \epsilon_б} = \frac{4004,67}{1 - 0,35} = 6161 \text{ кг/ч.}$$

Пример 2.10

В каскад автоклавных реакторов полимеризации этилена при среднем давлении подают 8200 м³ этилена в час и 6250 кг бензина (растворитель). Часть бензина (30 %) расходуется на снятие выделяющейся теплоты. Определить степень конверсии этилена, если массовая доля полиэтилена в растворе, выходящем из каскада реакторов, равна 18 %.

Решение

1. Определяем массовый расход бензина на выходе из каскада реакторов:

$$G_{б_0} = G_б \cdot (1 - \epsilon_б) = 6250 \cdot (1 - 0,3) = 4375 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем расход полиэтилена на выходе из каскада реакторов:

$$G_{пэ} = \frac{G_э \cdot y_б}{y_{пэ}} = \frac{4375 \cdot 0,18}{0,82} = 960,4 \text{ кг/ч.}$$

3. Определяем массовый расход этилена на входе в каскад реакторов:

$$G_э = \frac{V_э \cdot M}{22,41383} = \frac{8200 \cdot 28,05}{22,41383} = 10261,97 \text{ кг/ч.}$$

4. Определяем степень конверсии этилена:

$$x = \frac{G_{\text{пэ}}}{G_{\text{э}}} = \frac{960,4}{10261,97} = 0,094 \text{ или } 9,4 \, \%.$$

Пример 2.11

Производительность установки полимеризации этилена при низком давлении равна 5000 кг полиэтилена в час. Определить объемный расход этилена и полезный реакционный объем, если степень конверсии этилена равна 98 %, массовая концентрация полимера в суспензии, выходящей из реактора, 80 кг/м³, а время пребывания реакционной массы в реакторе 6 ч.

Решение

1. Определяем массовый расход этилена:

$$G_{\text{э}} = \frac{G_{\text{пэ}}}{x_{\text{э}}} = \frac{5000}{0,98} = 5102 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем объемный расход этилена:

$$V_{\text{э}} = \frac{G_{\text{э}} \cdot 22,41383}{M} = \frac{5102 \cdot 22,41383}{28,05} = 4076,84 \approx 4077 \text{ кг/ч.}$$

3. Определяем полезный объем реактора:

$$V_{\text{р}} = \frac{V_{\text{пэ}}}{C_{\text{пэ}}} \cdot \tau = \frac{5000}{80} \cdot 6 = 375 \text{ м}^3.$$

Пример 2.12

Составить материальный баланс реактора полимеризации этилена под низким давлением.

Исходные данные:

1) производительность по полиэтилену 24 000 т/год ($G_{\text{п}}^{\text{г}}$);

2) число часов работы реактора в году 7200 ($\tau_{\text{эф}}$);

3) суммарные потери этилена и полиэтилена в процессе полимеризации:

$\Pi_1 = 1,5 \, \%$ масс;

4) потери этилена на образование низкомолекулярного полиэтилена:

$\Pi_2 = 2 \, \%$ масс.;

5) состав свежего этилена, % масс.:

$x_{\text{CH}_4} = 0,2$,

$x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 99,5$,

$x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,3$;

6) содержание этилена в циркулирующем этилене $y = 0,98$;

7) расход катализаторов: триэтилалюминия (ТЭА) $a_{\text{ТЭА}} = 0,4$; тетрахлоридтитаната (TiCl_4) $a_{\text{TiCl}_4} = 0,6$;

8) в реактор подается 1%-й раствор катализатора в бензине;

9) концентрация полиэтилена в катализаторной пульпе $c_{\text{П}} = 130 \text{ кг/м}^3$ бензина;

10) бензин – растворитель, плотность бензина $d_4^{20} = 0,7$;

11) давление в реакторе $P_{\text{Р}} = 0,35 \text{ МПа}$.

Полимеризацию этилена приводят в растворе бензина. Часть этилена, не вступившего в реакцию, рециркулирует с целью отвода тепла. В связи с этим инертные примеси, поступающие с этиленом, удаляют с отдуваемым циркулирующим газом.

Решение

1. Определяем расход полиэтилена:

$$G'_{\text{П}} = \frac{G_{\text{П}}^r \cdot 1000}{\tau_{\text{эф}}} = \frac{24000 \cdot 1000}{7200} = 3333,3 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем расход полиэтилена с учетом потерь:

$$G_{\text{П}} = G'_{\text{П}} \cdot \frac{1 + \Pi_1}{100} = 3333,3 + \frac{3333,3 \cdot 1,5}{100} = 3383,3 \text{ кг/ч.}$$

3. Определяем потери полиэтилена:

$$G_{\text{П}} - G'_{\text{П}} = 3383,3 - 3333,3 = 50 \text{ кг/ч.}$$

4. Определяем количество низкомолекулярного полиэтилена:

$$G_{\text{нп}} = \frac{G'_{\text{П}} \cdot \Pi_{\text{нп}}}{100} = \frac{3333,3 \cdot 2}{100} = 66,7 \text{ кг/ч.}$$

5. Определяем расход 100%-го этилена на реакцию:

$$A_3 = G_{\text{П}} + G_{\text{нп}} = 3383,3 + 66,7 = 3450 \text{ кг/ч.}$$

6. Определяем количество отдуваемых газов.

Количество отдуваемого газа находим из газового баланса. Поскольку давление в системе низкое, количеством растворенного циркулирующего этилена пренебрегаем:

$$V = \frac{A_3 \cdot (1 - x)}{x - y}.$$

Размерность A и V может быть кг/ч, кмоль/ч или $\text{м}^3/\text{ч}$, соответственно, для расчета следует использовать x и y , выраженные в массовых или мольных долях.

$$V = \frac{3450 \cdot (1 - 0,995)}{0,995 - 0,98} = 1150 \text{ кг/ч.}$$

7. Определяем количество отдуваемого 100%-го этилена:

$$V_{\text{C}_2\text{H}_4} = V_y = 1150 \cdot 0,98 = 1127 \text{ кг/ч.}$$

8. Определяем количество отдуваемых примесей:

$$V_{\text{пр}} = V - V_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1150 - 1127 = 23 \text{ кг/ч.}$$

9. Определяем количество поступающего свежего этилена:

$$G_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{св}} = \frac{A + V_y}{X} = (3450 + 1127) \cdot 0,995 = 4600 \text{ кг/ч.}$$

10. Определяем количество поступающего 100%-го этилена:

$$G_{\text{C}_2\text{H}_4} = 4600 \cdot 995 = 4577 \text{ кг/ч.}$$

11. Определяем количество поступающих примесей:

$$V_{\text{пр}} = 4600 \cdot (1 - 0,995) = 23 \text{ кг/ч,}$$

т. е. примеси, поступающие с этиленом, равны отдуваемым примесям.

12. Определяем объемный расход бензина:

$$V_{\text{б}} = \frac{3383,3}{130} = 26,025 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

13. Определяем массовый расход бензина:

$$G_{\text{б}} = 26,025 \cdot 700 = 18217,8 \text{ кг/ч.}$$

14. Определяем расход TiCl_4 :

$$G'_{\text{TiCl}_4} = \frac{Y_n \cdot a_{\text{TiCl}_4}}{100} = \frac{3383,3 \cdot 0,6}{100} = 20,3 \text{ кг/ч.}$$

15. Определяем расход ТЭА:

$$G'_{\text{ТЭА}} = \frac{G_{\text{п}} \cdot a_{\text{ТЭА}}}{100} = \frac{3383,3 \cdot 0,4}{100} = 13,5 \text{ кг/ч.}$$

16. Определяем количество раствора TiCl_4 :

$$G_{\text{р-ра TiCl}_4} = \frac{G'_{\text{TiCl}_4} \cdot 100}{C} = \frac{20,3 \cdot 100}{10} = 2030 \text{ кг/ч.}$$

17. Определяем количество раствора ТЭА:

$$G_{\text{р-ра ТЭА}} = \frac{G'_{\text{ТЭА}} \cdot 100}{C} = \frac{13,5 \cdot 100}{1,0} = 1353 \text{ кг/ч.}$$

18. Определяем количество бензина на приготовление катализаторных растворов:

$$a) G_{\text{б в р-ре TiCl}_4} = 2030 - 20,3 = 2009,7 \text{ кг/ч;}$$

$$б) G_{\text{б в р-ре ТЭА}} = 1353 - 13,5 = 1339,5 \text{ кг/ч.}$$

19. Определяем, сколько всего бензина в катализаторном растворе:

$$G_{\text{б}} = G_{\text{б в р-ре TiCl}_4} + G_{\text{б в р-ре ТЭА}} = 2009,7 + 1339,5 = 3349,2 \text{ кг/ч.}$$

20. Составляем материальный баланс процесса получения ПЭВП (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Материальный баланс процесса получения ПЭВП

Приход	Кг/ч	Расход	Кг/ч
1. Этилен свежий, в т. ч.:	4600,0	1. Суспензия полиэтилена, в т. ч.:	25000,8
а) этилен 100%-й	4577,0	а) полиэтилен	333,3
б) инертные примеси	23,0	б) низкомолекулярный полиэтилен	66,7
2. Раствор $TiCl_4$, в т. ч.:	2030	в) бензин	21567,0
а) $TiCl_4$	20,3	г) катализаторный комплекс ($TiCl_4 + TЭА$)	33,8
б) бензин	2009,7		1150
3. Раствор ТЭА, в т. ч.:	1353	2. Сдувка, в т. ч.:	127,0
а) ТЭА	13,5	а) этилен	23,0
б) бензин	1339,5	б) примеси	50,0
4. Бензин (растворитель)	18217,8	3. Потери	
Всего	26200,8	Всего	26200,8

Пример 2.13

Производительность реактора полимеризации этилена при низком давлении 15 кг полиэтилена в час с 1 м³ реакционного объема.

Определить массовый расход бензина на снятие выделяющейся теплоты, если объем реактора 80 м³, количество выделяющейся теплоты 3600 кДж на 1 кг полиэтилена, а теплота испарения растворителя 380 кДж/кг.

Решение

1. Определяем производительность реактора по полиэтилену:

$$G_{ПЭ} = V_p \cdot g_{ПЭ} = 80 \cdot 15 = 1200 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем выделившееся количество теплоты:

$$Q_{ПЭ} = G_{ПЭ} \cdot q_{ПЭ} = \frac{1200 \cdot 3600}{3600} = 1200 \text{ кВт.}$$

3. Определяем количество испарившегося бензина:

$$G_b = \frac{Q_{ПЭ}}{r_b} = \frac{1200}{380} = 3,16 \text{ кг/с или } 11368 \text{ кг/ч.}$$

Пример 2.14

Производительность установки полимеризации пропилена равна 2500 кг полипропилена в час. Определить массовый расход жидкой пропан-пропиленовой фракции с массовой долей пропана 40 %. Степень конверсии пропилена 98 %.

Решение

1. Определяем массовый расход пропилена:

$$G_{\text{пр}} = \frac{G_{\text{пэ}}}{x} = \frac{2500}{0,98} = 2551 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем массовый расход пропан-пропиленовой фракции:

$$G_{\text{ппф}} = \frac{G_{\text{пр}}}{y_{\text{пр}}} = \frac{2551}{0,6} = 4251,7 \text{ кг/ч.}$$

Пример 2.15

В ленточный полимеризатор подают в час 50 000 кг раствора изобутена в этилене с массовой долей изобутилена 20 %. Степень конверсии изобутилена 100 %. Определить, в каком избытке (к требуемому для снятия выделяющейся теплоты) расходуется этилен, если тепловой эффект полимеризации изобутилена 53 кДж/моль, а теплота испарения этилена 13,4 кДж/моль.

Решение

1. Определяем массовый расход изобутилена:

$$G_{\text{ИБ}} = G_{\text{р}} \cdot y_{\text{ИБ}} = 50000 \cdot 0,2 = 10000 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем теплоту полимеризации изобутилена:

$$Q_{\text{хр}} = \frac{G_{\text{ИБ}} \cdot q_{\text{ИБ}}}{M_{\text{ИБ}}} = \frac{10000 \cdot 53 \cdot 1000}{3600 \cdot 56} = 2630 \text{ кВт.}$$

3. Определяем массовый расход этилена:

$$G_{\text{э}} = G_{\text{р}} \cdot (1 - y_{\text{ИБ}}) = 50000 \cdot (1 - 0,2) = 40000 \text{ кг/ч.}$$

4. Определяем количество этилена для снятия тепла реакции:

$$m_{\text{э}_0} = \frac{Q_{\text{хр}}}{r_{\text{э}}} = \frac{2630}{13,4 \cdot 1000} = 0,196 \text{ моль/с.}$$

5. Определяем избыток этилена:

$$\beta_{\text{э}} = \frac{G_{\text{э}}}{m_{\text{э}_0} \cdot M_{\text{э}}} = \frac{40000}{0,196 \cdot 28 \cdot 3600} = 2,02.$$

Пример 2.16

В ленточный полимеризатор подают в час 60 000 кг раствора изобутена в этилене с массовой долей изобутена в растворе 18 %. Ширина слоя полимера, снимаемого со стальной ленты полимеризатора, – 0,4 м, толщина слоя – 2 см. Определить скорость движения ленты, если плотность полимера равна 910 кг/м³.

Решение

1. Определяем массовый расход изобутилена:

$$G_{\text{ИБ}} = G_{\text{р}} \cdot y_{\text{ИБ}} = 60000 \cdot 0,18 = 10800 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем объемный расход полиизобутилена:

$$V_{\text{пиб}} = \frac{G_{\text{пиб}}}{\rho} = \frac{10800}{910} = 11,87 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

3. Определяем живое сечение ленточного реактора:

$$S = l \cdot h = 0,4 \cdot 0,02 = 0,008 \text{ м}^2.$$

4. Определяем скорость движения ленты:

$$w = \frac{V_{\text{пиб}}}{S} = \frac{11,87}{0,008 \cdot 3600} = 0,41 \text{ м/с}.$$

Пример 2.17

Скорость движения стальной ленты в полимеризаторе 30 м/мин, а слой полиизобутилена, снимаемый с ленты, имеет ширину 0,45 м и толщину 2,5 см. Определить массовый расход изобутена и этилена, если их массовое соотношение в смеси, подаваемой на полимеризацию, равно 1:5. Плотность полимера 910 кг/м³, степень конверсии изобутена 100 %.

Решение

1. Определяем живое сечение ленточного реактора:

$$S = l \cdot h = 0,45 \cdot 0,025 = 0,01125 \text{ м}^2.$$

2. Определяем объемный расход полиизобутилена:

$$V_{\text{пиб}} = S \cdot w = 0,01125 \cdot 30 \cdot 60 = 20,25 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

3. Определяем массовый расход полиизобутилена:

$$G_{\text{пиб}} = V_{\text{пиб}} \cdot \rho = 20,25 \cdot 910 = 18427,5 \text{ кг/ч}.$$

4. Определяем массовый расход этилена:

$$G_{\text{э}} = \frac{G_{\text{пиб}} \cdot 5}{x} = \frac{18427,5 \cdot 5}{1} = 92137,5 \text{ кг/ч}.$$

Задача 2.1

На установку полимеризации подают в час 4100 кг пропан-пропиленовой фракции с массовой долей пропилена 58 %. Степень конверсии пропилена 97 %. Выделяющуюся теплоту полимеризации (1395 кДж/кг полипропилена) снимают за счет испарения пропилена и части растворителя. Рассчитать количество растворителя, расходуемое на снятие выделяющейся теплоты, если теплота испарения пропана равна 11,4 кДж/моль, а теплота испарения растворителя равна 380 кДж/кг.

Задача 2.2

Рассчитать массовый расход пропилена, гептана, водорода и катализаторного комплекса на выпуск 100 000 т/год полипропилена. Установка работает 330 дней в непрерывном режиме. Конверсия пропилена

98 %. Подача водорода 3 % об. от подаваемого пропилена, гептан взят в объемном соотношении пропилен:гептан – 1,5:1, а микросферический катализатор из расчета 0,15...0,2 кг/м³.

Задача 2.3

Определить массовый расход этилена, пропана и кислорода для производства ПЭВД на установке с производительностью по полиэтилену – 75 000 т/год в трубчатом реакторе, работающем по трехзонному варианту. Принять эффективное время работы установки равным 7800 ч. При решении задачи руководствоваться данными о составе потоков, представленных в таблице 2.3, и схемой материальных потоков на рисунке 2.4.

Задача 2.4

Используя условия задачи 2.3, рассчитать массовый расход реагентов в каждую из зон реактора и объемный расход реагентов в рабочих условиях.

Задача 2.5

Используя условия задачи 2.3, рассчитать расход перегретой воды для снятия теплоты, выделяющейся при полимеризации в каждой из трех зон.

Глава 3. Получение синтетических каучуков

Синтетические каучуки (СК) являются типичными представителями многотоннажных синтетических полимеров. В настоящее время во многих странах мира производят различные типы СК, которые в зависимости от свойств и областей применения можно разделить на две группы:

- 1) каучуки общего назначения;
- 2) каучуки специального назначения.

Первая группа СК используется для производства шин, резино-технических изделий, а вторая – для изделий со специфическими свойствами: маслостойкими, стойкими к агрессивным средам, воздействию низких и высоких температур и т. д.

3.1. Каучуки общего назначения

Следует отметить, что производство СК значительно превосходит производство натуральных каучуков (НК). Общий объем выпуска СК только в капиталистических странах уже в 1971 г. достиг почти 5 млн т и доля СК в общем производстве каучуков составила 61,8 %. В отечественной промышленной практике наблюдаются аналогичные тенденции: уже в 1978 г. доля СК составила 66,5 % от общего выпуска каучуков.

Организация производства СК оправдана экономически даже в странах тропического пояса, где возможно возделывание плантаций бразильской гевеи, являющейся, как известно, сырьем для НК.

Большинство СК получают полимеризацией непредельных мономеров или их смесей. Способность к цепной полимеризации – характерное свойство диеновых (бутадиена и его производных) и виниловых (стирол, акрилонитрил, изобутилен и др.) соединений.

Свойства эластомеров зависят не только от вида мономера, но и от способа и условий полимеризации. Из одного и того же мономера можно получить эластомеры разного молекулярного строения с различными физико-механическими и технологическими свойствами.

В отечественной промышленности большую часть СК получают (примерно поровну) методом полимеризации (сополимеризации) в растворе (растворные СК) и в эмульсии (эмульсионные СК). Эмульсионную сополимеризацию ведут при низкой (5...10 °С) и высокой (30...50 °С) температурах.

В рубашку первого аппарата подается горячая вода, во все последующие – холодная вода. В батарею полимеризаторов с целью получения вышеуказанных марок высокотемпературных бутадиен-стирольных каучуков подают углеводородную (бутадиен и стирол или

α -метилстирол) и водную фазы в массовых соотношениях 1:1,05, 1:1,8 и 1:1,05 соответственно. Типовые рецепты получения каучуков приведены в таблицах 3.1, 3.2, 3.3 и 3.4.

Таблица 3.1
Типовые рецепты многотоннажных высокотемпературных
бутадиенстирольных эмульсионных каучуков

Компоненты, масс.ч. на 100 масс.ч. мономеров	СКС-30РП	СКС-30РК	СКМС-30РП
Бутадиен	70	71	67
Стирол	30	29	—
α -метилстирол	—	—	33
Вода	105	180	105
СЖК (парафиновые кислоты)	0,5–0,71	—	3,5
Канифолевое мыло	—	4,5	—
NaOH	0,3	—	0,3
K ₂ S ₂ O ₈	0,4–0,45	0,3	0,45
Лейканол	—	—	0,3
KCl	—	—	1,35
Третдодецилмеркаптан	—	0,45	0,4
Некаль	3,4–4,0	—	—
Дипроксид	0,06–0,1	—	—
Степень превращения, %	60	72	75
Температура, °С	50	50	50
Продолжительность, ч	28–30	12–15	15
Сухой остаток, %	34	28	32

Таблица 3.2
Типовые рецепты низкотемпературных бутадиенстирольных
(α -метилстирольных) эмульсионных СК

Компоненты, масс.ч.	СКС-30АРК	СКМС-30АРК
1	2	3
Бутадиен	70	68
Стирол	30	—
α -метилстирол	—	32
Калиевое мыло канифоли	4,5	4,5
Мыло жирной кислоты	—	1,1
Гидроперекись п-ментола	0,08	—
Гидроперекись изопропилбензола	—	0,25
Пирофосфат калия	0,18	—
Сульфат Fe (II)	0,16	0,03
Трилон Б	0,01	0,06
Ронгалит	—	0,1
Хлорид калия (KCl)	—	1,2
Тринатрийфосфат (Na ₃ PO ₄)	0,05	0,1
Даксад	0,15	—

Продолжение табл. 3.2

1	2	3
Лейканол	–	0,3
Трет-додецилмеркаптан	0,18	0,01
Диметилдитиокарбамат Na	–	0,30
Неозон Д	–	1,80
Вода	200	180
Температ.полимериз., °С	8	8
Продолжительность, ч	10–11	15
Степень превращения, %	60	62

Сополимеризацию проводят в батарее 11...12 полимеризаторов с объемом единичного реактора $V_{\text{ед}} = 12 \text{ м}^3$. Растворы железотрилонового комплекса и ронгалипта готовят при комнатной температуре с концентрацией $\leq 2 \%$. Трет-додецилмеркаптан – 10%-й раствор в стироле или α -метилстироле (регулятор молекулярной массы). Стоппер – 1%-й водный раствор диметилдитиокарбамата натрия. Стабилизатор – дисперсии неозона Д или алкилированных фенолов. Электролиты – KCl и Na_3PO_4 (тринатрийфосфат). Дополнительные стабилизаторы латекса – лейканол или даксад.

Таблица 3.3

Типовые рецепты высокотемпературных бутадиен-нитрильных эмульсионных СК

Компоненты, масс.ч.	СКН-18	СКН-26	СКН-40
Бутадиен	86	74	56
Акрилонитрил	14	26	44
Вода	200	200	250
Калий-СЖК $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$	4,0	4,0	4,0
Пирофосфат натрия	0,20	0,20	0,20
Персульфат калия	0,30	0,30	0,30
Триэтаноламин	0,15	0,15	0,15
Хлорид калия (KCl)	1,50	1,70	2,0
Трет-додецилмеркаптан, или дипроксид	0,50	0,50	0,50
Гидрохинон	0,15	0,15	0,15
Температура полимеризации, °С	30 ± 2	30 ± 2	30 ± 2
Давление	490–784 кПа	490–784 кПа	5–8 кгс/см ²
Продолжительность, ч	14	11,5	6
Степень превращения, %	65–70	65–70	65–70

Водная фаза:

Вода + пирофосфат Na, триэтаноламин, KCl, раствор калиевого мыла СЖК.

Раствор мыла – 15...17 % (рН = 10,5...11,5) получают омылением КОН при температуре 65...70 °С в течение 2 ч СЖК.

Водный раствор $K_2S_2O_8$ – инициатор процесса.

Стоппер – водная эмульсия гидрохинона в воде.

12 аппаратов, 10 из них в работе. Первый – обогревается горячей водой, все другие – охлаждаются оборотной водой (зимой) или захлажденной (летом).

Эмульсионную низкотемпературную сополимеризацию бутадиена и акрилонитрила ведут при 5 °С в каскаде полимеризаторов.

Таблица 3.4

Типовые рецепты низкотемпературных эмульсионных акрилонитрильных СК

Компоненты, масс.ч.	СКН-26	СКН-40
Бутадиен	74	56
Акрилонитрил	26	44
Калиевое мыло СЖК	4,0	4,0
Лейканол	0,3	0,3
NaOH	0,02	0,02
Трилон Б	0,04	0,04
Сульфат Fe (II)	0,02	0,02
Ронгалит	0,25	0,25
Гипериз	0,25	0,25
Дипроксид	0,27–0,47	0,27–0,47
Вода	225	225
Температура, °С	5	5
Степень превращения, %	65–67	65
Продолжительность, ч	17	17

Ронгалит – 2%-й раствор; сульфат Fe (II) – 1%-й раствор; трилон Б – 2%-й раствор и NaOH в эквимольном отношении.

Подача дипроксидов:

В начале процесса –	42 %
При конверсии 20 % –	25 %
При конверсии 30 % –	25 %
При конверсии 50 % –	8 %
Всего	100 %

Объем единичного реактора 12 м³.

3.2. Каучуки специального назначения

Хлоропреновые СК – типичные представители каучуков специального назначения. Исходный мономер – хлоропрен полимеризуется легко. Однако процесс его полимеризации сопровождается образованием нежелательных продуктов: Φ -полимера, характеризующегося высокой жест-

костью, непрозрачностью и нерастворимостью, и μ -полимера, представляющего собой разветвленный и частично сшитый полимер. Оба продукта – продукты самопроизвольной, нерегулированной полимеризации хлоропрена. При проведении полимеризации хлоропрена в присутствии регуляторов длины цепи образуется α -полимер, обладающий ценным комплексом технологических и эксплуатационных свойств. Регулированные полихлорпреновые СК носят название наиритов. Типовые рецепты для получения наиритов приведены в таблице 3.5.

Персульфат калия $K_2S_2O_8$ – 4%-й водный раствор; СТЭК – 25%-й раствор; наирит-СР получают периодическим методом, а наирит-КР – непрерывным в каскаде из 12 аппаратов (11 в работе).

Таблица 3.5

Типовые рецепты высокотемпературных наиритов

Компоненты, масс.ч.	наирит-СР	наирит-КР
Хлоропрен	100	100
Сера	0,75–0,8	0,75
Канифоль	4,0	4,0
СТЭК (25%-й водн. раствор)	12,5	–
NaOH (10%-й раствор)	3,0	25%-й раствор – 1,05
Ам.вода (20%-я)	1,7	2,0
$K_2S_2O_8$	0,6	0,6
Na_2SO_3	0,03	0,03
Вода	142	153
Алкилсульфонат Na	–	2,5
Триэтиламин	–	0,1
Диспергатор НФ-Б	–	0,56
N-нитрозодифениламин	–	0,1
Трет-додецилмеркаптан	–	0,75
Температура, °С	40±2	40±2
Продолжительность, ч	3–3,5	–
При конверсии 50 %	Аммиачн. вода	–
При конверсии 75 %	Na_2SO_3	–
При конверсии 85 %	Отключают рассол	–
При конверсии 93–95 %	Эмульсию тиурама Е и неозона Д	99 %

Первые 6 реакторов имеют рабочий объем $2,6\text{ м}^3$, а остальные – $6,3\text{ м}^3$. Это эмалированные аппараты с рубашкой, мешалкой с подачей рассола, со съемной крышкой для чистки от Φ -полимера и коагулюма.

Для получения наиритов с повышенной степенью кристалличности, используемых для изготовления теплостойких клеев, полимеризацию хлоропрена осуществляют при пониженной температуре.

наирит-НТ – представитель низкотемпературных хлоропреновых СК. Рецепт для наирита-НТ приведен в таблице 3.6.

Таблица 3.6

Рецепт низкотемпературного наирита

Компоненты, масс.ч.	Наирит-НТ
Хлоропрен	100
Вода	160
Сера	0,5
Канифоль	3,5
N-нитрозодифениламин	0,1
Алкилсульфонат Na	2,75
Диспергатор НФ-Б	0,5
Едкий натр	1,0
K ₂ S ₂ O ₈	0,05
Триэтиламин	0,1
Гипериз	0,15
Гидрохинон	0,75
Аммиак, 20%-й	2,0
Сульфит натрия	0,03
Трет-додецилмеркаптан	–
Температура, °С	6±2
Продолжительность, ч	12
Степень превращения, %	97

3.3. Примеры и задачи к главе 3

Пример 3.1

Определить загрузку реагентов и суммарный объем реактора для обеспечения производительности установки 2800 кг каучука в час и съём каучука с 1 м³ реактора, если плотность латекса равна 1020 кг/м³, а 62%-я конверсия достигается за 15 ч.

Решение

1. Определяем расход углеводородной фазы, подаваемой на установку:

$$G_{\text{yb}} = \frac{G}{\alpha} = \frac{2800}{0,62} = 4516 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем расход подаваемой на установку воды:

$$G_{\text{в}} = G_{\text{yb}} \cdot 1,8 = 4516 \cdot 1,8 = 8129 \text{ кг/ч.}$$

3. Определяем полный объем, занимаемый реакционной массой:

$$V_p = \frac{(G_{\text{ув}} + G_B) \cdot \tau}{\rho} = \frac{(4516 + 8129) \cdot 15}{1020} = 186 \text{ м}^3.$$

4. Определяем съем каучука с 1 м³ реакционного объема:

$$g = \frac{G}{V_p} = \frac{2800}{186} = 15 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч}).$$

Пример 3.2

Массовая доля полимера в латексе, получаемом низкотемпературной сополимеризацией бутадиена и стирола (массовое соотношение мономеров в исходной смеси 55:45), равна 21 %. Производительность установки по латексу 15 000 кг/ч. Определить массовые расходы мономеров и количество теплоты, выделяющейся при полимеризации, если степень конверсии мономера равна 61 %. Теплота полимеризации бутадиена 72,6 кДж/моль, а стирола – 69 кДж/моль.

Решение

1. Определяем массовый расход каучука в латексе:

$$G_{\Pi} = G_{\text{л}} \cdot x_{\Pi} = 15000 \cdot 0,21 = 3150 \text{ кг/ч}.$$

2. Определяем суммарный расход мономеров, подаваемых на установку:

$$G_M = \frac{G_{\Pi}}{\alpha} = \frac{3150}{0,61} = 5164 \text{ кг/ч}.$$

3. Определяем массовый расход каждого мономера:

$$G_{\text{дв}} = G_M \cdot x_{\text{дв}} = 5164 \cdot 0,55 = 2840 \text{ кг/ч},$$

$$G_{\text{ст}} = G_M - G_{\text{дв}} = 5164 - 2840 = 2324 \text{ кг/ч}.$$

4. Определяем массу мономеров, вступивших в полимеризацию:

$$G_{\text{дв}}^{\Pi} = G_{\text{дв}} \cdot \alpha = 2840 \cdot 0,61 = 1732,4 \text{ кг/ч},$$

$$G_{\text{ст}}^{\Pi} = G_{\text{ст}} \cdot \alpha = 2324 \cdot 0,61 = 1417,6 \text{ кг/ч}.$$

5. Определяем количество теплоты, выделившейся в процессе полимеризации:

$$Q_{\text{дв}}^{\Pi} = \frac{G_{\text{дв}}^{\Pi}}{M_{\text{дв}}} \cdot q_{\text{дв}} = \frac{1732,4 \cdot 1000}{54,092 \cdot 3600} \cdot 72,6 = 645,88 \text{ кВт},$$

$$Q_{\text{ст}}^{\Pi} = \frac{G_{\text{ст}}^{\Pi}}{M_{\text{ст}}} \cdot q_{\text{ст}} = \frac{1417,6 \cdot 1000}{104,152 \cdot 3600} \cdot 69 = 260,88 \text{ кВт}.$$

6. Определяем суммарное тепло, выделившееся в процессе полимеризации:

$$Q = Q_{\text{дв}} + Q_{\text{ст}} = 645,88 + 260,88 = 906,76 \text{ кВт}.$$

Пример 3.3

Определить массовые расходы мономеров и воды для производства 39 600 т/год каучука марки ККС-30РП при работе установки в год 330 дней. Степень превращения и массовая доля сухого остатка (полимера) приведены в таблице 2.2.

Решение

1. Определяем эффективный фонд рабочего времени:

$$\tau = D \cdot 24 = 330 \cdot 24 = 7920 \text{ ч.}$$

2. Определяем часовую производительность установки по каучуку:

$$G = \frac{\Pi \cdot 1000}{\tau} = \frac{39600 \cdot 1000}{7920} = 5000 \text{ кг/ч.}$$

3. Определяем массу мономеров в каучуке:

$$G_{\text{дв}}^{\Pi} = G_{\Pi} \cdot x_{\text{дв}} = 5000 \cdot 0,7 = 3500 \text{ кг/ч,}$$

$$G_{\text{ст}}^{\Pi} = G_{\Pi} - G_{\text{дв}}^{\Pi} = 5000 - 3500 = 1500 \text{ кг/ч.}$$

4. Определяем суммарный расход мономеров, подаваемых на установку:

$$G_{\text{дв}} = \frac{G_{\text{дв}}^{\Pi}}{\alpha} = \frac{3500}{0,60} = 5833,33 \text{ кг/ч,}$$

$$G_{\text{ст}} = \frac{G_{\text{ст}}^{\Pi}}{\alpha} = \frac{1500}{0,60} = 2500 \text{ кг/ч,}$$

$$G_{\text{М}} = G_{\text{дв}}^{\Pi} + G_{\text{ст}}^{\Pi} = 5833,33 + 2500 = 8333,33 \text{ кг/ч.}$$

5. Определяем массовый расход воды на установку:

$$G_{\text{В}} = G_{\text{М}} \cdot 1,05 = 8333,33 \cdot 1,05 = 8750 \text{ кг/ч.}$$

Пример 3.4

Производительность установки 1600 кг/ч каучука. Определить необходимую площадь поверхности теплообмена и число аппаратов с площадью поверхности охлаждения 46 м². Тепловой эффект полимеризации бутадиена 72,6 кДж/моль, а акрилонитрила 73,3 кДж/моль. На входе в рубашку и змеевик подают рассол при –6 °С, а на выходе –2 °С. Коэффициент теплопередачи К = 150 Вт/(м²·К).

Решение

1. Определяем массу мономеров в каучуке:

$$G_{\text{дв}}^{\Pi} = G_{\Pi} \cdot x_{\text{дв}} = 1600 \cdot 0,6 = 960 \text{ кг/ч,}$$

$$G_{\text{нак}}^{\Pi} = G_{\Pi} - G_{\text{дв}}^{\Pi} = 1600 - 960 = 640 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем количество теплоты, выделившейся в процессе полимеризации:

$$Q_{\text{дв}}^{\text{П}} = \frac{G_{\text{дв}}^{\text{П}}}{M_{\text{дв}}} \cdot q_{\text{дв}} = \frac{960 \cdot 1000}{54,092 \cdot 3600} \cdot 72,6 = 357,91 \text{ кВт},$$

$$Q_{\text{нак}}^{\text{П}} = \frac{G_{\text{нак}}^{\text{П}}}{M_{\text{нак}}} \cdot q_{\text{нак}} = \frac{640 \cdot 1000}{53,064 \cdot 3600} \cdot 73,3 = 245,57 \text{ кВт}.$$

3. Определяем суммарное тепло, выделившееся в процессе полимеризации:

$$Q = Q_{\text{дв}} + Q_{\text{нак}} = 357,91 + 245,57 = 603,48 \text{ кВт}.$$

4. Определяем площадь поверхности теплообмена:

$$F = \frac{Q}{K_{\text{T}} \cdot \Delta t_{\text{ср}}} = \frac{603,48 \cdot 1000}{150 \cdot 9} = 447,02 \text{ м}^2.$$

5. Определяем количество полимеризаторов:

$$n = \frac{F}{F_{\text{р}}} = \frac{447,02}{46} = 9,72 \approx 10 \text{ аппаратов}.$$

Задача 3.1

Определить массовый расход реагентов в процессе получения 10 000 т/год бутилкаучука. Процесс проводят в среде метилхлорида. Содержание мономеров в растворе 25 % масс., а содержание изопрена 1,2 % от суммы мономеров. Содержание треххлористого алюминия в растворе 0,2 %. Процесс производства – непрерывный, эффективное время работы установки 325 дней (7800 ч). Конверсия изобутилена составляет 97 %, конверсию изопрена принять равной 100 %.

Задача 3.2

Рассчитайте расход соли NaCl и 98%-й серной кислоты на 1 т каучука, который выделяется при коагуляции латекса СКС-30, если содержание полимера в нем 60 % (масс.). Коагуляцию проводят насыщенным раствором NaCl и 5%-м раствором серной кислоты. Лабораторный анализ показал, что на 10 г латекса требуется 2,69 г NaCl и 5,38 мл 5%-го раствора серной кислоты.

Задача 3.3

Составьте формулу для расчета и определите коэффициент вулканизации ($k_{\text{в}}$) мягкой резины, если образец вулканизата массой 250 г содержит 3 г связанной серы ($S_{\text{св}}$), а содержание каучука (A) в вулканизате 60 % (масс.).

Глава 4. Получение поливинилацетата

В настоящее время в промышленности используются следующие методы полимеризации винилацетата (ВА): в растворе, суспензии и эмульсии.

4.1. Производство растворов ПВА

Растворная (лаковая) полимеризация ВА применяется главным образом в производстве поливинилового спирта (ПВС) и поливинилацетатей. Она позволяет легко регулировать ММ и ММР конечных продуктов полимераналогичных превращений ПВА, растворы легко выгружаются из аппаратов, транспортируются по трубопроводам, отпадает необходимость в приготовлении раствора ПВА для проведения последующих операций.

Примерные рецепты для полимеризации ВА в растворе органических растворителей представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Рецепты для полимеризации ВА в растворе органических растворителей

Компоненты, масс.ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3
Винилацетат	100	100	95
Растворитель	Метанол, 70	Этанол, 100–1000	Метанол, 5
Инициатор	ДАК, 0,03–0,5	ПБ, 0,1–0,5	ДАК, 0,30
Пропионовый альдегид	–	0,01–0,3	–

Вместо метанола в рецепте 1 может быть этилацетат или метилацетат, а вместо ДАК – пероксид бензоила (ПБ). Соотношения ВА:ДАК могут широко варьироваться.

Так как реакция омыления ПВА протекает в спиртовой среде, этот тип растворителя целесообразно использовать и для полимеризации ВА. Из алифатических спиртов чаще используют метанол, т. к. он доступен и практически не содержит воды, что важно для реакции омыления ПВА. Этанол применяется для изготовления нетоксичного ПВС медицинского и пищевого назначения. Оба спирта образуют с ВА азеотропные смеси, кипящие при более низкой температуре, чем чистые компоненты ($T_{\text{кип.}}$ азеотропа ВА – метанол 58,8 °С, а ВА – этанол 67,3 °С). Это облегчает отвод теплоты реакции в процессе полимеризации.

Молекулярная масса ПВА регулируется соотношением ВА:спирт:инициатор (ДАК) в реакционной среде. Для контроля процесса вместо ММ определяют динамическую вязкость молярного раствора ПВА в бензоле (86 г полимера в 1 л бензольного раствора). На практике для определения молекулярной массы ПВА используют данные таблицы 4.2.

Таблица 4.2

Зависимость молекулярной массы ПВА от вязкости молярных растворов в бензоле

Вязкость молярного раствора, мПа·с	6	9	15	20	25	40	50	65
$M \cdot 10^{-3}$	26,3	38,9	69,2	83,1	99,9	132	153,5	201,5

Для коррекции значений вязкости молярных растворов варьируют соотношение реагентов и завершенность полимеризации (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Зависимость вязкости молярного раствора ПВА от состава реакционной смеси

ВА:спирт:ДАК, масс.ч.	Вязкость молярного раствора ПВА, мПа·с		ВА:спирт:ДАК, масс.ч.	Вязкость молярного раствора ПВА, мПа·с	
	Полимеризация до полной кон- версии	Полимеризация до конверсии 50...60 %		Полимеризация до полной кон- версии	Полимеризация до конверсии 50...60 %
Метанол			Метанол		
100:10:0,1	50	70	100:80:0,2	10	–
100:15:0,1	45	60	100:90:0,25	9	–
100:20:0,1–0,15	30	50	100:100:0,3	6	–
100:25:0,1–0,15	25	45	Этанол		
100:36:0,1–0,15	20	35	100:50:0,019	3,5–5	–
100:50:0,15	15	25	100:56:0,019	3,0–4	–

Процесс полимеризации ВА в растворе периодическим методом осуществляется в полимеризаторе из хромоникелевой или хромистой стали вместимостью 10...20 м³, снабженном якорной или рамной мешалкой с частотой вращения 2...35 об/мин, рубашкой и конденсатором-холодильником.

В соответствии с заданной рецептурой из мерников в полимеризатор подают ВА, метанол и раствор инициатора в метаноле с концентрацией 4...5 % масс. Полимеризатор обогревается горячей водой, подаваемой в рубашку аппарата. Реакционная смесь закипает при 59...62 °С (в зависимости от содержания в ней растворителя) и избыток теплоты экзотермической реакции отводится за счет испарения азеотропной смеси ВА – метанол, а при подъеме температуры выше 65 °С в рубашку аппарата подают холодную воду. Пары, не сконденсировавшиеся в конденсаторе, охлаждаемом водой, поступают в холодильник, охлаждаемый рассолом с температурой от –10 до –13 °С.

По мере нарастания вязкости реакционной массы постепенно уменьшают частоту вращения мешалки. Через 2...3 ч при получении ПВА с молярной вязкостью 50...70 мПа·с или через 4...8 ч при получении более низкомолекулярного ПВА реакционную смесь разбавляют метанолом, и полимеризацию продолжают до конверсии ВА не ме-

нее 97 %. Полученный лак ПВА разбавляют метанолом до концентрации 25...40 % масс.

Полимеризацию ВА в этаноле осуществляют аналогично, но при 68...76 °С. Разбавление этанолом раствора низкомолекулярного полимера до концентрации 35...40 % масс. проводят после завершения реакции. Конверсия ВА достигает 93...98 %.

Полимеризация ВА непрерывным методом осуществляется в двух или трех последовательно соединенных реакторах, снабженных мешалками с переменным числом оборотов, рубашками и конденсаторами-холодильниками. Реакционная масса передается из одного реактора в другой самотеком или насосами в зависимости от их взаимного расположения. В рубашки аппаратов подается горячая вода.

Конверсия ВА после первого полимеризатора составляет примерно 30 %, а на выходе из третьего полимеризатора – 50...70 %, в зависимости от марки ПВА. Реакционная смесь после последнего полимеризатора представляет собой метанольно-винилацетатный раствор ПВА с концентрацией около 60 % масс. и динамической вязкостью $10^4...10^7$ мПа·с, в зависимости от марки ПВС. Этот раствор разбавляют метанолом до концентрации 25...30 % масс.

4.2. Производство полимеров и сополимеров винилацетата эмульсионным методом

Процессы полимеризации ВА в водной эмульсии широко используются в практике. Эмульсии выпускают двух типов: мелкодисперсные (иначе тонкодисперсные, или латексные) с размером частиц 0,05...0,5 мкм и крупнодисперсные (иначе грубодисперсные, или просто дисперсные) с размером частиц от 0,5 до 10 мкм. В наибольших масштабах отечественная промышленность выпускает грубодисперсные ПВА-эмульсии, т. к. они обладают высокой стойкостью к различным факторам: многократное замораживание и оттаивание, нагревание почти до 100 °С, введение различных наполнителей, электролитов, пластификаторов. Недостатком этих дисперсий является сравнительно невысокая водостойкость образуемых ими покрытий, их низкая прозрачность, отсутствие блеска. Мелкодисперсные ПВА-эмульсии образуют при высыхании блестящие водостойкие покрытия и применяются, прежде всего, в производствах высококачественных водозэмульсионных красок.

Характерной особенностью ПВА-эмульсий (как латексов, так и дисперсий) является невысокая вязкость при относительно большом содержании полимера. Они применяются для нанесения покрытий, изготовления водных красок, для пропитки бумаги и тканей, искусственной

кожи, мастик для полов и т. д. Эмульсионную полимеризацию проводят в водной среде. Эмульгаторами при получении латексов ПВА служат различные мыла, соли жирных кислот, сульфокислоты, а при получении мелкодисперсного ПВА используют полимерные защитные коллоиды – поливиниловый спирт без ацетатных групп или с 5...25%-м их содержанием, метилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза и др. Иницируют процесс водорастворимые инициаторы – пероксид водорода, персульфат калия, персульфат аммония, окислительно-восстановительная система «пероксид водорода – сульфат Fe (II)». Для поддержания pH среды используют буферные соединения – бикарбонат натрия, муравьиную или уксусную кислоты и др. Рецепты получения ПВА эмульсионным методом приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4

Рецепты получения ПВА эмульсионным методом (масс.ч.)

Компоненты	Крупнодисперсная			Латексная		
	1	2	3	4	5	6
Винилацетат	100	100	100	100	100	65
Вода	—	150–200	—	90–100	100–150	—
Олеат калия	—	—	—	—	0,1–0,5	—
Поливиниловый спирт	—	5–7	—	—	—	—
Перекись водорода (30%-я)	1,2–2	1,0–2,5	1,0–3,0	—	0,5–1,5	—
Сульфат железа (II)	0,0005–0,0009	0,0005–0,0015	—	—	—	—
Муравьиная кислота	0,2–0,4	—	—	—	—	—
Водный раствор ПВС (5–9 % масс.)	80–100	—	—	—	—	—
Уксусная кислота	—	0,1–0,2	—	—	—	—
Водная фаза, в т. ч.:	—	—	88	—	—	—
Вода дистиллированная	—	—	80	—	—	—
ПВС (100%-й)	—	—	7–7,5	—	—	—
Муравьиная кислота (90%-я)	—	—	0,14–0,34	—	—	—
Сульфат железа 95%-й	—	—	0,0005–0,0014	—	—	—
Эмульгатор С-10	—	—	—	5	—	—
Персульфат аммония	—	—	—	0,5	—	0,5
Дибutilмалеинат	—	—	—	—	—	35
ПВА, содержащий 10–14 % масс. ацетатн. групп	—	—	—	—	—	4
Сода кальцинированная	—	—	—	—	—	0,25
Оксиэтилцеллюлоза	—	—	—	—	5–7	—
Проксанол-168	—	—	—	—	0,5	—

Выбор рецептуры зависит от получаемой марки. Получают поливинилацетатные эмульсии как периодическим, так и непрерывным методом.

Периодический процесс проводят в реакторе из хромоникелевой стали емкостью 4...16 м³, снабженном якорной или якорно-рамной мешалкой, рубашкой для обогрева или охлаждения, а также системой из двух последовательно соединенных холодильников, один из которых охлаждается оборотной водой (зимой) или рассолом (летом). Водная фаза готовится в отдельном аппарате с мешалкой и рубашкой. Водная фаза содержит воду, ПВС и муравьиную кислоту. В реактор из мерников загружают водный раствор ПВС, ВА, водный раствор сульфата железа и пероксид водорода. Отвод теплоты осуществляется за счет испарения азеотропной смеси «ВА – вода», конденсирующейся в обратных холодильниках. 20 % теплоты отводится через рубашку аппарата. Для облегчения съема тепла пероксид водорода и ВА загружают в аппарат в 3...5 приемов. Температура полимеризации вначале определяется температурой кипения азеотропа (65...68 °С). По мере расходования ВА температуру повышают до 70...75 °С (но не выше 92 °С). При непрерывном перемешивании и температуре 65...75 °С процесс ведут 1,5...3 ч до остаточного содержания ВА 0,5...1,5 %. Остатки ВА удаляют при 75...85 °С и давлении 200...266 кПа в аппарате вместимостью 6...40 м³ (стандартизаторе). Здесь дисперсию нейтрализуют аммиачной водой до pH 4,5...6 (во избежание коррозии оборудования при последующей переработке дисперсии). Целесообразно нейтрализовать ПВА-эмульсию порошкообразным оксидом или гидроксидом кальция. Для снижения температуры стеклования полимера дисперсию пластифицируют ДБФ, а если ПВА-эмульсии предполагается применять в пищевой промышленности (например, при изготовлении тары и др.), целесообразна пластификация менее токсичным дибутилсебацатом. Введение пластификатора снижает морозостойкость, поэтому ПВА-эмульсии пластифицируют перед употреблением. Введение в ПВА 0,2...0,5 % масс. малеинового ангидрида с последующим прогревом 2 ч при 68...72 °С позволяет получать морозостойкую пластифицированную ПВА эмульсию.

Непрерывная эмульсионная полимеризация ВА осуществляется в агрегате из пяти каскадно расположенных полимеризаторов вместимостью 0,8...2,5 м³, соединенных переливными трубами (перетоками) из верха предыдущего реактора в нижнюю часть последующего. Далее дисперсия охлаждается в двух последовательно расположенных охлади-

телях и поступает в стандартизатор, из которого при разрежении удаляется непрореагировавший мономер.

Установка непрерывного действия автоматизирована, ее производительность составляет 700...4000 кг/ч ПВА-эмульсии. Поливинилацетатные эмульсии имеют плотность 1020...1030 кг/м³, pH = 4,5...5,5, содержание полимера около 50 %, вязкость при 20 °С 50...500 мПа·с. Более вязкие ПВА-эмульсии используются для красок, а с меньшей вязкостью – для пропитки бумаги и изготовления искусственной кожи.

Более эффективен метод внутренней пластификации ПВАД, что достигается сополимеризацией ВА с дибутилмалеинатом, с эфирами акриловой кислоты (2-этилгексилакрилатом, бутилакрилатом) и акриловой кислотой, а также с этиленом.

4.3. Производство поливинилацетата суспензионным методом

Для полимеризации ВА суспензионным методом можно применять те же полимеризаторы, что и для получения ПВА периодическим эмульсионным методом. Размер гранул зависит от частоты вращения мешалки, которая должна быть не менее 90 об/мин. В реактор загружают воду и раствор стабилизатора, из смесителя подают ВА с растворенным в нем инициатором. Реакционную смесь нагревают до 60...62 °С, затем температуру повышают до 65...67 °С, и в конце процесса выдерживают суспензию при температуре 90...95 °С 2 ч. Продолжительность полимеризации 7...9 ч. Продолжительность полимеризации можно существенно сократить, если до конверсии 30...70 % проводить полимеризацию ВА в растворе стабилизатора и продолжить полимеризацию в суспензии. Охлажденную суспензию центрифугируют, промывают гранулы ПВА диаметром 0,1...0,2 мм (бисер) водой и сушат при 50...70 °С. Суспензионные сополимеры ВА с дибутилмалеинатом получают аналогично, а сополимеризацию с этиленом проводят в полимеризаторе-автоклаве под давлением 2 МПа. Рецепты для получения ПВА суспензионным методом приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5
Рецепты для получения ПВА суспензионным методом

Компоненты, масс.ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5
Винилацетат	100	100	100	100	100
Вода	200–300	100–300	100–120	150	200
ПВС, содержащий 10...14 % ацетатных групп	0,05	–	–	–	–
Бензоилпероксид	0,2–1,5	0,5–1,0	0,5–1,0	–	–

Компоненты, масс.ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5
ПВС	—	0,1–1,0	0,1–1,0	0,5	—
ДАК	—	—	—	1,0	—
Пероксид ацетила	—	—	—	—	1,0
Метилцеллюлоза	—	—	—	—	1,0

Выпускают несколько марок суспензионного ПВА, отличающихся по вязкости. Вязкость и марочный ассортимент регулируют главным образом концентрацией бензоилпероксида. Зависимость вязкости молярных растворов суспензионного ПВА в бензоле от концентрации бензоилпероксида приведена в таблице 4.6.

Таблица 4.6

Зависимость вязкости молярных растворов суспензионного ПВА в бензоле от концентрации бензоилпероксида

Марка ПВАС	12	15	25	40	50	60	75	100
Вязкость одномолярного раствора в бензоле, мПа·с	9–12	10–15	16–25	26–40	41–50	45–60	51–75	70–100
Количество бензоилпероксида, % от массы ВА	1,5–2,0	1,2	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,2

Суспензионный ПВА образуется с более высокой молекулярной массой (до 200 000), чем в растворе, хорошо растворяется в спирте, ацетоне, этилацетате, бензоле и толуоле, используется для получения клеев и лаков.

4.4. Примеры и задачи к главе 4

Пример 4.1

В каскад из двух полимеризаторов подается ВА и метанол в соотношении 95:5. Степень превращения ВА – 65 %. Из каскада отбирают 1600 кг/час раствора с массовой долей ВА 11,2 %. Плотность ВА – 934 кг/м³, а метанола – 790 кг/м³. Определить общий расход метанола в процессе и расход метанола в первом реакторе.

Решение

1. Определяем содержание ВА в растворе после каскада:

$$G'_{\text{ВА}} = G \cdot x_{\text{ВА}} = 1600 \cdot 0,112 = 179,2 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем массовый расход ВА на входе в первый реактор:

$$G_{\text{ВА}} = \frac{G'_{\text{ВА}}}{\alpha} = \frac{179,2}{0,35} = 512 \text{ кг/ч.}$$

3. Определяем количество образовавшегося ПВА:

$$G_{\text{ПВА}} = G_{\text{ВА}} - G'_{\text{ВА}} = 512 - 179,2 = 332,8 \text{ кг/ч.}$$

4. Определяем объемный расход ВА в первый реактор:

$$V_{\text{O}}^{\text{BA}} = \frac{G_{\text{BA}}}{\rho_{\text{BA}}} = \frac{512}{934,2} = 0,548 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

5. Определяем объемный расход метанола на входе в первый реактор:

$$V_{\text{O}}^{\text{M}} = \frac{V_{\text{O}}^{\text{BA}} \cdot 5}{95} = \frac{0,548 \cdot 5}{95} = 0,0288 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

6. Определяем массовый расход метанола на входе в первый реактор:

$$G_{\text{M}}^{\text{I}} = V_{\text{O}}^{\text{M}} \cdot \rho_{\text{M}} = 0,0288 \cdot 790 = 22,8 \text{ кг/ч}.$$

7. Общий расход метанола составит:

$$G_{\text{M}} = G - G_{\text{BA}} = 1600 - 512 = 1088 \text{ кг/ч}.$$

Пример 4.2

Производительность установки полимеризации ВА 400 кг/ч. На вход в первый полимеризатор подают ВА и метанол в соотношении 23:1 (масс.ч.). Единичный объем первого реактора 5 м³, а второго – 12 м³. Массовая доля ПВА в растворе, отбираемом после каскада, 20 %. Полимеризацию ведут до 70%-й конверсии мономера. Определить коэффициенты заполнения реакторов, если время пребывания реакционной массы в каждом аппарате равно 4 ч, плотность реакционной массы в первом аппарате 950 кг/м³, а во втором 820 кг/м³.

Решение

1. Определяем массовый расход раствора на выходе из второго реактора:

$$G = \frac{G_{\text{II}}}{x_{\text{II}}} = \frac{400}{0,2} = 2000 \text{ кг/ч}.$$

2. Определяем объем реакционной массы:

$$V_{\text{р.м.}}^{\text{II}} = \frac{G \cdot \tau}{\rho_{\text{II}}} = \frac{2000 \cdot 4}{820} = 9,756 \text{ м}^3.$$

3. Определяем коэффициент заполнения второго реактора:

$$\phi^{\text{II}} = \frac{V_{\text{р.м.}}^{\text{II}}}{V_{\text{P}}} = \frac{9,756}{12} = 0,81.$$

4. Определяем массовый расход ВА на входе в первый реактор:

$$G_{\text{BA}}^{\text{I}} = \frac{G}{\alpha} = \frac{400}{0,7} = 571,43 \text{ кг/ч}.$$

5. Определяем массовый расход метанола на входе в первый реактор:

$$G_M^I = \frac{G_{BA}^I \cdot \eta_M}{\eta_{BA}} = \frac{571,43 \cdot 1}{23} = 24,845 \text{ кг/ч.}$$

6. Определяем объем реакционной массы в первом реакторе:

$$V_{p.m.}^I = \frac{(G_{BA}^I + G_M^I) \cdot \tau}{\rho^I} = \frac{(571,43 + 24,845) \cdot 4}{950} = 2,51 \text{ м}^3.$$

7. Определяем коэффициент заполнения первого реактора:

$$\Phi^I = \frac{V_{p.m.}^I}{V_p^I} = \frac{2,51}{5} = 0,5.$$

Задача 4.1

Объемный расход винилацетата на установке полимеризации в растворе равен $1000 \text{ м}^3/\text{ч}$. Из каскада двух реакторов непрерывно отбирают в час 2000 кг метанольного раствора, массовая доля полимера в котором равна 19% . Определить количество теплоты, выделившейся при полимеризации в каждом аппарате, если степень конверсии мономера в первом реакторе равна 35% . Тепловой эффект полимеризации винилацетата $89,5 \text{ кДж}$ на 1 моль , а плотность мономера 934 кг/м^3 .

Задача 4.2

Массовая доля поливинилацетата в ПВА-эмульсии 50% . Степень конверсии мономера $98,5 \%$, производительность установки 1800 кг полимера в час. Определить объемное соотношение ВА и водной фазы, если плотность ПВА-эмульсии 1025 кг/м^3 , а плотность винилацетата 934 кг/м^3 .

Глава 5. Производство полимеров и сополимеров стирола

Стирол относится к мономерам, способным полимеризоваться под действием инициаторов различного типа: свободнорадикальных, анионных, катионных, координационно-ионных, а также под действием различного рода излучений. Стирол также легко полимеризуется спонтанно при нагревании по механизму термической полимеризации. Кинетика и механизм полимеризации стирола, а также строение и свойства полимеров и сополимеров стирола хорошо изучены. Установлено, что полистирол, получаемый полимеризацией по радикальному механизму, является аморфным, а получаемый ионно-координационной полимеризацией, в зависимости от типа катализатора, может быть аморфным или кристаллическим. Изотактический полистирол, получаемый в присутствии стереоспецифических катализаторов Циглера – Натта, в процессе переработки при нагревании выше температуры плавления (около 250 °С), необратимо переходит в аморфное состояние. Поэтому основной практический интерес представляют аморфные полимеры стирола.

В промышленности аморфный полистирол и сополимеры стирола получают разными техническими методами.

5.1. Производство полистирола, ударопрочного полистирола и сополимеров акрилонитрила, бутадиена и стирола в массе

Производство полистирола, ударопрочного полистирола (УПС) и АБС-сополимеров (акрилонитрила, бутадиена и стирола) в массе осуществляется в агрегатах единичной мощности 25...30 тыс. т/год. Полимеризация стирола в массе получила широкое применение. Она может проводиться как в присутствии инициаторов (пероксид бензоила, динитрил азобисизомасляной кислоты и др.), так и без инициаторов (термическая полимеризация). Продукты распада инициаторов входят в состав макромолекул полистирола, снижая диэлектрические показатели. Для получения ПС высокой степени чистоты полимеризацию мономера осуществляют без инициатора.

Термическая полимеризация стирола до полной конверсии мономера непрерывным способом проводится в аппаратах идеального вытеснения колонного типа без перемешивания при постепенном повышении температуры от 80 до 235 °С. Из-за высокой вязкости реакционной массы, трудностей отвода теплоты, большой продолжительности про-

цесса, сравнительно небольшой производительности полимеризаторов (до 5000 т/год) и широкого молекулярно-массового распределения получающегося полимера, данный метод в настоящее время заменен более перспективным методом полимеризации с неполной конверсией стирола. Этот процесс проводят в батарее реакторов емкостного типа из нержавеющей стали объемом 5...20 м³, снабженных рубашками, мощными мешалками и обратными холодильниками.

Стирол или раствор каучука в стироле непрерывно подаются через теплообменник, в котором подогреваются до 80...100 °С, в первый реактор. Существуют разные варианты организации работы установки (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Параметры работы установки термической полимеризации стирола

Вариант	Условия работы	1-й реактор	2-й реактор	3-й реактор	Вакуум-камера
1	Температура, °С	120–140	160	180	190–200
	Конверсия, %	40–50	80	90	97
	Время, ч	2	2	2	–
	Вакуум, кПа	–	–	–	0,5–0,7
	Объем реактора, м ³	15–20	15–20	15–20	–
2	Температура, °С	110–130	135–160	180–200 (труба)	240
	Конверсия, %	32–45	75–88	90	99,7–99,9
	Время, ч	–	–	–	–
	Вакуум, кПа	–	–	–	2,0–2,6 кН/м ²
	Объем реактора, м ³	16	16	–	10
	<i>n</i> , об/мин	30–90	2–8	нет	нет
3 Добавка 15–20 % этилбензола	Температура, °С	115–135	140–160	–	200–230
	Конверсия, %	30–40	65–70	–	–
	Время, ч	–	–	–	–
	Вакуум, кПа	–	–	–	2,6

Производительность таких установок может составлять 15...25 тыс. т/год с одного агрегата.

5.2. Производство полимеров и сополимеров стирола суспензионным способом

Благодаря наличию водной дисперсионной среды улучшается отвод тепла экзотермической реакции, что облегчает регулирование рабо-

ты реактора, обеспечивает возможность широкого варьирования условий процесса и, как следствие, получение большего ассортимента марок полистирола.

Суспензионный полистирол имеет узкое молекулярно-массовое распределение, большую ударную вязкость и теплостойкость. Более низкое остаточное содержание мономера в готовом продукте (до 0,1 %) позволяет применять его для производства изделий, соприкасающихся с пищевыми продуктами.

Недостатками суспензионных процессов полимеризации стирола являются многостадийность, наличие значительного количества сточных вод, а также сложность их перевода на непрерывную технологическую схему.

Увеличение единичного объема реактора до 100 м³ позволяет довести выпуск суспензионного полистирола до 15000...18000 т/год с одной технологической нитки.

Суспензионную полимеризацию и сополимеризацию стирола проводят в водной среде в присутствии инициаторов, растворимых в мономере (0,1...1 % к массе мономера). Эффективность таких инициаторов различна, что следует из нижеприведенной таблицы 5.2.

Таблица 5.2

Эффективность различных инициаторов суспензионной полимеризации стирола

Инициатор	Количество инициатора, % масс.	Выход полимера за 6 ч при 90 °С	Молекулярная масса полимера
Пероксид бензоила (ПБ)	0,5	95	405000
Гидропероксид кумола	2	72,5	19700
Гидропероксид <i>трет</i> -бутила	1	47,2	48000
Перекись ацетилциклогексила	0,3	60	52000
Азодиизобутиронитрил (ДАК)	0,5	78	93500

Наиболее эффективным, доступным, а потому и наиболее востребованным инициатором является пероксид бензоила, концентрацию которого принято варьировать от 0,1 до 0,5 % к массе мономера.

В процессе суспензионной полимеризации было выделено три периода. В течение первого периода наблюдается тенденция отдельных частиц жидкого мономера к соединению. Во втором периоде образуется полимер, растворимый в мономере; капли при этом приобретают повышенную вязкость, а потому проявляют тенденцию к слипанию в комок. По мере углубления полимеризации (3-й период) гранулы полимера превращаются в твердые частицы шарообразной формы. Для обеспечения устойчивости реакционной системы и предотвращения слипания капель мономера и гранул полимера в реакционную систему вводят ста-

билизаторы в количестве 0,1...5 % от массы воды. В качестве стабилизаторов используют водорастворимые полимеры (поливиниловый спирт, сополимеры винилацетата и винилового спирта, сополимеры метакриловой кислоты с метилметакрилатом, карбоксиметилцеллюлозу, желатин и др.), а также нерастворимые в воде неорганические соединения, такие как бентонит, каолин, гидроксиды магния и алюминия. Наиболее устойчивая суспензия и мелкие гранулы получаются при применении поливинилового спирта (0,2...0,5 %), содержащего 8...20 % неомыленных ацетатных групп. Часто в качестве стабилизатора в суспензии используют также тонкодисперсный гидроксид магния, который получают одновременным выделением в водную фазу эквимольных количеств соли магния и гидроксида натрия. Использование более эффективных стабилизаторов позволяет уменьшить их количество в реакционной смеси.

При применении большинства стабилизаторов целесообразно поддержание в реакционной системе слабокислых сред ($\text{pH} = 4...6$), что достигается введением буферных добавок – фосфатов, карбонатов.

Для каждой реакционной системы существует оптимальное соотношение объемов мономера и воды. Содержание воды не влияет на скорость полимеризации, но уменьшение количества воды приводит к снижению устойчивости дисперсии, а увеличение – уменьшает производительность установки.

Конечный продукт полимеризации – частицы полимера шарообразной формы с размером 0,1...2 мм, которые легко отделяются от водной фазы центрифугированием или фильтрованием.

Из опыта проведения суспензионной полимеризации в аппаратах большой единичной мощности установлено, что наиболее эффективны трехлопастные мешалки с изогнутыми лопастями с соотношением $\frac{d_m}{d_{\text{анн}}} = 0,93$. Хорошие условия теплосъема достигаются при модуле ванн 5:3 и частоте вращения мешалки $n = 30...60$ об/мин.

Особенность управления процессом суспензионной полимеризации заключается в необходимости ступенчатого повышения температуры в реакторе в пределах 50...130 °C по мере увеличения конверсии стирола. Конечная температура при этом должна быть на 10...15 °C ниже температуры начала размягчения полимера.

Технологический процесс производства полимеров и сополимеров стирола периодическим суспензионным методом в реакторах емкостного типа с мешалкой состоит из следующих стадий:

- 1) подготовка компонентов;
- 2) смешение компонентов и полимеризация (сополимеризация);

- 3) выделение полимера (сополимера) из реакционной массы, его отмывка;
- 4) сушка гранул полистирола (или сополимеров стирола с другими мономерами) и их окончательная обработка.

На стадии подготовки компонентов необходимо очистить стирол и другие мономеры от ингибитора и других примесей, мешающих полимеризации.

Мономерную фазу готовят в отдельном аппарате с мешалкой, куда из мерника загружают стирол, другие мономеры (при получении сополимеров) и другие добавки, растворимые в мономере (инициатор, пластификатор, регулятор длины цепи, смазочные вещества и др.).

Параллельно в другом реакторе с мешалкой готовят раствор органического или суспензию неорганического стабилизатора в воде.

В реактор полимеризации в соответствии с рецептом для выпускаемой марки ПС или сополимера стирола загружают водную фазу, включают мешалку и при перемешивании вводят мономерную фазу. Степень заполнения реактора 85...90 %. При температуре, постепенно повышающейся от 50 до 130 °С, продолжительность полимеризации может составлять от 9 до 15 ч. Контроль завершенности полимеризации проводят по остаточному содержанию стирола.

После окончания полимеризации реакционную массу охлаждают до 45...50 °С и через сито (задерживают слипшиеся гранулы в виде комков диаметром более 5 мм) насосом перекачивают в промежуточную емкость с мешалкой. Если стабилизатором суспензии был использован гидроксид магния, реакционную массу в реакторе нейтрализуют кислотой.

При непрерывном перемешивании суспензию полимера из промежуточного сборника после разбавления деминерализованной водой до соотношения гранулы:вода = 1...2 : 1...3 обезвоживают и промывают водой в ленточном вакуум-фильтре или непрерывно действующей центрифуге отстойного типа со шнековой выгрузкой осадка. Фильтрат (маточник) поступает на очистку, а гранулы с влажностью 2...4 % поступают в сушилку для сушки горячим воздухом до остаточной влажности 0,1...0,2 %. При периодическом способе используют сушилку барабанного типа, а при непрерывном – сушилку в кипящем слое.

При необходимости гранулы ПС или сополимеров стирола окрашивают, гранулируют, стабилизируют (в отделении окончательной обработки) и упаковывают.

Таблица 5.3

Рецепты для получения суспензионных полимеров и сополимеров стирола

Компоненты, масс.ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5
Мономерная фаза	Стирол, 100	Стирол, 100	Раствор 25...40 % СКН в стироле, 100	Стирол, 100	30 % раствор ПС в стироле, 100
Водная фаза	Вода, 100...200	Вода, 100...200	Вода, 100...200	Вода, 200	Вода, 200
Инициатор	ПБ, 0,1...1,0	ПБ, 0,1...0,5	ПБ, 0,1...0,5	<i>o</i> -толилпероксид, 0,5	ПБ, 3,0
Стабилизатор суспензии	ПВС, 0,1...5,0	ПВС, 0,1...5,0	Фосфат кальция (из CaCl_2 и Na_3PO_4)	Сополимер 1- метоксибутадиена и малеиновой кислоты, 0,4	ПВС, 0,1...5,0
Регулятор молекулярной массы	Третдодецил-меркаптан или дипроксид, 0,1...0,3	—	—	—	—
Порообразователь	—	—	—	—	Изопентан, изопентановая фракция, 3...5
Антипирен	—	—	—	—	Тетрабром- <i>n</i> - ксилол, 1...1,5
Пластификатор	—	—	Диоктилфталат или дибутил- себагинат, 1...3	—	Диоктилфталат или дибутил- стеарат, 1...3
Краситель	0...0,05	—	—	—	—

Полистирол для вспенивания, а также ударопрочный полистирол производят в промышленности периодическим блочно-суспензионным методом. Сущность этого метода заключается в проведении стадии полимеризации в 2 ступени. Сначала получают форполимер (продукт предварительной полимеризации стирола в массе при 80...85 °С в течение 6...9 ч до конверсии 30...42 % или продукт предварительной полимеризации раствора каучука в стироле до конверсии 25...40 % – в случае получения УПС). Затем форполимер диспергируют в водной фазе при перемешивании и нагревают суспензию при 90 °С в течение 7...9 ч под давлением до 0,8 мПа до получения твердых гранул. Рецепты для получения суспензионных полимеров и сополимеров стирола приведены в таблице 5.3.

Одним из серьезных недостатков полистирола является его невысокая стойкость к ударным нагрузкам (хрупкость). При сополимеризации можно увеличить растворимость полимера, его эластичность, адгезионные свойства, теплостойкость, механическую прочность и другие показатели. Стирол легко сополимеризуется со многими мономерами. Практическое применение нашли сополимеры стирола с метилметакрилатом, акрилонитрилом, α -метилстиролом, винилкарбазолом, винилтолуолом, бутадиеном, дивинилбензолом. Большинство из перечисленных сополимеров получают в промышленности суспензионным или блочно-суспензионным способом.

Таблица 5.4

Рецепты для получения суспензионных сополимеров стирола

Сополимеры	МС-40	СН-20	МСН	Сополимеры стирола с дивинилбензолом
Исходные мономеры, вес.ч.	Стирол – 40; метилметакрилат – 60	Стирол – 80; акрилонитрил – 20	Стирол – 40; метилметакрилат – 52,5; акрилонитрил – 7,5	Дивинилбензол – 6...23; стирол – остальное до 100
Технические достоинства	Бензино- и масло-стойкость, долговечность	Повышенная теплостойкость и механическая прочность	Повышенная стойкость к изгибающим нагрузкам, водо- и бензостойкость	Сшитая структура, высокая механическая прочность и химическая стойкость
Области применения	Автомобилестроение	Корпуса приборов, авторучек, хирургических инструментов	Детали для автомобильной и радиотехнической промышленности	Для получения широкого ассортимента ионообменных материалов

Технология производства сополимеров не имеет принципиальных отличий от производства гомополимеров стирола, но существенно отличается по свойствам, причем в лучшую сторону. В типовом рецепте вместо 100 вес.ч. стирола должна присутствовать смесь мономеров,

участвующих в сополимеризации, в соотношении, зависящем от марки мономера (табл. 5.4).

5.3. Производство полимеров и сополимеров стирола эмульсионным способом

В производстве полистирола эмульсионный способ ведения полимеризации менее востребован в сравнении с блочным и суспензионным. Эмульсионный полистирол имеет более высокую молекулярную массу, самый маленький размер полимерных частиц и применяется главным образом для получения пенополистирола с кажущейся плотностью не менее 100 кг/м³. Эмульсионная полимеризация применяется для получения сополимеров стирола с другими виниловыми мономерами. Среди сополимеров наиболее востребованы сополимеры стирола с бутадиеном в производстве эмульсионных синтетических каучуков марок СКС, а также ударопрочный полистирол марок СНП, УПС и АБС-пластики, сополимеры стирола с α -метилстиролом, известные под маркой САМ и САМП.

В промышленности эмульсионные процессы реализованы как в периодическом, так и в непрерывном вариантах. Типовой технологический процесс производства полистирола периодическим эмульсионным способом состоит из следующих стадий:

- 1) подготовка компонентов;
- 2) полимеризация;
- 3) коагуляция (осаждение) полистирола;
- 4) центрифугирование и промывка полимера;
- 5) сушка, просев, грануляция полистирола;
- 6) расфасовка и упаковка готового продукта.

На стадии подготовки компонентов из мономера (сомономеров) удаляют ингибитор промывкой 5...10%-м раствором щелочи с последующей отмычкой щелочи водой. Затем готовят водные растворы инициатора и электролита для коагуляции. Получают раствор эмульгатора в деминерализованной воде перемешиванием при нагревании до 50 °С эмульгатора и раствора гидроксида натрия. При необходимости готовят все другие добавки (регуляторы молекулярной массы, пластификаторы и др.).

Таблица 5.5

Типовые рецепты для эмульсионных полимеров и сополимеров стирола

Компоненты, масс.ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5
Мономерная фаза	Стирол, 100	Стирол, 100	α -метилстирол – 15...20; стирол – остальное до 100	Стирол – 10...50; Бутадиен – остальное до 100	Стирол, 100
Водная фаза	Вода, 200...300	Вода, 100...300	Вода, 250	Вода, 105	Вода, 200
Эмульгатор	Олеат натрия, 1...3	Мыло жирной кислоты, 0,1...3 (1,1)	Касторовое масло, 3,0	Натриевое мыло СЖК (C ₁₀ -C ₁₅), 2,0	Олеат аммония, 2
Инициатор	Персульфат калия, 0,25...0,5	Гидропероксид изо- пропилбензола, 0,25	Персульфат калия, 0,30	Персульфат ка- лия, 0,45	Пероксид водорода (30%-й), 2,5
Ускоритель	–	0,01...1,0 Сульфат железа (II), 0,18	–	–	Пероксид бензоила, 0,83
Регулятор молекуляр- ной массы	–	Третдодецил- меркаптан или дипрок- сид, 0,1...0,3 (0,18)	–	Дипроксид, 0,1	–
Регулятор pH среды	–	Тритантрийфосфат, 0,1...0,05	–	–	–
Электролит для коагу- ляции	Алюмокалиевые квасцы 3 кг на 250 л воды	Хлорид калия, 1,20	15%-й раствор хло- рида натрия	Хлорид калия – 1,2-тринатрий- фосфат, 0,05	Алюмокалиевые квасцы 3 кг на 250 л воды

Эмульгаторами являются поверхностно-активные вещества: натриевые или калиевые соли стеариновой, олеиновой кислот, соли алифатических или ароматических сульфокислот (лаурилсульфат, дибутилнафталинсульфат, додецилбензолсульфат натрия) в количестве 0,1...3 %. С увеличением содержания эмульгатора возрастает скорость полимеризации, снижается молекулярная масса полимера и уменьшается размер частиц до 0,1...5 мкм.

Инициаторы эмульсионных процессов – водорастворимые пероксиды и гидропероксиды (пероксид водорода, персульфаты калия и аммония). Для снижения температуры полимеризации с 50...90 °С до 15...20 °С добавляют ускоритель распада инициаторов и иницирование процесса осуществляют окислительно-восстановительными системами: «персульфат калия – тиосульфат натрия», «гидропероксид водорода – сульфат железа (II)» и др. Окислительно-восстановительные иницирующие системы требуют регулирования pH среды посредством добавления буферных добавок (ацетаты и фосфаты натрия). Длину полимерных цепей регулируют добавлением активных переносчиков цепи (додецилмеркаптан или диизопропилксантогендисульфид). Эффективным коагулянтом для полистирольных латексов является водный раствор алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2$.

Полимеризацию проводят в периодических кубовых реакторах из нержавеющей стали или биметалла, снабженных рубашками и мешалками рамного или рамно-якорного типа. В непрерывном процессе реакционный узел представляет батарею реакторов. Продолжительность периодического процесса при постепенном нагревании реакционной массы от 50 до 95 °С составляет 5...6 ч. Содержание остаточного мономера не должно превышать 0,5 %. Остатки мономера отдувают в процессе коагуляции латекса острым паром или под вакуумом 0,07 мПа. Типовые рецепты для эмульсионных полимеров и сополимеров стирола приведены в таблице 5.5.

5.4. Примеры и задачи к главе 5

Пример 5.1

Степень превращения стирола в первом форполимеризаторе 45 %. Процесс полимеризации ведут на установке производительностью по полистиролу 2000 кг/ч при степени конверсии стирола 95 %. Определить объемный расход стирола и массовое содержание полимера и мономера в реакционной смеси на выходе из первого форполимеризатора. Плотность стирола 906 кг/м³.

Решение

1. Определяем подачу стирола на полимеризацию:

$$g_{\text{ст}} = \frac{G}{\alpha_{\text{ст}}} = \frac{2000}{0,95} = 2105,26 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем объемный расход стирола:

$$V_{\text{ст}} = \frac{g_{\text{ст}}}{\rho_{\text{ст}}} = \frac{2105,26}{906} = 2,324 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

3. Определяем содержание полимера после первого реактора:

$$g_{\text{ПС}} = g_{\text{ст}} \cdot \alpha_1 = 2105,26 \cdot 0,45 = 947,37 \text{ кг/ч.}$$

4. Определяем содержание мономера после первого реактора:

$$g_1 = g_{\text{ст}} - g_{\text{ПС}} = 2105,26 - 947,37 = 1157,89 \text{ кг/ч.}$$

Пример 5.2

Предварительную полимеризацию стирола проводят последовательно в реакторах объемом по 10 м^3 . Время пребывания реакционной массы в каждом аппарате 18 ч, коэффициент заполнения аппаратов 0,8. Определить общее число реакторов для обеспечения производительности установки 1900 кг/ч при общей степени конверсии 95 %. Плотность стирола и реакционной массы в реакторах принять 906 кг/м^3 .

Решение

1. Определяем массу стирола, поступающего на установку:

$$g_{\text{ст}} = \frac{G}{\alpha_{\text{ст}}} = \frac{1900}{0,95} = 2000 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем полный объем, занимаемый реакционной массой:

$$V = \frac{g_{\text{ст}} \cdot \tau}{\rho \cdot \varphi} = \frac{2000 \cdot 18}{906 \cdot 0,8} = 49,67 \text{ м}^3.$$

3. Определяем число аппаратов:

$$n = \frac{V}{V_p} = \frac{49,67}{10} = 4,967 \text{ или } 5 \text{ реакторов.}$$

Пример 5.3

Предварительную полимеризацию стирола осуществляют в каскаде из двух реакторов. Степень превращения стирола в первом реакторе 48 %, а во втором – 80 %. Объемный расход стирола $2,1 \text{ м}^3/\text{ч}$. Определить количество теплоты, выделяющейся в каждом реакторе, если тепловой эффект полимеризации стирола равен 69 кДж/моль , а плотность стирола 906 кг/м^3 .

Решение

1. Определяем массовый расход стирола на полимеризацию:

$$g_{\text{ст}} = U_{\text{ст}} \cdot \rho_{\text{ст}} = 2,1 \cdot 906 = 1902,6 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем количество стирола, превратившегося в первом реакторе:

$$g_1 = g_{\text{ст}} \cdot \alpha_1 = 1902,6 \cdot 0,48 = 913,25 \text{ кг/ч.}$$

3. Определяем количество теплоты, выделившейся в первом реакторе:

$$Q_1 = \frac{g_1 \cdot q_{\text{ст}}}{M_{\text{ст}} \cdot 3600} = \frac{913,25 \cdot 69 \cdot 1000}{104,16 \cdot 3600} = 168,05 \text{ кВт.}$$

4. Определяем количество стирола, поступившего во второй реактор:

$$g'_{\text{ст}} = g_{\text{ст}} - g_1 = 1902,6 - 913,25 = 989,35 \text{ кг/ч.}$$

5. Определяем количество стирола, превратившегося во втором реакторе:

$$g_2 = g'_{\text{ст}} \cdot \alpha_2 = 989,35 \cdot 0,8 = 791,48 \text{ кг/ч.}$$

6. Определяем количество теплоты, выделившейся во втором реакторе:

$$Q_2 = \frac{g_2 \cdot q_{\text{ст}}}{M_{\text{ст}} \cdot 3600} = \frac{791,48 \cdot 69 \cdot 1000}{104,16 \cdot 3600} = 145,64 \text{ кВт.}$$

Пример 5.4

Полимеризацию стирола ведут в колонном аппарате до степени конверсии 95 %. Производительность установки 2000 кг/ч ПС, степень конверсии на первой стадии форполимеризации 75 %. Определить количество теплоты, выделяющейся на каждой стадии. Тепловой эффект полимеризации стирола 69 кДж/моль.

Решение

1. Определяем массовый расход стирола в первый форполимеризатор:

$$G_{\text{ст}}^I = \frac{G}{\alpha_{\text{общ}}} = \frac{2000}{0,95} = 2105,26 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем количество стирола, образовавшегося в первом форполимеризаторе:

$$G_{\text{II}}^I = G_{\text{ст}}^I \cdot \alpha^I = 2105,26 \cdot 0,75 = 1578,95 \text{ кг/ч.}$$

3. Определяем количество теплоты, выделившейся в первом форполимеризаторе:

$$Q^I = \frac{G_{\text{II}}^I \cdot q}{M} = \frac{1578,95 \cdot 69 \cdot 1000}{104 \cdot 3600} = 291 \text{ кВт.}$$

4. Определяем количество полистирола, образовавшегося во втором форполимеризаторе:

$$G_{\Pi}^{\Pi} = G - G_{\Pi}^I = 2000 - 1578,95 = 421,05 \text{ кг/ч.}$$

5. Определяем количество теплоты, выделившейся во втором форполимеризаторе:

$$Q^{\Pi} = \frac{G_{\Pi}^{\Pi} \cdot q}{M} = \frac{421,05 \cdot 69 \cdot 1000}{104 \cdot 3600} = 77,6 \text{ кВт.}$$

Пример 5.5

Массовый расход стирола на установке эмульсионной полимеризации 1300 кг/ч, объемная доля стирола в смеси, поступающей на полимеризацию, 34 %. Определить число реакторов для проведения непрерывного процесса, если время пребывания смеси в каскаде реакторов 4 ч, объем каждого реактора 5 м³, коэффициент заполнения реактора 0,84. Плотность стирола 906 кг/м³.

Решение

1. Определяем расход эмульсии:

$$g_{\Sigma} = \frac{G}{x_{\text{ст}}} = \frac{1300}{0,34} = 3823,53 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем количество воды в эмульсии:

$$g_{\text{в}} = g_{\Sigma} - G = 3823,53 - 1300 = 2523,53 \text{ кг/ч.}$$

3. Определяем объемный расход стирола:

$$U_{\text{ст}} = \frac{G}{\rho_{\text{ст}}} = \frac{1300}{906} = 1,435 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

4. Определяем объемный расход воды:

$$U_{\text{в}} = \frac{g_{\text{в}}}{\rho_{\text{в}}} = \frac{2523,53}{998} = 2,529 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

5. Определяем суммарный объем стирола и воды на реакцию:

$$V = V_{\text{ст}} + V_{\text{в}} = U_{\text{ст}} \cdot \tau + U_{\text{в}} \cdot \tau = 1,435 \cdot 4 + 2,529 \cdot 4 = 15,856 \text{ м}^3.$$

6. Определяем количество реакторов:

$$n = \frac{V}{V_{\text{р}} \cdot \phi} = \frac{15,856}{5 \cdot 0,84} = 3,78 \approx 4$$

Пример 5.6

Сополимер стирола и α -метилстирола содержит 70 % звеньев стирола и 30 % α -метилстирола. Массовая доля сополимера в латексе, получаемом эмульсионной полимеризацией, 28 %. Определить количество теплоты, выделяющейся при получении 200 кг/ч латекса, и расход воды на охлаждение реакционной массы, если начальная температура воды

15 °С, а конечная – 30 °С. Теплота полимеризации стирола 69 кДж/моль, а α-метилстирола 35 кДж/моль.

Решение

1. Определяем массовый расход сополимера в латексе:

$$g_c = G \cdot \alpha_c = 2000 \cdot 0,28 = 560 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем массы отдельных компонентов в сополимере:

$$g_{ct} = g_c \cdot x_{ct} = 560 \cdot 0,7 = 392 \text{ кг/ч,}$$

$$g_{\alpha\text{-mc}} = g_c \cdot x_{\alpha\text{-mc}} = 560 \cdot 0,3 = 168 \text{ кг/ч.}$$

3. Определяем количество выделяющейся теплоты:

$$Q_{ct} = \frac{g_{ct} \cdot q_{ct}}{M_{ct}} = \frac{392 \cdot 69 \cdot 1000}{104,16 \cdot 3600} = 72,13 \text{ кВт,}$$

$$Q_{\alpha\text{-mc}} = \frac{g_{\alpha\text{-mc}} \cdot q_{\alpha\text{-mc}}}{M_{\alpha\text{-mc}}} = \frac{168 \cdot 35 \cdot 1000}{118,19 \cdot 3600} = 13,82 \text{ кВт.}$$

4. Определяем расход охлаждающей воды:

$$g_v = \frac{Q_{ct} + Q_{\alpha\text{-mc}}}{c_v \cdot (t_k - t_n)} = \frac{72,13 + 13,82}{4190 \cdot (30 - 15)} \cdot 3600 = 4,92 \text{ кг/ч,}$$

где c_v – теплоемкость воды, кДж/(кг·°С).

Задача 5.1

Полимеризацию стирола проводят в каскаде из двух форполимеризаторов и колонном аппарате. Время пребывания реакционной массы в каждом форполимеризаторе 8 ч, а в колонном аппарате – 6 ч. Колонна имеет диаметр 1,2 м и высоту 11 м. Определить объемный расход стирола и число колонн для обеспечения форполимеризаторов вместимостью по 4 м³. Принять плотность стирола и реакционных масс одинаковыми.

Задача 5.2

Определите съём полимера с 1 м³ колонны непрерывной полимеризации стирола в блоке, если в нее поступает сироп из двух реакторов предварительной полимеризации со скоростью 40 и 39 кг/ч. Сироп содержит 30 % полистирола и 70 % стирола. Плотность стирола 905 кг/м³, полистирола – 1050 кг/м³. Время пребывания реакционной массы в колонне 30 ч. Полимер на выходе из колонны содержит 0,05 масс. долей мономера. Размер колонны: $d = 0,7$ м; $h = 7$ м.

Задача 5.3

Определите расход компонентов (м³, кг) для получения 25 т полистирола водоземulsionным способом, если объемный модуль загрузки

следующий: стирол, вода, касторовое масло (эмульгатор) в соотношении 1:2,5:0,03.

В реакционную смесь добавляют 0,0025 масс. долей (от массы мономера) персульфата калия (инициатор). Плотность стирола 905 кг/м^3 , а касторового масла 962 кг/м^3 . Полимер содержит 1 % примесей (по массе).

Глава 6. Полимеры и сополимеры хлористого винила

Для получения полимеров и сополимеров хлористого винила (ХВ) в промышленной практике используются три технических способа: полимеризация в массе (блочная), суспензионная и эмульсионная. Из-за ряда технических трудностей блочные процессы считали бесперспективными и основным методом получения поливинилхлорида (ПВХ) был эмульсионный. В настоящее время 70 % ПВХ производят суспензионным методом. Блочный ПВХ, благодаря самой высокой химической чистоте, светопрозрачности и лучшим диэлектрическим показателям, прочно занимает второе место. Это стало возможным в результате серьезных технологических и аппаратурных усовершенствований процессов полимеризации ХВ в массе. Технология производства эмульсионного ПВХ достаточно хорошо отработана, однако в силу объективных недостатков, присущих эмульсионным процессам, эмульсионный ПВХ содержит больше примесей, а потому его диэлектрические показатели хуже, более низки водо-, тепло- и светостойкость в сравнении с суспензионным и блочным ПВХ.

Полимеризация ХВ подчиняется общим закономерностям радикальной полимеризации, однако имеет некоторые особенности, обусловленные строением и свойствами как ХВ, так и ПВХ. Например, нельзя не учитывать, что в связи со склонностью ПВХ к дегидрохлорированию при температурах выше 75 °С возникают малоактивные радикалы, вызывающие замедление полимеризации. Поэтому процессы полимеризации проводят при температурах не выше 70...75 °С. Далее, процесс полимеризации ХВ сопровождается выделением большого количества тепла (91,6 кДж/моль), отводить которое трудно не только по причине плохой теплопроводности ПВХ (как, впрочем, и других полимеров), но и потому, что ПВХ нерастворим в мономере, а потому полимеризация ХВ сопровождается образованием твердой фазы довольно жесткого полимера уже в начальной стадии полимеризации. Это обстоятельство позволяет считать, что полимеризация ХВ в массе мономера и суспензии имеет большое сходство в механизме формирования полимерных частиц.

6.1. Полимеризация хлористого винила в массе

Трудности при осуществлении блочной полимеризации ХВ в промышленных условиях связаны с отводом тепла. Условия теплосъема постепенно ухудшаются, т. к. с увеличением степени превращения ХВ в

полимер постепенно исчезает жидкая среда и образуются крупные агрегаты полимера. Такую полимеризацию ХВ можно осуществлять в обычном автоклаве лишь до сравнительно низкой степени полимеризации (не выше 20...25 %), пока в реакционной среде содержится еще сравнительно много мономера. При более глубоком превращении мономера на стенках автоклава образуется твердый налет, затрудняющий отвод тепла, что ведет к местным перегревам и получению неоднородного полимера. Поэтому для проведения промышленного процесса на первой стадии используют автоклав, а на второй стадии используется горизонтальный цилиндрический аппарат, вращающийся вокруг своей оси, в результате чего вся реакционная масса непрерывно поддерживается во взвешенном состоянии и перемешивается. Внутри аппарата уложены металлические шары, которые при вращении реактора перекачиваются и растирают полимер, предотвращая образование крупных агрегатов ПВХ.

Таблица 6.1

Типовой режим и рецепт блочной полимеризации ХВ

Условия протекания процесса	1-я ступень	2-я ступень
Винилхлорид	100 в.ч.	Суспензия ПВХ в ХВ после 1-й ступени
Инициатор	0,05...0,1 в.ч.	H_2O_2 – $FeSO_4$ –аскорбиновая кислота
Стабилизатор	Акцепторы HCl (стеараты K, Ba, Cd или Pb) или эпокси соединения – 0,05...0,1 в. ч.	Акцепторы HCl
Температура	40...70 °C	–10... –20 °C
Давление	0,9...1,0 МПа	0,8...0,85 МПа
Продолжительность	0,25...1,0 ч	8...11 ч
Конверсия ХВ	10 %	60...85 %
Теплоноситель	H_2O , 60...65 °C	Рассол

Свойства полученного в таком аппарате ПВХ в большой степени зависят от глубины превращения мономера в полимер и рецепта. В промышленности используются двухступенчатые периодические схемы для получения блочного ПВХ. Типовой режим и рецепт блочной полимеризации ХВ представлен в таблице 6.1.

В качестве инициаторов для полимеризации ХВ как в массе, так и в суспензии применяют практически одинаковые перекисные и азосоединения, при выборе которых руководствуются не только скоростью протекания процесса полимеризации, но и свойствами образующегося ПВХ. Наиболее эффективные инициаторы полимеризации ХВ в массе и суспензии приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2

Свойства наиболее эффективных инициаторов полимеризации ХВ

Название инициатора	Строение	Свойства
Динитрил азодиизомасляной кислоты (ДАК)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{N} \equiv \text{C} - \text{C} - \text{N} = \text{N} - \text{C} - \text{C} \equiv \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Белое кристаллическое вещество с $T_{\text{пл.}} 105...106^\circ\text{C}$, нерастворимо в воде, растворимо в спирте, эфире, ацетоне. Не является взрывчатым веществом, при нагревании выше 112°C разлагается
Лауроилпероксид, или перекись лаурила (ЛП) (активнее, чем перекись бензоила)	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$	$T_{\text{пл.}} - 48...50^\circ\text{C}$. Период полураспада при $70^\circ\text{C} - 3,4$ ч, а при $100^\circ\text{C} - 0,1$ ч
Диэтилгексилперкарбонат (ПДЭГ), активен	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	—
Бензоилпероксид (перекисид бензоила) (ПБ) (малоактивен, лучше использовать в смеси с более активными инициаторами)	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	$T_{\text{пл.}} - 98^\circ\text{C}$. В сухом виде при трении и ударе взрывается
Ацетилциклогексилсульфонилпероксид (АЦСП), очень активен	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	Период полураспада при $40^\circ\text{C} - 2$ ч, а при $70^\circ\text{C} - 0,05$ ч
Диизопропилперкарбонат, активен	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	Период полураспада при $70^\circ\text{C} - 0,5$ ч, а при $100^\circ\text{C} - 0,01$ ч
Третбутилпероксипивалат	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	Период полураспада при $70^\circ\text{C} - 1,5$ ч, а при $100^\circ\text{C} - 0,05$ ч

Высококачественные инициаторы целесообразно использовать в сочетании с малоактивными. При повышении концентрации перекисных инициаторов выше 0,5 % может иметь место понижение молекулярной массы образующегося ПВХ.

6.2. Технология получения суспензионного ПВХ

Суспензионные процессы получения ПВХ проводят периодическим или полунепрерывным методом. В последнем случае первые стадии процесса, включая усреднение суспензии, проводятся периодически, остальные – непрерывно. Важнейшей особенностью процесса является его управляемость: изменяя температуру полимеризации, соотношение исходных компонентов, а также тип инициатора и стабилизатора, можно регулировать скорость реакции полимеризации ХВ, а также термо-, светостойкость, другие физические свойства ПВХ.

Полимеризацию проводят в реакторах-полимеризаторах емкостью 20...200 м³ с мешалками импеллерного типа. Реакторы емкостью до 50 м³ – эмалированные, а большей емкости – из нержавеющей стали. Реакторы емкостью 80...200 м³ снабжены обратными холодильниками для отвода теплоты реакции. Типовой рецепт для суспензионной полимеризации ХВ содержит нижеследующие компоненты (масс.ч):

Винилхлорид	100
Вода деминерализованная	150...200
Инициатор	0,03...0,17
Стабилизатор	0,03...0,08
Регулятор pH	0,01...0,04

Типовой технологический процесс получения суспензионного ПВХ включает стадии:

- подготовки компонентов;
- полимеризации ХВ;
- дегазации и усреднения суспензии;
- центрифугирования, сушки и просева порошка ПВХ;
- очистки сточных вод и газовых выбросов.

При температуре полимеризации 45...70 °С и давлении 0,5...1,4 МПа продолжительность полимеризации может составлять 5...10 ч, конверсия мономера – 80...90 %. Сушат порошок ПВХ в кипящем слое воздухом с температурой 115...120 °С до остаточной влажности 0,3...0,5 % (влажность ПВХ после центрифугирования 20...30 %).

С одного полимеризатора, вместимостью 16 м³, получают 2000 т/год ПВХ. Затраты времени на отдельные операции (ч):

Загрузка компонентов	0,5
Время реакции	13
Понижение давления и сдвук мономера	0,5
Опорожнение реактора и его осмотр	2
Всего	16

Для обеспечения теплосъема при использовании полимеризаторов вместимостью 10, 14, 20 и 25 м³ температура охлаждающей воды должна быть равна соответственно 15, 12, 6 и 2 °С. Температура на стадии полимеризации автоматически поддерживается с точностью до ±0,5 °С, так как от температуры зависит молекулярная масса ПВХ (выраженная в значениях числа Фикентчера k):

Температура полимеризации, °С	72	67	60	54	50
k , с	55	60	65	70	75

Число Фикентчера k может быть вычислено по следующей формуле:

$$\lg z = \frac{75 \cdot k^2}{1 + 1,5 \cdot k \cdot C} + k,$$

где z – отношение числа вязкости 1%-го раствора полимера в циклогексаноне к числу вязкости чистого растворителя (в вискозиметре с диаметром капилляра 0,6...0,8 мм при 25 °С); C – концентрация полимера, г на 100 мл растворителя.

Стабилизаторами суспензии обычно служат метилцеллюлоза, сольвар (поливиниловый спирт, содержащий от 14 до 25 % неомыленных ацетатных групп), желатин (все реже) и стиромаль (натриевая соль сополимера стирола с малеиновой кислотой).

Основные параметры, принятые при получении основных марок суспензионного ПВХ, приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3

Основные технологические параметры получения ПВХ в суспензии

Показатели	ПВХ-С1	ПВХ-С2	ПВХ-С3	ПВХ-С4-6	ПВХ-С7
Давление, кгс/см ²	5,5–6,0	5,5–6,2	5,5–6,8	7,0–8,8	13–14
Температура, °С	42–45	42–50	42–52	50–70	85–88
Инициатор, % от ХВ	0,3–0,35	0,3–0,35	0,3–0,35	0,14–0,19	–
Число Фикентчера, k	74–76	71–74	65–71	57–65	47–57
Вязкость 1%-го раствора в дихлорэтано, спз	2,15–2,2	2,0–2,15	1,8–2,0	1,45–1,8	1,28–1,45

Современная схема получения суспензионного ПВХ проста, но чувствительна к различного рода отклонениям. Получение ПВХ требуемого качества достигается лишь при условии большой точности дози-

ровки всех компонентов рецептуры, их высокой степени чистоты, тщательной подготовки аппаратуры и строгого соблюдения заданных технологических параметров процесса.

6.3. Технология производства латексного ПВХ

Поливинилхлорид, получаемый эмульсионным методом, часто называют латексным. Латекс ПВХ с частицами размером от 0,2 до 1,5 мкм применяется для получения пластизолов, пенопластов. Поэтому вопросы совершенствования технологии и дальнейшего улучшения качества эмульсионного ПВХ по-прежнему являются актуальными.

Осуществление эмульсионной полимеризации ХВ в присутствии водной фазы облегчает отвод тепла реакции и поддержание постоянной температуры во всем реакционном объеме. Это позволяет проводить полимеризацию с большими скоростями при низких температурах, получать однородные по молекулярным массам полимеры и обеспечивать узкое распределение по размерам латексных частиц. Латекс представляет собой тонкодисперсную, стабильную водную дисперсию ПВХ, которая легко транспортируется. Это позволяет осуществлять непрерывный на всех стадиях процесс производства латексного ПВХ.

Типовой технологический процесс получения эмульсионного ПВХ непрерывным способом состоит из следующих стадий:

- подготовки компонентов;
- полимеризации ХВ;
- стабилизации латекса;
- выделения ПВХ из латекса;
- расфасовки и упаковки ПВХ;
- очистки сточных вод.

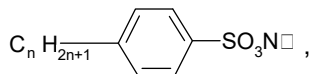
Типовой рецепт получения латексного ПВХ выглядит следующим образом:

Винилхлорид	100 в. ч.
Вода деминерализованная	150...200 вес. ч.
Инициатор	0,5...1,0 вес. ч.
Эмульгатор	1,5...2,0 вес. ч.
Регулятор pH	0,2...0,5 вес. ч.

В настоящее время в производстве эмульсионного ПВХ в качестве эмульгаторов используются в основном мыла жирных кислот – $C_nH_{2n+1}COOMe$, соли натрия или калия алкилсульфатов – $C_nH_{2n+1}OSO_3Me$ и алкилсульфонатов – $C_nH_{2n+1}SO_3Me$. Алкилсульфонаты обеспечивают высокую стабильность латекса, содержащего 50 % ПВХ, при содержании эмульгатора в водной фазе 1,5...3 %. Типичный пред-

ставитель алкилсульфонатов – эмульгатор МК (мепазин К) – натриевая соль мепазинсульфонокислоты: $C_nH_{2n+1}SO_3Na$, где $n = 12...18$. Из алкилсульфатов для эмульсионной полимеризации ХВ чаще всего применяется лаурилсульфат натрия – $C_{12}H_{25}OSO_3Na$.

Алкилсульфаты позволяют получать латексы ПВХ, стабильные в кислой среде, а потому их можно применять при окислительно-восстановительной полимеризации ХВ. Эмульгатор сульфонов представляет собой алкилбензолсульфонокислоту общей формулы:



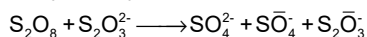
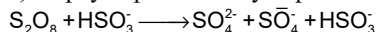
где $n = 12...16$.

Выпускается сульфонов в виде порошка, чешуек или пасты от светло-кремового до желтого и даже коричневого цвета.

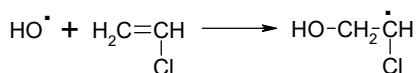
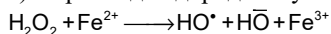
Из водорастворимых инициаторов чаще всего используются персульфаты калия и аммония, способные инициировать полимеризацию с высокой скоростью при температурах $40...60^\circ\text{C}$, а также пероксид водорода. При использовании H_2O_2 получается ПВХ с более высокими диэлектрическими показателями.

Оптимальными значениями pH среды при использовании пероксида водорода в качестве инициатора полимеризации ХВ являются $pH = 8...9$, а в случае персульфатов – $pH = 7...10$. Снижение температуры полимеризации и повышение ее скорости достигаются применением окислительно-восстановительных иницирующих систем, среди которых широко известны следующие:

1) персульфаты и бисульфит или тиосульфат Na:



2) пероксид водорода и сульфат двухвалентного железа:



Большое влияние на активность инициаторов при эмульсионной полимеризации ХВ оказывает концентрация водородных ионов в водной фазе. Для создания определенного значения pH исходной смеси и поддержания его постоянным в процессе полимеризации в реакционную смесь вводят буферные соли: смеси двузамещенного и однозамещенного фосфорнокислого натрия, тринатрийфосфат, карбонат натрия,

калия или аммония, гидроксид натрия или аммония, смесь уксусной кислоты и ацетата натрия и др. в количестве 0,15...2 %.

Технология получения эмульсионного ПВХ достаточно хорошо изучена. Описания различных вариантов технологических процессов широко представлены в литературе. При использовании любого технического способа проведения процесса полимеризации ХВ в выборе любого рецепта возникает необходимость в расчетах загрузки реагентов на каждую операцию, а также в других технологических расчетах. Этому в значительной мере поможет решение предлагаемых примеров.

6.4. Примеры и задачи к главе 6

Пример 6.1

Объемный расход хлористого винила (плотность 973 кг/м^3) на установке блочной полимеризации с двумя реакторами равен $5 \text{ м}^3/\text{ч}$. В процессе полимеризации в первом реакторе выделяется $198,1 \text{ кВт}$ теплоты. Определить степень конверсии ХВ в этом аппарате. Тепловой эффект полимеризации ХВ $91,6 \text{ кДж/моль}$.

Решение

1. Определяем массовый расход ХВ:

$$G = \rho \cdot V = 973 \cdot 5 = 4865 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем количество ХВ, поступающего в первый реактор:

$$m = \frac{G}{M} = \frac{4865}{62,5} = 77,84 \text{ кмоль/ч.}$$

3. Определяем количество выделившегося тепла:

$$Q = 198,1 \cdot 3600 = 713160 \text{ кДж/ч.}$$

4. Определяем количество ХВ, которое прореагировало:

$$m_{\text{ХВ}} = \frac{Q}{\Delta H} = \frac{713160}{91,6 \cdot 1000} = 7,79 \text{ кмоль/ч.}$$

5. Определяем долю вступившего в реакцию хлористого винила:

$$\alpha = \frac{m_{\text{ХВ}}}{m} = \frac{7,79}{77,84} \cdot 100 \approx 10 \text{ \%}.$$

Пример 6.2

На установке суспензионной полимеризации ХВ производительностью 3000 кг ПВХ в час степень конверсии мономера равна 90 \% при времени процесса 9 ч . Объемное соотношение ХВ:водная фаза = $1:1,7$. Определить число реакторов, необходимых для проведения процесса периодическим способом, если вместимость одного реактора 25 м^3 , а коэффициент его заполнения $0,85$. Плотность ХВ 973 кг/м^3 .

Решение

1. Определяем массовый расход ХВ:

$$m = \frac{G}{\alpha} = \frac{3000}{0,9} = 3333,33 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем объемный расход ХВ:

$$V_{\text{ХВ}} = \frac{m}{\rho} = \frac{3333,33}{973} = 3,426 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

3. Определяем объемный расход воды на входе в реактор:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{ХВ}} \cdot \beta_{\text{H}_2\text{O}} = 3,426 \cdot 1,7 = 5,824 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

4. Определяем объем, занимаемый реакционной массой:

$$V = \frac{(V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{ХВ}}) \cdot \tau}{\delta} = \frac{(3,426 + 5,824) \cdot 9}{0,85} = 97,94 \text{ м}^3.$$

5. Определяем необходимое число реакторов:

$$n = \frac{V}{V_{\text{р}}} = \frac{97,94}{25} = 3,92, \text{ т. е. } 4 \text{ реактора.}$$

Пример 6.3

Массовая доля ПВХ в латексе, получаемом эмульсионной полимеризацией ХВ, равна 42 %. Степень конверсии мономера – 95 %, производительность установки по ПВХ 1500 кг/ч. Определить объемное соотношение ХВ:водная фаза, если плотность эмульсии 1120 кг/м³, а плотность ХВ – 973 кг/м³.

Решение

1. Определяем массовый расход латекса:

$$g_{\text{л}} = \frac{G}{\alpha_{\text{л}}} = \frac{1500}{0,42} = 3571,43 \text{ кг/ч.}$$

2. Определяем объемный расход латекса:

$$V_{\text{л}} = \frac{g_{\text{л}}}{\rho_{\text{л}}} = \frac{3571,43}{1120} = 3,189 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

3. Определяем массовый расход ХВ:

$$g_{\text{ХВ}} = \frac{G}{\alpha_{\text{ХВ}}} = \frac{1500}{0,95} = 1578,95 \text{ кг/ч.}$$

4. Определяем объемный расход ХВ:

$$V_{\text{ХВ}} = \frac{g_{\text{ХВ}}}{\rho_{\text{ХВ}}} = \frac{1578,95}{973} = 1,623 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

5. Определяем объемный расход воды:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{л}} - V_{\text{ХВ}} = 3,189 - 1,623 = 1,566 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

6. Определяем объемное соотношение ХВ:водная фаза:

$$\beta = \frac{V_{\text{ХВ}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1,623}{1,566} = \frac{1,036}{1}.$$

Пример 6.4

В каскад из двух реакторов эмульсионной полимеризации ХВ подают 3,5 м³/ч эмульсии, в которой объемное соотношение ХВ:Н₂О = 1:1,4. Степень конверсии мономера в первом реакторе 85 %, а во втором – 95 % в расчете на исходный мономер. Определить производительность установки по ПВХ и количество теплоты, выделяющейся в каждом реакторе, если тепловой эффект полимеризации ХВ равен 91,6 кДж/моль, а плотность ХВ равна 973 кг/м³.

Решение

1. Определяем объемный расход ХВ и воды:

$$V_{\text{ХВ}} = \frac{V_{\text{э}}}{2,4} = \frac{3,5}{2,4} = 1,458 \text{ м}^3/\text{ч},$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{э}} - V_{\text{ХВ}} = 3,5 - 1,458 = 2,042 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

2. Определяем массовый расход ХВ:

$$g_{\text{ХВ}} = V_{\text{ХВ}} \cdot \rho_{\text{ХВ}} = 1,458 \cdot 973 = 1418,63 \text{ кг/ч}.$$

3. Определяем количество ХВ, вступившего в реакцию в первом реакторе:

$$m_1 = \frac{g_{\text{ХВ}} \cdot \alpha_1}{M_{\text{ХВ}}} = \frac{1418,63 \cdot 0,85}{62,5} = 19,293 \text{ кмоль/ч}.$$

4. Определяем количество теплоты, выделяющейся в первом реакторе:

$$Q_1 = q \cdot m_1 = 91,6 \cdot 10^3 \cdot 19,293 = 1767,24 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч или } 490,9 \text{ кВт}.$$

5. Определяем производительность установки по ПВХ:

$$G = g_{\text{ХВ}} \cdot \alpha_2 = 1418,63 \cdot 0,95 = 1347,7 \text{ кг/ч}.$$

6. Определяем количество ХВ, вступившего в реакцию во втором реакторе:

$$m_2 = \frac{g_{\text{ХВ}} \cdot (\alpha_2 - \alpha_1)}{M_{\text{ХВ}}} = \frac{1418,63 \cdot (0,95 - 0,85)}{62,5} = 2,27 \text{ кмоль/ч}.$$

7. Определяем количество теплоты, выделяющейся во втором реакторе:

$$Q_2 = q \cdot m_2 = 91,6 \cdot 10^3 \cdot 2,27 = 207,93 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч или } 57,76 \text{ кВт}.$$

Пример 6.5

Рассчитать загрузку реагентов в реактор емкостью 100 м^3 для суспензионной полимеризации ХВ согласно следующей рецептуре (вес.ч.):

ХВ	100
Вода	200
Инициатор	0,05
Стабилизатор	0,05
Регулятор pH	0,025
Коэффициент заполнения реактора	0,75
Плотность ХВ приведена в таблице 6.4.	

Таблица 6.4

Плотность ХВ

Температура, °C	-12,96	+1,132	+13,49	+28,11	+39,57	+48,20	+59,91
ρ , кг/м ³	969,2	944,3	922,3	895,5	873,3	855,5	831,0

При загрузке учесть лишь ХВ и воду.

Решение

1. Определяем объем реагентов, загружаемых в реактор согласно рецептуре:

$$V_{\text{ХВ}}^{\text{P}} = \frac{G_{\text{ХВ}}}{\rho_{\text{ХВ}}} = \frac{100}{895,5} = 0,112 \text{ м}^3,$$

$$V_{\text{В}}^{\text{P}} = \frac{G_{\text{В}}}{\rho_{\text{В}}} = \frac{200}{998} = 0,2 \text{ м}^3.$$

2. Тогда на реактор объемом 100 м^3 , учитывая коэффициент заполнения, необходимо взять:

$$V_{\text{р.м.}} = V_{\text{р}} \cdot \phi = 100 \cdot 0,7 = 70 \text{ м}^3, \text{ в том числе:}$$

$$V_{\text{ХВ}} = \frac{V_{\text{ХВ}}^{\text{P}} \cdot V_{\text{р.м.}}}{V_{\text{ХВ}}^{\text{P}} + V_{\text{В}}^{\text{P}}} = \frac{70 \cdot 0,112}{0,112 + 0,2} = 25,13 \text{ м}^3 \text{ ХВ,}$$

$$V_{\text{В}} = \frac{V_{\text{В}}^{\text{P}} \cdot V_{\text{р.м.}}}{V_{\text{ХВ}}^{\text{P}} + V_{\text{В}}^{\text{P}}} = \frac{70 \cdot 0,2}{0,112 + 0,2} = 44,87 \text{ м}^3 \text{ воды.}$$

3. Определяем массовую загрузку компонентов в реактор:

$$G_{\text{ХВ}} = V_{\text{ХВ}} \cdot \rho_{\text{ХВ}} = 25,13 \cdot 895,5 = 22503,9 \text{ кг ХВ,}$$

$$G_{\text{В}} = V_{\text{В}} \cdot \rho_{\text{В}} = 44,87 \cdot 998 = 44780,3 \text{ кг воды.}$$

Задача 6.1

Промышленность в больших количествах выпускает сополимеры на основе хлористого винила, из которых наиболее востребованы сополимеры ХВ с винилацетатом, метилакрилатом и винилиденхлоридом. Соплимеры ХВ в промышленности получают теми же техническими методами, что и ПВХ, при этом чаще используется суспензионный и

реже эмульсионный метод. Наиболее широк ассортимент сополимеров ХВ с ВА, имеющих разное назначение. Соплимер ХВ и ВА, содержащий 85...87 % ХВ, более термопластичен, чем ПВХ и ПВА, обладает большой эластичностью, влагостойкостью, растворимостью (кетоны, нитропарафины, хлорированные углеводороды), имеет хорошие диэлектрические свойства. Рассчитать загрузку компонентов для получения сополимеров ХВ согласно рецептам, приведенным в таблице 6.5.

Таблица 6.5

Рецепты сополимеров хлорвинила

Компоненты, масс.ч.	Сополимер ХВ с ВА	Сополимер ХВ с МА	Сополимер ХВ с ХВД
Винилхлорид	80	80	40
Сомономер	ВА, 20	Метилакрилат, 20	Винилиденхлорид, 60
Вода	125	200	76
Инициатор	ПБ, 3	Персульфат аммония, 0,32–0,60	Персульфат калия, 0,72
Стабилизатор	Желатин, 0,9	–	–
Эмульгатор	–	МК или сульфол, 1,5–2	Сульфол, 2,6
Регулятор pH	–	Смесь солей фосфорной кислоты до pH = 6,7–7	Фосфаты до pH=7,8–8,7
Температура, °С	60–75	49–53	42–43
Давление, мПа	1,0–1,1	0,75–0,85	0,7
Скорость мешалки, об/мин	200	120	120

Задача 6.2

Для производства поливинилхлорида суспензионным методом использованы следующие вещества (в масс. долях): винилхлорид – 100; вода – 150; другие ингредиенты – 2. Рассчитайте массовую долю полимера в латексе, если конверсия составила 85 %, а в автоклав загружено 24 т сырьевых компонентов.

Задача 6.3

В качестве инициатора полимеризации винилхлорида эмульсионным способом используется 1,2%-й водный раствор персульфата калия, загрузка которого в автоклав составляет 1,5 % от массы мономера. Рассчитайте массу персульфата калия, введенного в полимеризатор, производительность которого 625 кг/ч (в расчете на полимер). Продолжительность процесса 20 ч, а конверсия винилхлорида составила 92 % (по массе).

Задача 6.4

Рецепт эмульсионной периодической полимеризации винилхлорида следующий:

водная фаза – $3,7 \text{ м}^3$;

винилхлорид – $4,2 \text{ м}^3$ ($\rho = 969,2 \text{ кг/м}^3$);

инициатор (40%-й раствор H_2O_2) – 18 кг;

эмульгатор – 182 кг.

Вычислите выход полимера, если через 20 ч полимеризации и удаления незаполимеризовавшегося винилхлорида на коагуляцию подано 7767,1 кг латекса.

Задача 6.5

Сколько взято для полимеризации эмульсионным методом винилхлорида и водной фазы, если объем автоклава 25 м^3 , а коэффициент его заполнения 0,9. Латекс, выходящий из полимеризатора, имеет плотность 1150 кг/м^3 и содержит 0,42 массовые доли поливинилхлорида. Конверсия мономера – 92 %.

Задача 6.6

Определите суточную производительность реактора суспензионной полимеризации винилхлорида, используя следующие исходные данные: объем полимеризатора – 65 м^3 ; коэффициент заполнения – 0,9; объемный модуль загрузки (отношение мономера к воде) 1:1,2; продолжительность полимеризации 10 ч; выход полимера 95 % (от массы винилхлорида); плотность жидкого винилхлорида, подаваемого в реактор, 937 кг/м^3 .

Задача 6.7

Рассчитайте рабочий объем автоклава эмульсионной полимеризации винилхлорида, если из него за один цикл выгружено 24,44 т латекса плотностью 1150 кг/м^3 , коэффициент заполнения автоклава – 0,85.

Задача 6.8

Производительность автоклава суспензионной полимеризации винилхлорида составляет 20 т/сут (в расчете на винилхлорид). Определите объем сжиженного винилхлорида, воды и массу инициатора, если продолжительность полимеризации 12 ч. При расчетах учесть, что для данного типа полимера расход воды и инициатора составляет, соответственно, 100 и 0,5 % от массы мономера. Плотность жидкого винилхлорида – 973 кг/м^3 , конверсия винилхлорида – 90 %. Рассчитайте объем автоклава, если коэффициент его заполнения составил 0,91.

Глава 7. Акриловые полимеры

Благодаря замечательным оптическим свойствам, идеальной прозрачности, легкости окрашивания во всевозможные цвета, повышенной атмосферостойкости, твердости, ударной прочности, устойчивости к бензинам и маслам производство метакриловых и акриловых полимеров достигло широкого масштаба. Так, уже к началу 60-х гг. XX столетия производство полиметакрилатов в отдельных странах составляло: в ФРГ – 20 600 т/год, в Англии – 15 000 т/год и в США – 68 000 т/год.

Акрилаты и метакрилаты можно полимеризовать и сополимеризовать всеми известными методами, что способствует расширению ассортимента производимых промышленностью акриловых полимеров. Однако самое важное техническое значение из всех акриловых полимеров имеет полиметилметакрилат, обладающий самыми высокими физико-механическими и оптическими свойствами.

Полимеры производных акриловой и метакриловой кислоты, полученные разными способами, заметным образом отличаются по свойствам и, как следствие, по-своему назначению. Поэтому к каждому типу мономеров целесообразно применять определенные методы полимеризации, наиболее подходящие именно для них. Так, производные метакриловой кислоты преимущественно полимеризуют в массе мономера (блочным методом). Широко распространен также суспензионный метод, позволяющий получать как гомо-, так и сополимеры производных метакриловой кислоты. Акриловые мономеры лучше всего полимеризовать в эмульсии или в растворе, а суспензионный метод используют для совместной полимеризации с другими виниловыми мономерами.

7.1. Получение полиметилметакрилата в массе мономера

Процесс промышленного производства листового полиметилметакрилата (органического стекла) включает следующие операции:

- дозировку мономера, инициатора, пластификатора и красителя согласно рецепту;
- растворение различных добавок в мономере;
- получение форполимера;
- фильтрацию форполимера;
- промывку силикатных стекол;
- изготовление полимеризационных форм;
- заливку форполимера в формы;

- полимеризацию до образования геля;
- дальнейшую полимеризацию;
- дополимеризацию;
- разъем форм;
- оклеивание листов органического стекла бумагой;
- обрезку листов по формату.

Формы изготовляют из листов силикатного стекла размером 1200×1400, 1450×1600 и 1600×1800 мм и толщиной 5...11 мм. Силикатное стекло предварительно промывают и сушат в специальном агрегате. Листы силикатного стекла по краям разделяют трубкой из пластифицированного поливинилхлорида. Расстояние между силикатными стеклами определяет толщину листов органического стекла.

Возможны разные варианты организации процесса полимеризации.

Первый и самый простой вариант заключается в том, что процесс полимеризации от начала до конца протекает в формах. Предварительно в аппарат с мешалкой из мерника загружают метилметакрилат высокой степени чистоты, добавляют в реактор инициатор полимеризации – пероксид бензоила (0,1...1,0 % от массы мономера). Смесь тщательно перемешивают при комнатной температуре, сливают в специальный аппарат (мерник), из которого подают в формы.

Практика показала, что целесообразнее на полимеризацию в формы подавать сироп (раствор полиметилметакрилата в мономере). Применение сиропа обеспечивает более высокую степень полимеризации (уменьшается обрыв цепи, повышается молекулярная масса полимера). Кроме того, при его использовании уменьшается образование вздутий и пузырей, что способствует улучшению качества органического стекла. При использовании сиропа процесс полимеризации проводят в две стадии: предварительная полимеризация метилметакрилата с образованием сиропа (форполимеризация) и окончательная полимеризация сиропа в форме с получением органического стекла.

Сироп лучше всего получать форполимеризацией метилметакрилата в аппарате с мешалкой, обратным холодильником и рубашкой для обогрева и охлаждения реакционной массы. Форполимеризацию проводят в присутствии незначительного количества инициатора (например, 0,05...0,1 % пероксида бензоила) при 70...80 °С в течение 2 ч при слабом перемешивании (50 об/мин). За ходом форполимеризации следят, отбирая пробы и определяя показатель преломления. Реакцию заканчивают, если показатель преломления достигает 1420 (вязкость 50...100 спз), что соответствует 5...10%-му превращению мономера в полимер. Получен-

ный раствор полимера в мономере (сироп) охлаждают до комнатной температуры, вводят в сироп инициатор и тщательно перемешивают. Реактор должен быть выполнен из нержавеющей стали или эмалирован, а также соединен с водокальцевым вакуум-насосом через холодильник и сборник с целью вакуумизации сиропа. Для повышения производительности реактора форполимер из реактора самотеком сливают в промежуточный сборник, откуда сжатым азотом через фильтр перекачивают в сборник для форполимера и используют для заливки в формы с целью окончательной полимеризации мономера.

Сироп можно готовить также, растворяя полиметилметакрилат в виде «крупки» в мономере. «Крупку» получают измельчением на станке обрезков или бракованных листов органического стекла, с последующим просеиванием и обязательной термообработкой в течение 1...8 ч при 40...150 °С до образования продукта необходимой молекулярной массы.

Нормы загрузки компонентов в аппарат-растворитель (масс.ч.):

Метилметакрилат	100
«Крупка»	1...6
Дибутилфталат (или другой пластификатор)	5...8
Стеарин (или др. смазка)	1...2
Пероксид бензоила	0,12...0,20
Краситель	0,02...0,5

Полистирол в количестве 6...9 масс.ч. вводят в состав реакционной смеси для получения матовых стекол.

В реактор-растворитель из мерника загружают метилметакрилат, включают мешалку, загружают крупку. При температуре 45...50 °С и перемешивании в течение 2...3 ч растворяют крупку. Если полимер полностью растворился, то пленка сиропа, нанесенная на стеклянную пластинку, оказывается абсолютно гладкой, без комков. После этого в приготовленный сироп вводят инициатор в виде раствора в пластификаторе, пластификатор и смазку, другие компоненты согласно рецепту, и перемешивают в течение 30 мин до их полного растворения в сиропе. Затем сироп сливают в вакуумизатор и в течение 2 ч отсасывают воздух. Полученный сироп сжатым азотом через фильтр перекачивают в сборник, откуда сироп подается на окончательную полимеризацию. Сироп, приготовленный растворением «крупки», по полимеризационной активности превосходит форполимер, отличается более низкой вязкостью.

Маловязкие сиропы (около 50 спз) используются для тонких листов оргстекла, более вязкие (до 200 спз) – для листов большей толщины. Температуру и продолжительность форполимеризации варьируют в зависимости от требуемой вязкости сиропа. Например, для получения

листов полиметилметакрилата толщиной 3 мм (прозрачных, желтого цвета) форполимеризацию проводят в следующих условиях:

Метилметакрилат	100 масс. ч.
Пероксид бензоила (инициатор)	0,1 масс. ч.
Дибutilфталат (пластификатор)	5 масс. ч.
Судановый желтый (краситель)	0,05 масс. ч.

Температура форполимеризации – 100 °С, а продолжительность – 3 мин.

При полимеризации акрилатов и метакрилатов чаще всего используют перекисные инициаторы органического и неорганического происхождения, например персульфат калия, пероксиды бензоила, лаурила и водорода. Неперекисные инициаторы, в частности азоизобутиронитрил (ДАК), употребляют для полимеризации в присутствии красителей, чувствительных к элементарному кислороду. При получении толстых листов органического стекла и крупных блоков используют окислительно-восстановительные иницирующие системы, позволяющие проводить полимеризацию метилметакрилата при более низких температурах (например, пероксид бензоила и третичные амины, в т. ч. и N,N-диметиланилин).

Сироп, полученный одним из вышеописанных способов, строго по весу (в зависимости от размера листов оргстекла) заливают в форму из силикатного стекла, предварительно подготовленную и тщательно высушенную. Форма может быть расположена вертикально или наклонно и постепенно по мере ее заполнения должна переводиться в горизонтальное положение, при этом одновременно из формы удаляется воздух. Сироп заливают с помощью воронки, изготовленной из тонколистовой нержавеющей стали. Формы роликовым транспортером подают вначале на заполнение на специальный пневматический стол, а затем на стеллажи, где укладывают горизонтально одна над другой в 10...20 этажей. Стеллажи вместе с формами закатывают в шкафы-полимеризаторы. Мощные вентиляторы обеспечивают надежную циркуляцию воздуха между этажами. Минимальная скорость циркулирующего воздуха 7 м/с. Воздух подогревается паром в калориферах, что позволяет обеспечивать заданную температуру для каждой толщины листа. Температура полимеризации постепенно повышается от 25 °С до 100 °С. Стеллажи с формами постепенно передвигают из одной камеры шкафа-полимеризатора в другую. В каждой камере температуру поддерживают автоматически. Например, по такому режиму:

Полимеризационная камера	I	II	III
Температура, °С	25...40	40...60	60...90

Общая продолжительность полимеризации зависит от толщины листа оргстекла и может колебаться от 20 до 100 ч.

После завершения полимеризации формы из силикатного стекла охлаждают водой или воздухом и разбирают. Готовые листы оргстекла оклеивают с обеих сторон липкой бумагой для защиты их поверхности от царапин, обрезают по формату и упаковывают.

Из листового оргстекла можно склеивать блоки толщиной до 100 мм. Блоки толщиной до 300 мм и более получают последовательной фотополимеризацией ММА, в котором растворен ПММА. Полимеризация метилметакрилата сопровождается усадкой 20,1...21,2 %. С целью обеспечения изотермического режима процесса в течение всей полимеризации по мере увеличения толщины листов соответственно понижают температуру и тем самым скорость полимеризации. Скорость можно понизить также, уменьшая концентрацию инициатора.

Блочной полимеризацией метилметакрилата получают не только листы и блоки, но также трубы и стержни, применяя форполимер с вязкостью порядка 2500 спз и иную конфигурацию форм.

7.2. Полимеризация в суспензии

Полимеризация акриловых мономеров в суспензии подчиняется тем же закономерностям, что и блочная полимеризация, и отличается лишь тем, что протекает в каплях мономера, суспензированного в воде.

При суспензионном методе чаще всего употребляют два типа инициаторов полимеризации:

перекисные – перекиси бензоила, ацетилбензоила, ацетила;

неперекисные – например, α, α' -азо-*бис*-изобутиронитрил.

Более активны перекисные инициаторы, азосоединения используют для производства цветных суспензионных полимеров.

Важную роль при суспензионной полимеризации играют поверхностно-активные вещества, применяемые в качестве стабилизаторов суспензии. Из органических водорастворимых веществ в качестве стабилизаторов суспензии используют крахмал, метилцеллюлозу, водорастворимые соли полиакриловой и полиметакриловой кислот, поливиниловый спирт, а из неорганических солей известно применение для этих целей сульфата бария, талька, карбоната магния, фосфата кальция, оксида алюминия, гидроксида магния, их смесей. Добавка к водному раствору сильно диссоциированных электролитов (хлорида или сульфата натрия) в небольших количествах вызывает повышение поверхностного напряжения, способствует повышению стабильности суспензии.

Бисерные акриловые полимеры, полученные суспензионным способом, применяют для переработки в изделия литьем под давлением или экструзией. Непременными условиями, предопределяющими возможность переработки акриловых полимеров методами литья под давлением или экструзией, являются удовлетворительная текучесть материала при температуре переработки, хорошие формоустойчивость и теплостойкость, позволяющие изделию выдерживать без деформаций кратковременное воздействие высоких температур.

Для получения бисерных полимеров, перерабатываемых прессованием, чаще всего употребляют метилметакрилат с добавкой этил- или бутилметакрилатов, а также акрилатов, стирола или винилацетата.

Полиметилметакрилат с молекулярной массой выше 40 000 уже непригоден для переработки литьем под давлением или экструзией. Снижение молекулярной массы ниже 20 000...30 000 отрицательно сказывается на физико-механических свойствах изделий. Правильному регулированию молекулярной массы способствует выбор оптимального режима полимеризации: оптимальная концентрация инициатора, температура, давление, добавление модификаторов (фенолов, меркаптанов, некоторых аминов и сульфонов).

Типовой технологический процесс производства ПММА в суспензии состоит из следующих стадий:

- 1) приготовление водной фазы;
- 2) приготовление мономерной фазы;
- 3) полимеризация;
- 4) выделение и промывка суспензионного ПММА;
- 5) сушка гранул;
- 6) окрашивание, грануляция и упаковка ПММА.

В реактор из нержавеющей стали или покрытый эмалью объемом 5...15 м³ загружают водную фазу и мономерную фазу. После тщательного перемешивания лопастной или турбинной мешалкой с частотой вращения 1,6...5 об/с поднимают температуру сначала до 70...75 °С, затем до 80...85 °С и далее до 120...135 °С. Через 3...5 ч полимеризация заканчивается. Суспензию охлаждают до 50 °С, отделяют на центрифуге от маточника. Гранулы промывают водой (или последовательно разбавленным раствором серной кислоты и водой) для удаления стабилизатора. Сушат гранулы в вакуум-сушилке при 80...100 °С до остаточной влажности не более 0,4 %. Аналогично получают сополимеры ММА, которые при молекулярной массе 90 000...120 000 хорошо перерабатываются в изделия.

Существует много вариантов суспензионных процессов получения акриловых полимеров, отличающихся рецептами и режимами проведения полимеризации. В таблице 7.1 приведен один из вариантов сополимеризации в суспензии акриловых мономеров.

Таблица 7.1

Рецептура суспензионной сополимеризации акрилатов

Компоненты	Масс.ч.
1. Водная фаза, в т. ч.:	
вода	240,0
полиметакрилат па (15%-й)	6,7
фосфорная кислота (86%-я)	0,2
хлорид натрия	0,6
2. Мономерная фаза, в т. ч.:	
метилметакрилат	85,0
бутилметакрилат	10,0
этилметакрилат	5,0
пероксид бензоила	0,32
стеарин	2,0
краситель	0,02

После смешения компонентов в реакторе из реакционной массы удаляют кислород с помощью продувки азотом, который подается по трубке к днищу реактора. Дисперсию при непрерывном перемешивании нагревают до 80 °С и выдерживают эту температуру около 60 мин. В пробах суспензии из реакционной массы по показателю преломления мономерного слоя определяют содержание полимера в мономере. При достижении конверсии до 50 % увеличивают число оборотов мешалки и быстро нагревают суспензию до 130 °С, повышая при этом давление до 3...3,5 ат. Как только температура и давление достигнут указанных параметров, начинают охлаждать полимеризатор. При температуре ниже 50 °С бисер отделяют от водной фазы на центрифуге или нутч-филт্রে с тканевой прокладкой. Гранулы сушат при 105 °С.

Согласно другой рецептуре в полимеризатор загружают:

1. Водную фазу, в т. ч.:

вода	200 в. ч.
карбонат магния	3,6 вес. ч. – для получения мелких гранул и 1,6 вес. ч. – для крупных гранул

2. Мономерную фазу, в т. ч.:

метилметакрилат	100 вес. ч.
пероксид бензоила	0,2 вес. ч. (для получения ПММА с высокой молекулярной массой) 0,4 вес. ч. – для низкомолекулярного ПММА

3. Цетиловый спирт 0,2 вес. ч.
(в качестве смазки)

Смесь нагревают до 80 °С, затем за счет тепла реакции температура поднимается до 120 °С при давлении 3,5 атм. Полимеризацию заканчивают через 1 ч. Смесь охлаждают, добавляют к ней 20%-ю серную кислоту для растворения твердого стабилизатора суспензии. Полимер отделяют от маточника и пять раз промывают водой до полного удаления серной кислоты. Выход гранул с размером < 1 мм составляет в среднем 97 %.

По третьему варианту в реактор загружают:

1. Водную фазу, в т. ч.:
- | | |
|------------------------------|-------------|
| вода | 100 в. ч. |
| однозамещенный фосфат натрия | 1,0 в. ч. |
| полиметакрилат натрия | 0,025 в. ч. |
2. Мономерную фазу, в т. ч.
- | | |
|---------------------|------------|
| метилметакрилат | 44 в. ч. |
| пероксид бензоила | 0,25 в. ч. |
| октадециловый спирт | 1,0 в. ч. |
| стирол | 5,0 в. ч. |

Смесь при перемешивании нагревают в течение 10 мин до 110 °С в реакторе высокого давления. Дальнейшее повышение температуры происходит за счет реакционного тепла. Температурный режим полимеризации поддерживают подачей охлаждающей воды в рубашку, не допуская повышения температуры выше 140 °С. Спустя 40 мин суспензию охлаждают до комнатной температуры и выделяют полимер, как в вышеприведенных примерах.

Процесс необходимо вести так, чтобы мономер взаимодействовал с пероксидом бензоила в температурном интервале 80...110 °С не дольше 10 мин, т. к. иначе увеличивается молекулярная масса полимеров и затрудняется их переработка.

7.3. Производство акриловых полимеров эмульсионным способом

Эмульсионные процессы относятся к числу менее распространенных способов получения акриловых полимеров и сополимеров. Метод эмульсионной (латексной полимеризации) эффективен в случае применения полимеров в виде латексов в качестве лакокрасочных материалов. После испарения воды полимер образует пленку, которая может быть от мягкой и эластичной до твердой в зависимости от состава сополимера.

Процесс производства акриловых эмульсий проводят так же, как и других виниловых мономеров (стирола, винилацетата, винилхлорида), периодическим или непрерывным методом. Периодический процесс включает стадии:

- 1) приготовление водной фазы;
- 2) приготовление мономерной фазы;
- 3) полимеризация мономера с получением латекса;
- 4) в случае необходимости полимер можно выделить в виде мелкодисперсного порошка, разрушая эмульсию с помощью электролитов.

В таблице 7.2 приведены типовые рецепты для проведения суспензионного и эмульсионного процессов.

В приведенных рецептах можно варьировать мономерный состав, а также другие компоненты в составе рецепта. Так, в качестве эмульгаторов могут быть натриевые или аммониевые соли олеиновой кислоты, диспропорционированной канифоли, додецилбензолсульфокислоты, лаурилсульфокислоты, дибутилнафталинсульфокислоты, сульфокислот фракции C₈₋₁₂ и др.

Таблица 7.2

Типовые рецепты для проведения суспензионного и эмульсионного процессов получения полиакрилатов

Компоненты, масс.ч.	В суспензии	В эмульсии
Мономер или смесь мономеров	100	100
Вода деионизованная	200–300	100–300
Стабилизатор	1–3	–
Эмульгатор	–	0,15–3,0
Инициатор, растворимый в мономере	0,2–0,5	–
Инициатор, растворимый в воде	–	0,1–1,0
Ускоритель	–	0,1–1,0
Пластификатор	0,3	–
Краситель	0–0,5	0–0,5
Регулятор молекулярной массы	0,01–0,2	0,01–0,2

В качестве инициаторов можно использовать персульфаты натрия, калия или аммония, перекись водорода при проведении процесса в интервале 40...90 °С, а если процесс проводят при 5...30 °С, то инициируют полимеризацию окислительно-восстановительными системами. Например, используют смесь персульфата аммония с гидросульфитом или тиосульфатом натрия.

В реактор загружают воду, содержащую эмульгатор, инициатор, регулятор pH среды. Процесс проводят в нейтральной или слабокислой среде. Затем загружают освобожденный от ингибитора мономер (или

смесь мономеров) с растворенным регулятором молекулярной массы (например, додецилмеркаптаном, тиогликолевой кислотой, хлорированными алифатическими углеводородами). Содержимое реактора при перемешивании нагревают до температуры реакции. Через 2...4 ч процесс завершается образованием латекса с размером частиц 0,1...0,5 мкм. Скорость полимеризации падает, а индукционный период возрастает по мере повышения интенсивности перемешивания.

При выборе производительности по каждому из рассмотренных выше акриловых полимеров возникает необходимость расчета загрузки компонентов на каждую операцию и на всю производительность. Необходимо также рассчитывать количество необходимых реакторов, расход теплоносителей для поддержания заданных температурных режимов. Подобные технологические расчеты и могут выполняться на практических занятиях.

7.4. Примеры и задачи к главе 7

Пример 7.1

Рассчитать массовый расход на одну операцию в реактор суспензионной полимеризации метилметакрилата (ММА) и других компонентов, если известно, что объем реактора 20 м^3 , обязательно интенсивное перемешивание (1,6...5 об/с). Соотношение мономер:вода = 1:3. Стабилизатор суспензии должен составлять 3 %, инициатор, растворимый в мономере, – 0,5 %, пластификатор – 15 % от массы мономера. Плотность ММА – 945 кг/м^3 . Принимаем скорость вращения мешалки 5 об/с, а коэффициент заполнения реактора $\phi = 0,6$.

Решение

1. Определяем рабочий объем реактора:

$$V_{\text{раб}} = V_{\text{ед}} \cdot \phi = 20 \cdot 0,6 = 12 \text{ м}^3.$$

2. Определяем объемный расход мономера в аппарате, исходя из соотношения мономера к воде:

$$V_{\text{м}} = \frac{V_{\text{раб}}}{4} = \frac{12}{4} = 3 \text{ м}^3.$$

3. Определяем массовый расход мономера:

$$G_{\text{м}} = \rho \cdot V_{\text{м}} = 945 \cdot 3 = 2835 \text{ кг/опер.}$$

4. Определяем объемный расход воды:

$$V_{\text{в}} = V_{\text{м}} \cdot 3 = 3 \cdot 3 = 9 \text{ м}^3.$$

5. Определяем массовый расход воды:

$$G_{\text{в}} = \rho \cdot V_{\text{в}} = 1000 \cdot 9 = 9000 \text{ кг/опер.}$$

6. Определяем массовый расход инициатора:

$$G_{ин} = \frac{G_m \cdot In}{100} = \frac{2835 \cdot 0,5}{100} = 14,18 \text{ кг/опер.}$$

7. Определяем массовый расход пластификатора:

$$G_{пл} = \frac{G_m \cdot Pl}{100} = \frac{2835 \cdot 15}{100} = 425,25 \text{ кг/опер.}$$

8. Определяем массовый расход стабилизатора:

$$G_{ст} = \frac{G_m \cdot St}{100} = \frac{2835 \cdot 3}{100} = 85,05 \text{ кг/опер.}$$

Пример 7.2

Определить загрузку сырья на одну операцию форполимеризации метилметакрилата в массе в реактор $V_{ед} = 1 \text{ м}^3$. Пероксид бензоила составляет 0,1 % от массы мономера, и его плотность равна 1155 кг/м^3 . Определить количество аппаратов для приготовления 500 т/год сиропа. Плотность мономера – 945 кг/м^3 . Установка работает 330 дней в год. Коэффициент заполнения форполимеризатора – 0,8, длительность цикла – 4 ч.

Операция форполимеризации состоит из следующих технологических стадий:

- 1) загрузка сырья – 15 мин;
- 2) нагревание до $70...80 \text{ }^\circ\text{C}$ – 30 мин;
- 3) форполимеризация до конверсии 10 % – 2 ч;
- 4) охлаждение сиропа до $25...30 \text{ }^\circ\text{C}$ – 40 мин;
- 5) слив сиропа в сборник – 20 мин;
- 6) осмотр и чистка аппарата – 30 мин.

Решение

1. Определяем эффективное время работы реактора в год:

$$\tau_{эф} = 24 \cdot D = 24 \cdot 330 = 7920 \text{ ч.}$$

2. Определяем число циклов в год:

$$n = \frac{\tau_{эф}}{\tau_{ц}} = \frac{7920}{4} = 1980 \text{ циклов.}$$

3. Определяем массовый расход сиропа с одного цикла:

$$G_c = \frac{N \cdot 1000}{n} = \frac{500 \cdot 1000}{1980} = 252,53 \text{ кг/опер.}$$

4. Определяем рабочий объем реактора:

$$V_{раб} = V_{ед} \cdot \phi = 1 \cdot 0,8 = 0,8 \text{ м}^3.$$

5. Определяем массовый расход метилметакрилата на установку:

$$G_m = G_c \cdot (100 - I_n) = 252,53 \cdot (100 - 0,1) = 252,28 \text{ кг/опер.}$$

6. Определяем массовый расход инициатора:

$$G_{ин} = G_c - G_m = 252,53 - 252,28 = 0,25 \text{ кг/опер.}$$

7. Определяем объемный расход мономера:

$$V_m = \frac{G_m}{\rho} = \frac{252,28}{945} = 0,267 \text{ м}^3.$$

8. Определяем объемный расход пероксида бензоила:

$$V_{ин} = \frac{G_{ин}}{\rho} = \frac{0,25}{1155} = 0,0002 \text{ м}^3 - \text{ничтожно мал, и его можно не учиты-}$$

вать.

9. Определяем необходимое число аппаратов:

$$n = \frac{V_m}{V_{раб}} = \frac{0,267}{0,8} = 0,33.$$

Справляется один реактор, и его коэффициент заполнения очень мал. Можно использовать реактор меньшего объема, например с $V_{ед} = 0,5 \text{ м}^3$ и с $V_{раб} = 0,5 \cdot 0,8 = 0,4 \text{ м}^3$.

Задача 7.1

Рассчитать количество форм для окончательной полимеризации сиропа, полученного на стадии форполимеризации, для получения орг-стекла с размером листов $800 \times 500 \times 3 \text{ мм}$.

Усадку полимера принять равной 20 %, а плотность сиропа рассчитать, зная, что сироп содержит 15 % полиметилметакрилата, плотность которого равна 1185 кг/м^3 , остальное – метилметакрилат с плотностью 945 кг/м^3 . Принять потери полимера при обрезке листов по формату равными 0,01 %.

Задача 7.2

Рассчитайте массы метилметакрилата, пластификатора (дибутилфталата) и инициатора для получения 250 блоков полиметилметакрилата, если в стеклянные формы размером $1200 \times 1800 \times 5 \text{ мм}$ заливается метакрилат, содержащий 0,5 % инициатора и 4 % пластификатора (от массы мономера). Плотность метилметакрилата 924 кг/м^3 .

Глава 8. Расчеты рецептур в производстве алкидных смол

8.1. Химическая природа алкидов

Промышленное производство алкидных смол (алкидов) началось с середины 30-х годов и во многих странах составляет более половины выпуска всех видов поликонденсационных смол. Такая распространенность алкидов объясняется широкими возможностями варьировать их пленкообразующие свойства.

Алкиды представляют собой сравнительно высоковязкие продукты поликонденсации многоосновных кислот, многоатомных спиртов и жирных кислот растительных масел. Промышленное применение нашли только продукты, которые экономичны и обладают оптимальными пленкообразующими свойствами. Бесспорными лидерами являются продукты поликонденсации пентаэритрита или глицерина с фталевым ангидридом, модифицированные растительными маслами или жирными кислотами растительных масел. При использовании жирных кислот можно точно контролировать соотношения реагентов, структур и свойства алкидов.

В зависимости от содержания (вес. %) масла в готовой смоле различают жирные, средние и тощие алкиды. Под жирностью алкида понимают содержание масла в загрузочной рецептуре смолы, что немного меньше жирности, рассчитанной на массу готового алкида.

Рецептуры алкидов предусматривают избыток многоатомного спирта. Избыток многоосновной кислоты противопоказан, т. к. «кислые» алкиды плохо сочетаются с пигментами, например с оксидом цинка. Избыток гидроксильных групп R выражается следующим соотношением:

$$R = \frac{e_1}{e_2},$$

где e_1 – общее количество гидроксильных эквивалентов, e_2 – общее количество карбоксильных эквивалентов.

Избыток гидроксильных групп (%) составляет $100 \cdot (R - 1)$.

Опытным путем установлено влияние порядка загрузки компонентов на строение и свойства образующихся смол. Например, при изготовлении алкидов на маслах синтез проводят в две стадии, первой из которых является получение моноглицеридов жирных кислот путем алкоголиза масел многоатомными спиртами. При изготовлении алкидов на жирных кислотах на первой стадии в реакционную смесь вводят от 40 до 90 % требуемого количества жирных кислот.

8.2. Расчет рецептур алкидов по средней функциональности реакционной смеси

Введем следующие обозначения:

A_n — молекулы, содержащие карбоксильные группы с функциональностью n ;

B_n — молекулы, содержащие гидроксильные группы с функциональностью n ;

m_0 — число молекул в загрузочной рецептуре;

e_0 — число эквивалентов в загрузочной рецептуре;

$F_{\text{ср}}$ — исходная средняя функциональность системы, равная соотношению $\frac{e_0}{m_0}$;

P — степень завершенности реакции (процент прореагировавших функциональных групп);

m_p — число молекул реакционной смеси в момент завершения реакции на P %;

X — степень полимеризации в момент завершения реакции на P %, равная отношению $\frac{m_0}{m_p}$;

k — число функциональных групп, вступающих в реакцию в каждой молекуле.

При степени завершенности реакции полиэтерификации, равной P , число прореагировавших молекул составляет $m_0 - m_p$. Количество прореагировавших функциональных групп (n) к этому моменту составит:

$$n = k \cdot (m_0 - m_p).$$

Степень завершенности реакции полиэтерификации в долях может быть выражена следующим образом:

$$P = \frac{k \cdot (m_0 - m_p)}{m_0 \cdot F_{\text{ср}}} = \frac{k}{F_{\text{ср}}} - \frac{k \cdot m_p}{m_0 \cdot F_{\text{ср}}}.$$

Поскольку $\frac{m_0}{m_p} = x$, тогда

$$P = \frac{k}{F_{\text{ср}}} - \frac{k}{x \cdot F_{\text{ср}}}. \quad (8.1)$$

По мере протекания реакции x возрастает от 1 до ∞ (происходит превращение мономера в димер, тример, тетрамер и далее вплоть до наступления желатинизации). В момент желатинизации второй член

уравнения (8.1) становится равным 0, и степень завершенности реакции в этот момент времени будет равна:

$$P_{\text{ж}} = \frac{k}{F_{\text{ср}}} = \frac{k \cdot m_0}{e_0}.$$

Если k принять равным 2, тогда степень завершенности процесса этерификации составит:

$$P_{\text{ж}} = \frac{2}{F_{\text{ср}}} = \frac{2 \cdot m_0}{e_0}.$$

Если исходные молекулы А и В бифункциональны и находятся в эквимолярном соотношении, то завершенность реакции равна 100 %. Этот момент характеризуют образованием крупных линейных молекул, которые, переплетаясь, образуют гелеобразную структуру.

Если одна из групп (А или В) находится в избытке, то функциональность избыточной группы снижается пропорционально ее избытку.

Поскольку установлено стехиометрическое соотношение гидроксильных эквивалентов и фактически присутствующих кислотных эквивалентов и поскольку алкиды всегда синтезируют при избытке гидроксильных групп, то

$$e_0 = 2 \cdot e_{\text{д}},$$

где $e_{\text{д}}$ – сумма эквивалентов всех кислотных компонентов.

Тогда

$$F_{\text{ср}} = \frac{2 \cdot e_{\text{д}}}{m_0}, \quad P_{\text{ж}} = \frac{k \cdot m_0}{e_0} = \frac{k \cdot m_0}{2 \cdot e_{\text{д}}} \quad \text{или при } k = 2 \quad P_{\text{ж}} = \frac{2 \cdot m_0}{2 \cdot e_{\text{д}}} = \frac{m_0}{e_{\text{д}}}.$$

Расчет рецептов новых алкидов

Рассмотрим возможность теоретического расчета новых рецептов алкидов. В таблице 8.1 приведена в общем виде рецептура алкида при условии избытка гидроксильных групп.

Таблица 8.1

Рецептура алкида при условии избытка гидроксильных групп

Компоненты	$e_{\text{д}}$	$e_{\text{г}}$	F	m_0
Одноосновные кислоты	A_1	–	1	A_1
Двухосновные кислоты	A_2	–	2	$A_2/2$
Многоатомный спирт	–	B_x	x	B_x/x
Итого	$A_1 + A_2$	B_x		$A_1 + (A_2/2) + (B_x/x)$

$$P_{\text{ж}} = \frac{k \cdot m_0}{2 \cdot e_{\text{д}}} = \frac{k \cdot \left(A_1 + \frac{A_2}{2} + \frac{B_x}{x} \right)}{2 \cdot (A_1 + A_2)}.$$

Поскольку $A_1 + A_2 + B_x = 1$ и $R = \frac{B_x}{A_1 + A_2}$,

$$\text{то } A_1 = \frac{\frac{4 \cdot P}{k} - \frac{2 \cdot P}{x} - 1}{1 + R}; \quad A_2 = \frac{-\frac{4 \cdot P}{k} + \frac{2 \cdot P}{x} + 2}{1 + R}; \quad B_x = \frac{R}{1 + R}.$$

Следовательно, для расчета рецептуры алкида необходимо определить величины P , R , k и x . Величину k в первом приближении можно принять равной 2 с корректировкой по результатам последующих синтезов. Степень завершенности реакции P при нормальных условиях должна быть равной 1,00 или 100 %. R для первого пробного синтеза можно принять равным 1,0...1,3. В таблице 8.2 представлены возможные загрузочные рецептуры алкидов для синтеза смолы на основе соевого масла, фталевого ангидрида и глицерина при $P = 1,0$, $k = 2,0$ и $x = 3,0$.

Таблица 8.2

Рецептура загрузки компонентов

Компоненты	Загрузка, % масс.			
	$R = 1,0$	$R = 1,1$	$R = 1,2$	$R = 1,3$
Соевое масло	58,2	49,5	39,8	28,1
Фталевый ангидрид	29,6	34,3	39,7	46,1
Глицерин	12,2	16,2	20,5	25,8

8.3. Примеры и задачи к главе 8

Пример 8.1

Рассчитать загрузку глицерина для получения 100 в.ч. четырех наиболее распространенных типов готовых алкидов при известном содержании соевого масла и фталевого ангидрида.

Решение

Материальный баланс сырья в пересчете на сухой алкид (в вес.ч.) составит:

$$g = g_{\text{м}} + g_{\text{фа}} + g_{\text{г}} - \frac{9}{74} \cdot g_{\text{фа}},$$

где $g_{\text{м}}$ – количество загруженного масла; $g_{\text{фа}}$ – количество загруженного фталевого ангидрида; $g_{\text{г}}$ – количество загруженного глицерина; $\frac{9}{74} \cdot g_{\text{фа}}$ – количество воды, выделившейся в результате реакции.

Исходя из материального баланса количество загружаемого глицерина составит:

$$g_r = g - g_m - g_{фа} \cdot \left(1 - \frac{9}{74}\right) = g - g_m - 0,88 \cdot g_{фа}.$$

Результаты расчета загрузочных рецептов алкидов приведены в таблице 8.3.

Таблица 8.3

Рецептура загрузки алкидов

№ рецепта алкида	g_m	$g_{фа}$	g_r	Итого
1	64	24	14,9	102,9
2	54	31	18,7	103,7
3	50	35	19,2	104,2
4	40	40	24,8	104,8

Пример 8.2

Рассчитать загрузочную рецептуру алкида на основе жирных кислот соевого масла при известных величинах жирности ($g_{жксм}$) и избытка гидроксильных эквивалентов (R).

Решение

Общее количество гидроксильных эквивалентов определяется по формуле

$$e_r = \frac{g_r}{E_r},$$

где g_r – количество загруженного глицерина, вес.ч.; E_r – эквивалентный вес глицерина.

Общее количество кислотных эквивалентов e_k представляет собой сумму кислотных эквивалентов жирных кислот соевого масла (e'_k) и фталевого ангидрида (e''_k) и определяется по уравнению

$$e_k = e'_k + e''_k = \frac{g_{жксм}}{E_{жксм}} + \frac{100 - g_{жксм} - g_r}{E_{фа}},$$

где $g_{жксм}$ – количество загруженных жирных кислот соевого масла, вес.ч.; $E_{жксм}$ – эквивалентный вес жирных кислот соевого масла, равный 280; $E_{фа}$ – эквивалентный вес фталевого ангидрида, равный 74,1.

Величина R может быть представлена в следующем виде:

$$R = \frac{g_r}{E_r} \left/ \left(\frac{g_{жксм}}{E_{жксм}} + \frac{100 - g_{жксм} - g_r}{E_{фа}} \right) \right. = \frac{g_r}{30,7} \left/ \left(\frac{g_{жксм}}{280} + \frac{100 - g_{жксм} - g_r}{74} \right) \right.$$

Решаем это уравнение относительно g_r и находим требуемое количество глицерина (вес. ч.):

$$g_r = \frac{100 - 0,735 \cdot g_{\text{жксм}}}{1 + \frac{2,4}{R}}.$$

Зная количество загружаемого глицерина, можно рассчитать требуемое количество фталевого ангидрида $g_{\text{фа}}$ по уравнению

$$g_{\text{фа}} = 100 - g_{\text{жксм}} + g_r.$$

Например, для рецепта 5 имеем:

$$g_r = \frac{100 - 0,735 \cdot 62}{1 + \frac{2,4}{1}} = \frac{100 - 45,57}{1 + 2,4} = \frac{54,43}{3,4} = 16;$$

$$g_{\text{фа}} = 100 - 62 - 16 = 22.$$

Аналогично рассчитываем g_r и $g_{\text{фа}}$ по рецептам 6, 7 и 8. Результаты расчетов рецептур алкидов (вес. ч.) при заданных R и $g_{\text{жксм}}$ приведены в таблице 8.4.

Таблица 8.4

Рецептура загрузки алкидов

Номер рецепта алкида	R	$g_{\text{жксм}}$	g_r	$g_{\text{фа}}$
5	1,0	62	16	22
6	1,0	56	18,4	25,6
7	1,2	46	22	32
8	1,3	31	27	42

Пример 8.3

Рассчитать загрузочные рецептуры алкидов 5, 6, 7 и 8, приведенные в таблице 8.4, если жирные кислоты соевого масла необходимо заменить на соевое масло.

Решение

1. Определяем эквивалентные соотношения компонентов для алкидов 5, 6, 7 и 8 по формуле

$$e_r = \frac{g_r}{E_r},$$

где эквивалентный вес глицерина равен 30,7, и сводим результаты в таблицу 8.5.

Таблица 8.5

Результаты расчета эквивалентов

Номер рецепта алкидов	Количество эквивалентов (e)		
	$e_{\text{жксм}}$	$e_{\text{фа}}$	e_r
5	0,222	0,297	0,520
6	0,200	0,346	0,600

Продолжение табл. 8.5

Номер рецепта алкидов	Количество эквивалентов (e)		
	$e_{\text{ЖКСМ}}$	$e_{\text{фа}}$	$e_{\text{г}}$
7	0,164	0,432	0,716
8	0,111	0,568	0,879

2. На каждый эквивалент загружаемого соевого масла приходится по одному эквиваленту жирных кислот соевого масла и глицерина. Следовательно, количество вводимого свободного глицерина должно быть уменьшено на количество глицерина, находящегося в связанном состоянии в соевом масле. Например, для рецепта 5а найдем:

$$e'_{\text{г}} = e_{\text{г}} - e_{\text{ЖКСМ}} = 0,520 - 0,222 = 0,298.$$

Для других рецептов (6а, 7а, 8а) находим $e'_{\text{г}}$ аналогично и вводим в таблицу 8.6.

Таблица 8.6

Результаты расчета эквивалентов

Номер рецепта алкидов	Количество эквивалентов (e)		
	$e_{\text{ЖКСМ}}$	$e_{\text{фа}}$	$e_{\text{г}}$
5а	0,222	0,297	0,298
6а	0,200	0,346	0,400
7а	0,164	0,432	0,552
8а	0,111	0,568	0,768

3. По найденным соотношениям эквивалентов рассчитываем загрузочные рецептуры алкидов на соевом масле, используя уравнения

$$g_{\text{г}} = e_{\text{г}} \cdot E_{\text{г}};$$

$$g_{\text{фа}} = e_{\text{фа}} \cdot E_{\text{фа}};$$

$$g_{\text{см}} = e_{\text{см}} \cdot E_{\text{см}}.$$

Полученные результаты вносим в таблицу 8.7.

Таблица 8.7

Рецептура загрузки алкидов

Номер рецепта алкидов	Загрузочные рецептуры					
	Соевое масло		Фталевый ангидрид		Глицерин	
	вес. ч.	вес. %	вес. ч.	вес. %	вес. ч.	вес. %
5а	65,0	67,7	22,0	22,9	9,0	9,4
6а	58,6	60,7	25,6	26,5	12,3	12,7
7а	48,0	49,5	32,0	33,1	16,9	17,4
8а	32,3	33,0	42,0	42,9	23,6	24,1

Пример 8.4

Рассчитать количество выделяющейся в результате полиэтерификации воды при синтезе алкидов по рецептам 5, 6, 7, 8, 5а, 6а, 7а, 8а.

Решение

При синтезе алкидов на основе жирных кислот соевого масла вода выделяется в результате этерификации как жирных кислот (18 вес. ч. воды на каждый эквивалент жирных кислот), так и фталевого ангидрида (9 вес.ч. на каждый эквивалент фталевого ангидрида), в то время как при синтезе алкидов на основе соевого масла вода выделяется только в результате этерификации фталевого ангидрида. Поэтому, зная количество загруженного фталевого ангидрида, можно определить количество выделившейся воды. Результаты расчетов приведены в таблице 8.8.

Таблица 8.8

Рецептура загрузки алкидов

Номер рецепта алкидов	Загрузочные рецептуры				
	Жирные кислоты соевого масла		Фталевый ангидрид		Общее количество выделившейся воды
	e	H ₂ O, вес. ч.	e	H ₂ O, вес. ч	Вес. ч
5	0,222	4,00	0,297	2,67	6,67
6	0,200	3,60	0,346	3,12	6,72
7	0,164	2,96	0,432	3,89	6,85
8	0,111	2,00	0,568	5,11	7,11
5a	—	—	0,310	2,79	2,79
6a	—	—	0,359	3,24	3,24
7a	—	—	0,448	4,03	4,03
8a	—	—	0,579	5,21	5,21

Пример 8.5

Проверить возможность получения тощего алкида на дегидратированном касторовом масле, рецептура которого приведена в таблице 8.9.

Таблица 8.9

Рецептура получения тощего алкида на дегидратированном касторовом масле

Компоненты	g, вес. ч.	E	e_0	m_0	F
Жирные кислоты дегидратированного касторового масла	280	280	1,0	1,0	1
Фталевый ангидрид	323	74	4,36	2,18	2
Глицерин	207	30,7	6,75	2,25	3
Итого	810	—	12,11	5,43	$F_{\text{ср}}=2,23$

Решение

Рецептура учитывает избыток гидроксильных эквивалентов:

$$R = \frac{e_0^{\text{гл}}}{e_0^{\text{фа}} + e_0^{\text{жк}}} = \frac{6,75}{1,0 + 4,36} = 1,26.$$

Поэтому истинная функциональность $F_{\text{ист}}$ гидроксилсодержащего реагента будет меньше заданной в 1,26 раза:

$$F_{\text{ист}} = \frac{F^{\text{тл}}}{R} = \frac{3}{1,26} = 2,38.$$

Средняя функциональность смеси также уменьшится (см. табл. 8.10).

Таблица 8.10

Средняя функциональность компонентов реакционной смеси

Компоненты	e_0	m_0	F
Жирные кислоты дегидратированного касторового масла	1,0	1,0	1
Фталевый ангидрид	4,36	2,18	2
Глицерин	5,36	2,25	2,38
Итого	10,72	5,43	$F_{\text{ср}}=1,98$

Степень завершенности составляет:

$$P_{\text{ж}} = \frac{2}{1,98} = 1,01.$$

Это значит, что реакция должна пройти полностью. Однако при синтезе алкида в среде растворителя желатинизация наступала при кислотном числе, равном 12, из-за побочной реакции полимеризации жирных кислот.

Пример 8.6

На основе данных, полученных в примере 8.5, рассчитать рецептуру алкида, исключаящую преждевременную желатинизацию.

Решение

Кислотное число (количество КОН (мг), которое пошло на титрование 1 г вещества) загрузочной рецептуры алкида, приведенной в примере 8.5, равно:

$$\text{КЧ} = 56100 \cdot \frac{e_{\text{ж}}}{g} = 56100 \cdot \frac{1,0 + 4,36}{810} = 371.$$

Практически достигнутая степень завершенности реакции в примере 7.5 составила:

$$P_{\text{факт}} = \frac{\text{КЧ} - \text{КЧ}^*}{\text{КЧ}} = \frac{371 - 12}{371} = 0,967.$$

Расхождение между расчетной (1,01) и фактически достигнутой полнотой завершенности реакции обуславливает необходимость корректировки коэффициента k :

$$k_{\text{факт}} = P_{\text{факт}} \cdot F_{\text{ср}} = 0,967 \cdot 1,98 = 1,91.$$

Для синтеза нежелатинизирующего алкида на жирных кислотах дегидратированного касторового масла в примере 8.5 попробуем произвольно увеличить содержание глицерина с 2,25 моль до 2,38 моль (см. табл. 8.11). Это приведет к увеличению избытка гидроксильных групп, снижению истинной функциональности системы и даст возможность несколько увеличить продолжительность синтеза до наступления желатинизации.

Таблица 8.11
Средняя функциональность компонентов реакционной смеси

Компоненты	e_0	m_0	F
Жирные кислоты дегидратированного касторового масла	1,0	1,0	1
Фталевый ангидрид	4,36	2,18	2
Глицерин	7,14	2,38	3
Итого	12,50	5,56	$F_{\text{ср}}=2,25$

В этом случае избыток гидроксильных эквивалентов составит:

$$R = \frac{e_0^{\text{гл}}}{e_0^{\text{фа}} + e_0^{\text{жк}}} = \frac{7,14}{1 + 4,36} = 1,33.$$

Следовательно, истинная функциональность глицерина составит:

$$F_{\text{ист}} = \frac{F^{\text{гл}}}{R} = \frac{3}{1,33} = 2,25.$$

Количество эквивалентов глицерина равно:

$$e_{0_{\text{г}}} = m_{0_{\text{г}}} \cdot F_{\text{ист.г}} = 2,38 \cdot 2,25 = 5,36.$$

Результаты заносим в таблицу 8.12.

Таблица 8.12
Средняя функциональность компонентов реакционной смеси

Компоненты	e_0	m_0	F
Жирные кислоты дегидратированного касторового масла	1,0	1,0	1
Фталевый ангидрид	4,36	2,18	2
Глицерин	5,36	2,38	2,25
Итого	10,72	5,56	$F_{\text{ср}}=1,93$

На основании данных таблицы 8.12 средняя функциональность системы составит:

$$F_{\text{ср}} = \frac{e_0}{m_0} = \frac{10,72}{5,56} = 1,93.$$

Тогда полнота реакции в момент желатинизации (при $k_{\text{факт}} = 1,91$) будет составлять:

$$P_{\text{ж}} = \frac{1,91}{1,98} = 0,99.$$

Такое значение $P_{\text{ж}}$ следовало бы считать максимальным, т. к. оно близко к 100 %. Однако экспериментально было установлено, что синтез такого алкида при 230 °С может быть проведен без желатинизации до КЧ = 8, что соответствует $P_{\text{ж}} = 97,7 \%$.

Вязкость 50%-го раствора полученного алкида в ксилоле была в пределах 750...1000 с (вязкость алкидов определялась по ГОСТ 8420-57 с использованием заводского вискозиметра с диаметром капилляра 4 мм (ВЗ-4)).

Возможен сокращенный метод расчета полноты реакции полиэтерификации, основанный на нижеследующих предпосылках. Исходя из данных, полученных при решении примеров 8.5 и 8.6, можно показать, что определение средней функциональности системы сводится к приравниванию количества гидроксильных эквивалентов, находящихся в избытке, к количеству кислотных эквивалентов. В примерах 8.5 и 8.6 число вступающих в реакцию эквивалентов глицерина, а также фактическое количество кислотных эквивалентов равно 5,36. Причем число эквивалентов глицерина, вступающих в реакцию, остается равным 5,36 даже при увеличении содержания глицерина (см. пример 8.6).

Пример 8.7

Скорректировать рецептуру алкида примера 8.6 в соответствии с данными синтеза в лабораторных условиях.

Решение

Фактическая завершенность реакции составила:

$$P_{\text{факт}} = \frac{346 - 22}{346} = 0,936 \text{ или } 93,6 \%,$$

где 346 – кислотное число, рассчитанное по формуле

$$\text{КЧ} = 56100 \cdot \frac{e_{\text{к}}}{g} = 56100 \cdot \frac{13,05}{2110,4},$$

где $g = \sum m_i \cdot M_i$ (см. табл. 8.12).

$$\text{Так как } P_{\text{ж}} = \frac{k \cdot m_0}{2 \cdot e_{\text{д}}}, \text{ то } k_{\text{факт}} = \frac{P_{\text{факт}} \cdot 2 \cdot e_{\text{д}}}{m_0} = \frac{0,936 \cdot 2 \cdot 13,05}{13,28} = 1,84.$$

Изменим произвольно содержание компонентов в рецепте алкида из примера 8.6. Из найденных величин m_0 и $e_{\text{д}}$ (см. табл. 8.12) и с учетом найденного значения $k_{\text{факт}}$ определим $P_{\text{ж}}$:

$$P_{\text{ж}} = \frac{k \cdot m_0}{2 \cdot e_{\text{д}}} = \frac{1,84 \cdot 13,96}{2 \cdot 13,24} = 0,97, \text{ или } 97 \%.$$

Из расчета следует, что синтез такого алкида вряд ли может быть проведен без желатинизации. Однако при окончании процесса, когда КЧ было 15, а степень завершенности 96 %, желатинизации не наблюдалось. Вязкость 50%-го раствора в ксилоле для получения алкида составляла примерно 200 с (по ВЗ-4). Дальнейшая корректировка рецептуры предложенного алкида может быть проведена, если принять величину $k_{\text{факт}}$ больше 1,84, но меньше 2, например 1,90.

Задача 8.1

Рассчитать возможность желатинизации алкида, рецептура которого и необходимые данные приведены в таблице 8.13.

Таблица 8.13

Рецептура загрузки компонентов					
Компоненты	e_d	e_r	e_o	m_o	F
Жирные кислоты соевого масла	1,00	—	1	1,00	1
Фталевый ангидрид	2,00	—	2,00	1,00	2
Глицерин	—	2,85	2,85	0,95	3
Эфир эпоксидной смолы	—	0,75	0,75	0,25	3
Итого	3,00	3,60	6,60	3,20	—

Эфир эпоксидной смолы, полученной при взаимодействии 59 вес. % смолы Эпон 1001 с молекулярной массой 875 и функциональностью 6,0 с 41 % масс. лауриновой кислоты.

Задача 8.2

Рассчитать полноту реакции для тощего алкида по рецепту в таблице 8.14.

Таблица 8.14

Рецептура загрузки компонентов					
Компоненты	e_d	e_r	e_o	m_o	F
Жирные кислоты соевого масла	2,00	—	2,00	2,00	1
Фталевый ангидрид	10,00	—	10,00	5,00	2
Глицерин	—	11,40	11,40	3,80	3
Эфир эпоксидной смолы	—	3,0	3,00	1,00	3
Итого	12,00	14,40	26,40	11,80	—

Задача 8.3

Рассчитать рецептуру алкида на основе соевого масла, изофталевой кислоты и глицерина при условии, что избыток гидроксильных групп составляет 18 %.

Задача 8.4

Определить полноту реакции в момент желатинизации для алкида, полученного при мольном соотношении компонентов, приведенном в таблице 8.15.

Таблица 8.15
Средняя функциональность компонентов реакционной смеси

Компоненты	e_d	e_r	e_0	m_0	F
Жирные кислоты соевого масла	2,73	—	2,73	2,73	1
Изофталевая кислота	9,32	—	9,32	4,66	2
Бензойная кислота	1,00	—	1,00	1,00	1
Глицерин	—	14,67	14,67	4,89	3
Итого	13,05	14,67	27,72	13,28	—

Задача 8.5

Определить полноту реакции в момент желатинизации для лака, рецепт которого приведен в таблице 8.16.

Таблица 8.16
Рецептура загрузки компонентов

Компоненты	g , вес.ч.	E	e_0	e_d	e_r	m_0	F
Соевое масло	66,5	293	0,228	0,228	—	0,228	1
Фталевый ангидрид	24	74	0,324	0,324	—	0,162	2
Пентаэритрит	12,9	34	0,380		0,380	0,095	4
Глицерин	—	30,7	—		0,228	0,076	3
Итого	103,4	—		0,552	0,608	0,561	—

Глава 9. Фенолоальдегидные смолы и другие полимеры

Фенолоальдегидные смолы были первыми синтетическими полимерами, нашедшими практическое применение. Особенностью этих смол является также то, что одновременно с появлением технологии производства этих смол Бэкелендом были показаны возможности для модификации их свойств за счет введения наполнителей. Бэкелендом предложена также технология получения на основе фенолоальдегидных смол полимерных композиционных материалов и технология переработки таких материалов в изделия. Таким образом, уже в 1907–1910 гг. был известен технологический маршрут от сырья до потребительских изделий. Многие современные синтетические полимеры (и термопластичные, и термореактивные) только в последние годы стали объектами наполнения.

Достоинством фенолоальдегидных смол и полимерных материалов явилось удачное сочетание экономических факторов и свойств: доступность сырья, сравнительная простота технологии производства смол, хорошая их совместимость с разного рода наполнителями и добавками, легкость переработки материалов в изделия, высокая прочность материалов и изделий, высокие тепло- и термостойкость, водостойкость, химическая стойкость, а также высокая адгезия. Все это позволяет получать на основе фенолоальдегидных смол широкий ассортимент полимерных материалов, потребляемых в самых различных областях техники, а также позволяет модифицировать свойства смол и материалов всеми известными способами. Неудивительно, что фенолоальдегидные смолы относятся к самым многотоннажным поликонденсационным полимерам. Объем их производства постоянно возрастает, хотя следует признать, что доля фенопластов в общем объеме выпускаемых полимерных материалов постепенно снижается.

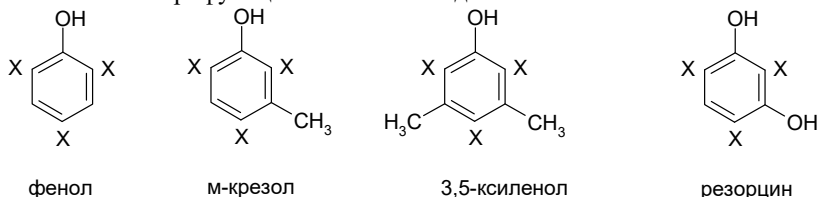
9.1. Особенности взаимодействия фенолов с альдегидами. Строение и отверждение фенолоальдегидных смол

В основе процесса образования фенолоальдегидных смол (ФАС) лежит реакция поликонденсации фенолов с альдегидами. На образование смол, их строение и свойства влияют следующие факторы:

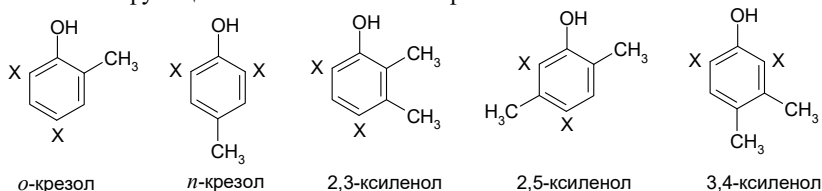
- 1) химическое строение исходных продуктов;
- 2) мольное соотношение фенола и альдегида;
- 3) кислотность реакционной среды.

В зависимости от условий образуются продукты поликонденсации двух типов – либо термопластичные ФАС линейного строения, которые называются новолакми, либо термореактивные ФАС разветвленного строения, названные резолми.

Гидроксильная группа в бензольном ядре фенолов, являясь ориентантом первого рода, способствует большей подвижности атомов водорода, находящихся в *о*- и *п*-положениях к гидроксильной группе. Поэтому, благодаря наличию трех подвижных атомов водорода, ряд фенолов являются трифункциональными соединениями:

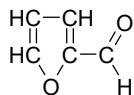


К бифункциональным относятся фенолы:



2,6- и 2,4-ксиленолы – монофункциональны.

При поликонденсации формальдегида $\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ и фурфуrolа



с трифункциональными фенолами могут образовываться как термопластичные, так и термореактивные олигомеры. Бифункциональные фенолы образуют только термопластичные олигомеры.

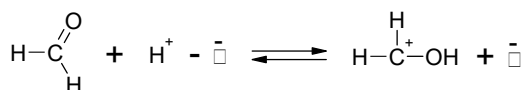
Из альдегидов лишь формальдегид и фурфурол способны образовывать термореактивные олигомеры при поликонденсации с трифункциональными фенолами. Другие альдегиды (уксусный, масляный и др.) вследствие пониженной химической активности и пространственных затруднений термореактивных олигомеров, не образуют.

Наибольший практический интерес представляют продукты поликонденсации фенола и формальдегида – фенолоформальдегидные смолы (ФФС). Условия образования ФФС и их отверждения (превращения в неплавкое и нерастворимое состояние) определяется двумя основными факторами:

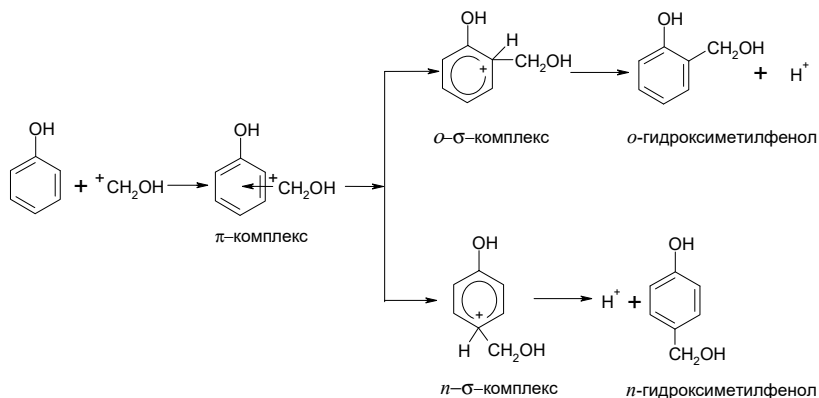
- мольным соотношением исходных реагентов;
- кислотностью реакционной среды.

При кислотном катализе реакция протекает по следующему механизму:

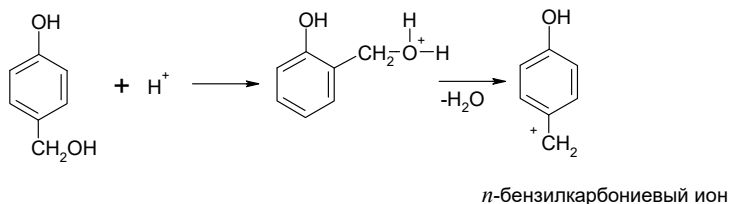
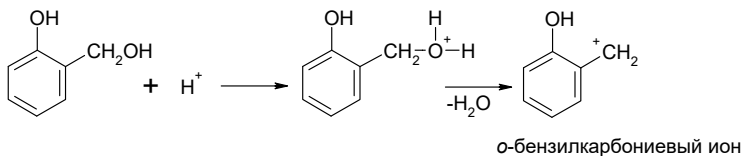
1. Формальдегид активируется протоном кислоты-катализатора (НА) с образованием карбокатиона:



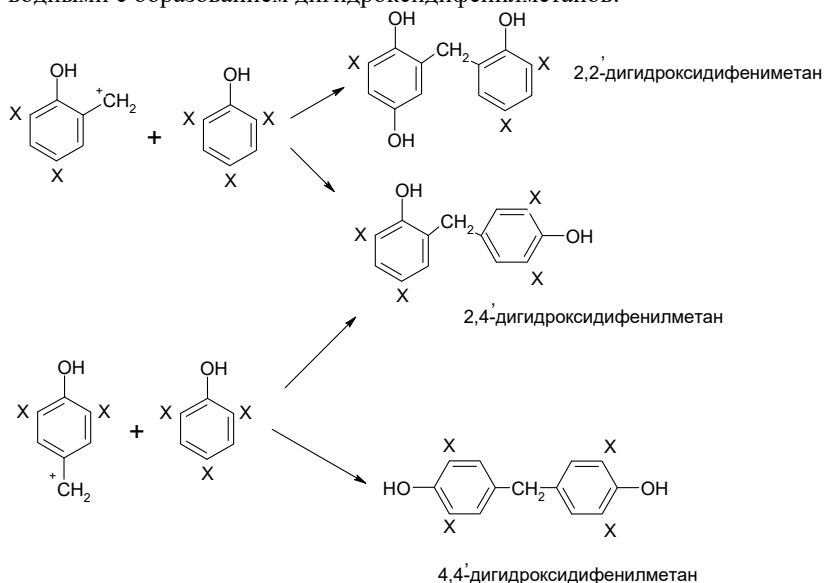
2. Карбониевый ион далее атакует фенол с образованием вначале π -комплекса, а затем o - σ -комплексов и p - σ -комплексов, которые стабилизируются отрывом протона и образованием o - и p -гидроксиметилфенолов (o - и p -метилфенолов):



3. В кислой среде гидроксиметилфенолы протонируются с образованием o - и p -бензилкарбониевых ионов.

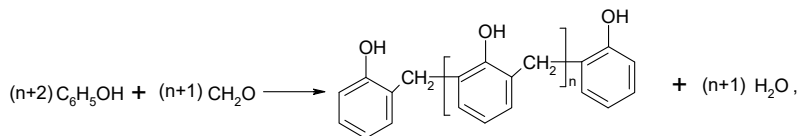


4. Карбониевые ионы сравнительно устойчивы, они реагируют как электрофильные агенты с фенолом или его гидроксиметильными производными с образованием дигидроксидифенилметанов:



5. Дигидроксидифенилметаны содержат в своей структуре активные атомы водорода в *о*- и *п*-положениях относительно фенольных гидроксильных групп, а потому процесс продолжается вплоть до образования олигомера.

В общем виде процесс получения новолака может быть представлен схемой:

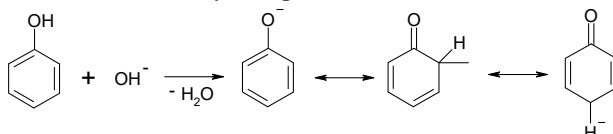


где $n = 4 \dots 8$.

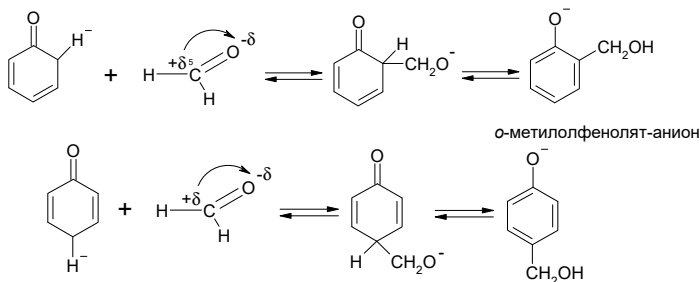
Гидроксиметилфенолы в кислой среде образуются медленнее, чем происходит дальнейшее их превращение, а потому метилольные группы не накапливаются и образующийся в итоге олигомер имеет линейное строение, т. е. не содержит свободных метилольных групп.

Механизм взаимодействия фенола с формальдегидом в условиях основного катализа включает следующие стадии:

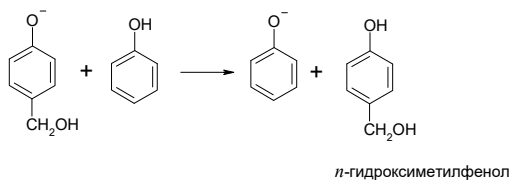
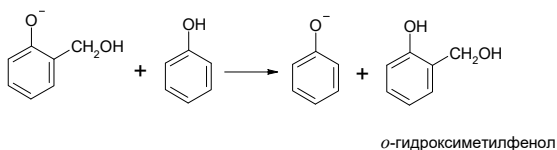
1) Образование фенолят-аниона, включая образование анионов псевдокислоты с высокой нуклеофильностью:



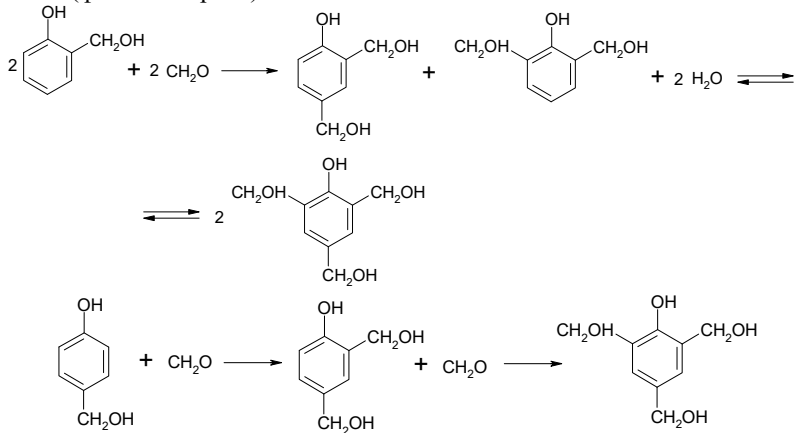
2) Отрицательный заряд псевдокислоты локализуется в *o*- и *p*-положениях за счет индуктивного влияния и эффекта сопряжения, поэтому электронная плотность в *o*- и *p*-положениях повышается, облегчая электрофильную атаку по кольцу молекулы формальдегида:



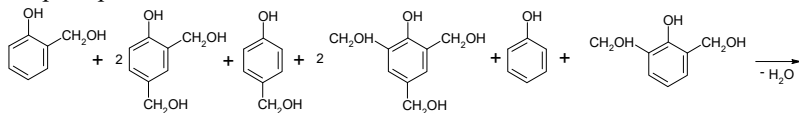
3) Метилолфенолят-анионы стабилизируются отрывом протона от OH-групп фенола с образованием *o*- и *p*-гидроксиметилфенолов:

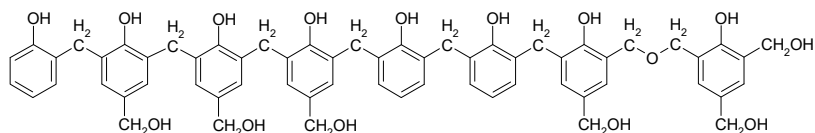


4) Гидроксиметилфенолы в щелочной среде достаточно устойчивы, и при температурах 20...70 °С к ним могут присоединиться вторая и третья молекулы альдегида с образованием ди- и тригидроксиметилфенолов (фенолспиртов):

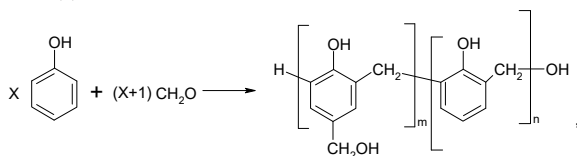


5) При температурах выше 70 °С фенолспирты взаимодействуют друг с другом и с фенолом с образованием олигомерных продуктов. Например:





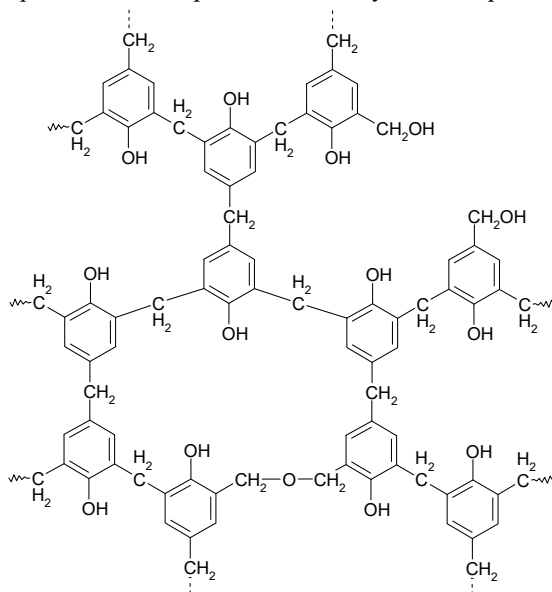
или в общем виде



где $X = m + n = 4 \dots 10$; $n = 2 \dots 5$.

Таким образом, резольная смола – смесь линейных и разветвленных олигомеров с молекулярной массой от 400 до 800...1000 (ниже, чем новолачных олигомеров). Чем больше свободных метилольных групп в резольной смоле, тем быстрее ее отверждение и больше поперечных связей образуется при переходе смолы из резольного состояния сначала в резитол и затем в резит.

Строение резита можно представить следующим образом:



Чтобы ускорить отверждение резольных смол, необходимо добавить ускорители, к числу которых можно отнести уротропин, оксиды

кальция и магния, минеральные кислоты, сульфокислоты и др. Предполагают, что в процессе горячего прессования они связывают гидроксильные группы фенольных ядер и являются, таким образом, дополнительным сшивающим агентом.

Наличие в новолачной смоле свободных *о*- и *п*-положений к гидроксилу фенольного ядра определяет способность этих смол также переходить в отвержденное неплавкое и нерастворимое состояние, но лишь при добавлении отвердителей (уротропин, формальдегид, параформ, триоксан, формалин). Классическим отвердителем для новолачных смол является уротропин. Скорость отверждения новолаков после добавления к ним уротропина выше, чем для резолов.

Таким образом, новолачные смолы получают при $\text{pH} < 7$ путем взаимодействия бифункциональных фенолов с формальдегидом или трифункциональных фенолов с формальдегидом при недостатке последнего.

Резольные смолы образуются при $\text{pH} > 7$ в результате взаимодействия трифункциональных фенолов с формальдегидом, а также при $\text{pH} < 7$ из трифункциональных фенолов и формальдегида в условиях избытка последнего.

9.2. Технология производства фенолоальдегидных смол

Промышленность выпускает новолачные и резольные олигомеры в большом ассортименте. Марки отличаются характером исходных фенольных компонентов, молярным соотношением фенола и формальдегида. В общем виде рецептуру для фенолоальдегидных смол можно представить в следующем виде (табл. 9.1).

Таблица 9.1

Рецептура фенолоальдегидных смол

Компоненты, вес.ч.	Новолачные олигомеры	Резольные олигомеры
Фенолы	100	100
Формальдегид, 100%-й	24...40	37...40
Кислота соляная (щавелевая)	0,3...5,0 (2,0...3,0)	—
Щелочь – NaOH или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (или 25%-й водный NH_4OH)	—	1,0...2,0 (1,5...6,0)

Новолачные олигомеры получают в промышленности как непрерывным, так и периодическим способом, резольные смолы – большей частью периодическим способом. Поскольку в производстве этих олигомеров имеется много общего (исходное сырье, основные операции

технологического процесса и условия их проведения), то выпуск олигомеров обоих типов может быть осуществлен по одной и той же технологической схеме.

Периодический процесс получения твердой новолачной смолы

Технологический процесс состоит из следующих стадий:

- 1) подготовка компонентов;
- 2) дозировка и загрузка сырья;
- 3) поликонденсация;
- 4) сушка смолы;
- 5) слив и охлаждение смолы;
- 6) измельчение, стандартизация и упаковка.

Подготовить сырье – значит заполнить им цеховые хранилища и поддерживать его в состоянии, пригодном для загрузки в реактор. Фенол должен быть расплавлен и из цеховых хранилищ емкостью 50...250 м³, обогреваемых паром, центробежными насосами подается в весовой мерник. Формалин в цеховых хранилищах емкостью 20...50 м³ подогревают и перемешивают для растворения выпавшего параформа.

Все основные виды сырья загружаются в реактор поликонденсации из весовых мерников, представляющих собой цилиндрические аппараты со сферическим днищем емкостью 1...3 м³, самотеком.

Поликонденсацию проводят в вертикальном цилиндрическом реакционном аппарате емкостного типа. Благодаря шаровому днищу обеспечивается полный слив высоковязкой смолы. Аппарат должен быть выполнен из нержавеющей стали или биметалла и снабжен рамной мешалкой и рубашкой. Отношение высоты к диаметру 1,7:1. На эллиптической крышке расположены на стойке электродвигатель и мотор-редуктор. Крышка снабжена люком, двумя смотровыми окнами, а также необходимыми штуцерами – для подачи сырья, для выхода паров, для ввода термодатчика и датчика давления, ввода конденсата и воды на случай аварии, для предохранительного клапана.

Высота рубашки определяется уровнем жидкости в реакционном аппарате в начале процесса и зависит от коэффициента заполнения аппарата. В данном процессе этот коэффициент принят равным 0,65...0,75. Дальнейшее повышение коэффициента заполнения нецелесообразно вследствие особенностей технологического процесса (бурное кипение, вакуум, возможность переброса жидкости в холодильник).

При выборе оптимальной емкости типового реакционного аппарата исходят из технико-экономических данных, приведенных в таблице 9.2.

Таблица 9.2

Технико-экономические показатели агрегатов для поликонденсации и сушки смол

Емкость аппарата, м ³	Вес аппарата, т	Стоимость аппарата с приводом, усл.ед.	Стоимость здания на 1 агрегат, усл.ед.
3	2,5	1	1,99
5	3,2	1,3	3,08
8	5,3	2,12	3,91
10	6,0	2,35	4,12

В перемешанное сырье добавляют катализатор (соляную кислоту) из мерника до $\text{pH} = 1,6...2,3$ (в зависимости от получаемой марки смолы). Смесь нагревают до $55...65^\circ\text{C}$ за $30...40$ мин, а затем подачу пара прекращают, т. к. температура смеси повышается самопроизвольно за счет теплоты реакции. Конденсатор при этом должен быть включен для конденсации паров и слива жидкости в реактор. При поликонденсации фенола с формальдегидом выделяется тепло – 140 ккал на 1 кг фенола, вступившего в реакцию с формальдегидом ($586,6$ кДж/кг).

При достижении температуры в реакционной смеси $98...100^\circ\text{C}$, когда смесь закипает, мешалку останавливают и в рубашку реактора подают воду для охлаждения с таким расчетом, чтобы смесь слабо кипела. Через 20 мин после начала кипения включают мешалку и вводят вторую порцию катализатора ($0,056$ вес. ч. на 100 вес. ч. фенольного сырья). Через 25 мин после введения второй порции катализатора в рубашку аппарата подается пар под давлением $1,0...1,5$ атм, и кипение поддерживают еще 50 мин, после чего подачу пара прекращают и берут пробу для определения плотности смеси. Каждая марка смолы имеет определенную плотность (в пределах $1,17...1,20$ г/см³). Если плотность ниже требуемой величины, то смесь выдерживают при кипении до достижения предельного значения. На этом поликонденсацию заканчивают и конденсатор переключают таким образом, чтобы конденсат поступал в приемник.

Сушка смолы заключается в удалении из нее воды, метилового спирта, формальдегида, катализатора, непрореагировавшего фенола. Сушка начинается с постепенного создания в реакторе остаточного давления $350...410$ мм рт. ст. и подачи пара в рубашку аппарата. В начальный момент образуется большое количество паров, но по мере обезвоживания смолы интенсивность испарения уменьшается и температура смолы постепенно растет. После достижения требуемого значения температуры каплепадения сушка заканчивается.

Выход смолы достигает 105...110 % от массы исходного фенола. При необходимости в конце сушки в смолу из весового мерника вводится смазочное вещество (олеиновая кислота).

Контролировать процесс получения смолы принято по температурным кривым, записываемым на протяжении всего процесса. Примерная температурная кривая представлена следующим образом (рис. 9.1).

Чаще всего смолу после сушки из реактора по трубе, обогреваемой паром, сливают на охлаждаемый изнутри вращающийся барабан. Смола застывает в виде тонкой, легко снимаемой пленки, которая измельчается в ударно-крестовой дробилке, стандартизируется и упаковывается.

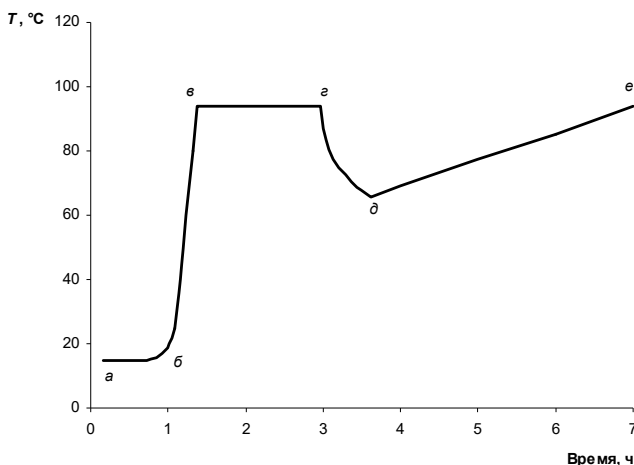


Рис. 9.1. Температурная кривая получения новолачной смолы:
аб – загрузка сырья и катализатора; *бв* – нагревание смеси до кипения; *вг* – период кипения; *гд* – охлаждение смолы под вакуумом; *де* – сушка; *е* – слив смолы.

Трубчатые конденсаторы охлаждаются водой и имеют поверхность охлаждения 10...15 м² на 1 м³ объема реактора.

Требования к новолачным смолам общего назначения:	
температура каплепадения по Уббеллоде, °C	75...105
вязкость 50%-го спиртового раствора, спз	70...100
содержание фенола, %	не > 9

Конденсацией фенола с формальдегидом в присутствии щавелевой кислоты (0,6 вес.ч. на 100 вес.ч. фенола) получают смолу идитол. Количество фенола в ней снижают, продувая ее острым паром. Повышение температуры сушки позволяет получить смолу с более высокой температурой плавления. Например, смола для пульвербакелита имеет температуру каплепадения по Уббелоду 105...120 °С против 95...105 °С, характерной для обычных новолачных смол. Снижение температуры сушки, напротив, позволяет получать легкоплавкие смолы (42...50 °С).

Производство резольных смол

Для производства резольных смол применяется то же сырье, что и для новолаков, но катализаторами служат щелочи (едкий натр, гидроксид бария, гидроксид аммония). В зависимости от назначения готовят как твердые, так и жидкие (эмульсионные) резольные смолы, а также спиртовые растворы твердых смол и фенолоспирты.

Производство резольных смол из-за склонности резола к переходу в резитол отличается большей сложностью, чем производство новолачных смол.

Технологический процесс получения резольных смол периодическим методом аналогичен процессу приготовления новолаков и состоит из тех же операций, за исключением термообработки. Например, приготовление твердой крезоло-формальдегидной смолы может быть осуществлено следующим образом.

Из мерников в реактор загружают на 100 вес. ч. трикрезола 30 вес. ч. формальдегида и 5,5 вес. ч. аммиачной воды. В рубашку аппарата подают пар давлением в 1,5 атм и нагревают за 15...20 мин реакционную массу до 60...65 °С при включенном обратном холодильнике и перемешивании мешалкой. За счет тепла реакции температура смеси постепенно поднимается до 96...98 °С, подача пара прекращается. Кипение смеси продолжается 40...60 мин. При образовании резольной смолы выделяется меньше тепла (80 ккал на 1 кг прореагировавшего фенола), чем при образовании новолачных, поэтому интенсивность кипения значительно слабее. Конец кипения определяют по помутнению реакционной массы. Сушат смолу при остаточном давлении не менее 200 мм рт. ст. и температуре 60...70 °С. Повышение температуры допускается не более 100...105 °С во избежание перехода смолы в резит. Окончание сушки контролируют по скорости отверждения смолы на плитке при 150 °С (должно быть 100...160 с). Смола содержит 14 % свободного крезолола. Температура каплепадения смолы по Уббелоду не ме-

нее 70 °С, скорость отверждения не менее 50 с, а влажность не более 5 %. Выход резольной смолы 110...130 % от массы крезоло.

Резольную смолу резко охлаждают и измельчают. Твердую смолу часто применяют в виде 50...60 % спиртового раствора (бакелитового лака). Плотность твердых резольных смол в пределах 1250...1270 кг/м³. Контролировать режим получения резольных смол также удобно по температурной кривой, представленной на рисунке 9.2.

Для разных марок разная скорость нагревания загруженного сырья до кипения (15...30 мин), разная продолжительность выдержки при кипении и разная продолжительность сушки. Общий цикл производства фенолоальдегидной смолы составляет 4...8 ч – для новолаков и 4...6 ч – для резолов. Время сушки смолы может составлять 2,5...3 ч. Максимальная температура при сушке резолов не должна быть выше 100...105 °С, а для новолаков может быть до 120 °С.

Для приготовления клеевых композиций используется резорциноформальдегидная смола. Сырьем для приготовления такой смолы служит резорцин, этиленгликоль, этиловый спирт и формальдегид. Го-

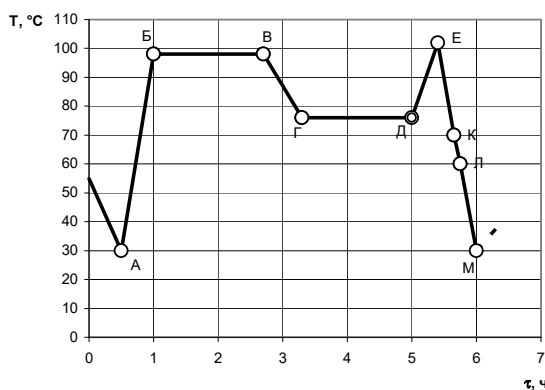


Рис. 9.2. Температурная кривая получения резольных смол:
АВ – нагревание до кипения; *ВВ* – кипение; *ВГ* – перевод на сушку под вакуумом;
ГД – сушка при постоянной температуре; *ДЕ* – период конца сушки; *ЕК* – раство-
 рение твердой смолы; *КЛ* – выгрузка лака; *ЛМ* – охлаждение реактора и его
 осмотр; *М* – загрузка сырья в реактор на новый цикл.

товая смола представляет собой однородную прозрачную жидкость от красновато-коричневого до темно-коричневого цвета с условной (относительной) вязкостью $\eta = 15...30$ с, с массовой долей нелетучих веществ

в смоле (сухим остатком) не менее 60,0 % и водородным показателем (рН среды) 7,5...8,5. Плотность смолы не менее 1100 кг/м³ ($\rho = 1147$ кг/м³).

Реакционный аппарат представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат со сферическими днищем и крышкой. Аппарат снабжен паровой рубашкой, соединен с трубчатым теплообменником.

Сырье взвешивается в весовых мерниках и поступает в аппарат. Этиленгликоль, этанол и резорцин перемешивают до полного растворения резорцина, затем загружают формалин.

Температура реакционной массы поднимается до 40...60 °С и выдерживается в течение 45...70 мин. Затем температуру поднимают до 100 °С. Продолжительность поликонденсации при 100 °С должна составлять 20...30 мин. По окончании конденсации в рубашку аппарата подают воду, и при 35...40 °С в реакционную массу загружается 20%-й едкий натр. Конденсация продолжается еще 50...60 мин. После этого смола охлаждается и сливается в тару.

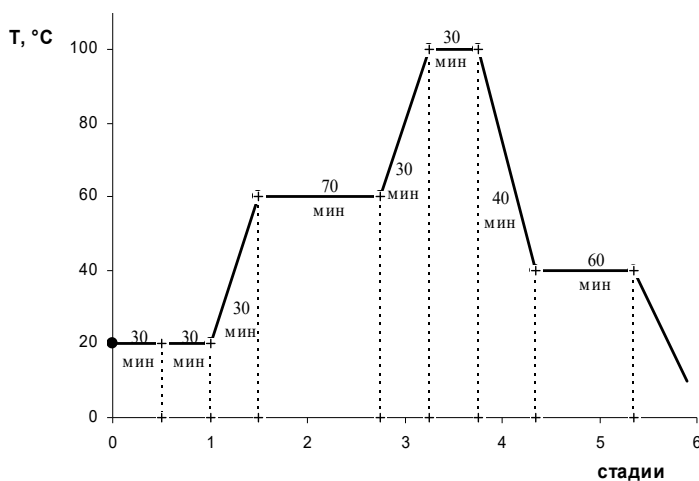


Рис. 9.3. Температурный профиль технологических стадий процесса

Смолу применяют для клеевой композиции ФР-12 смешением смолы с отвердителем непосредственно перед применением. Отвержде-

ние клеевой композиции происходит в слабощелочной среде при комнатной температуре. Отвердитель готовится согласно рецепту (вес. ч.):

Параформальдегид	– 86,5
Древесная мука	– 13,5

В составе клея ФР-12 содержится на каждые 100 вес.ч. резорциноформальдегидной смолы 13,5 вес.ч. отвердителя.

Согласно описанию процесса (рис. 9.3), продолжительность цикла составляет:

1. Дозировка и загрузка сырья	30 мин
2. Растворение резорцина	30 мин
3. Нагревание до 60 °С	30 мин
4. Выдержка при 60 °С	70 мин
5. Повышение температуры до 100 °С	30 мин
6. Выдержка при 100 °С	30 мин
7. Охлаждение реакционной массы до 40 °С	40 мин
8. Загрузка 20%-го водного раствора NaOH и выдержка при 40 °С	60 мин
Охлаждение реакционной массы до 20 °С и ее выгрузка	40 мин
Осмотр и промывка реактора	20 мин
Суммарная продолжительность цикла	390 мин

Для приготовления композиций с порошкообразными наполнителями используют связующие новолачного типа. Например, смола СФ-015 (продукт поликонденсации фенола с формальдегидом), которая выпускается в соответствии с рецептом (вес. ч.):

Фенол	– 100
Формальдегид	– 27,50
Катализатор – 39%-я соляная кислота	– 0,5

Синтез этого олигомера и сушка проводятся в одном аппарате с $V = 5...10 \text{ м}^3$, представляющем собой вертикальный цилиндрический аппарат с шаровым днищем, сферической крышкой, рамно-якорной мешалкой и приварной рубашкой с гладкими стенками. Коэффициент заполнения реактора 0,65...0,70.

Технологический процесс производства новолачной смолы СФ-015 включает следующие стадии:

1. Загрузка сырья в реакционный аппарат.
2. Получение однородной смеси (раствора) фенола и формальдегида.
3. Введение в реакционную смесь катализатора.

4. Конденсация фенола и формальдегида при 98...100 °С (вначале тепло подводится глухим паром в рубашку до 55...65 °С), затем за счет тепла химической реакции – (586,6 кДж/кг вступившего в реакцию фенола) до 90...98 °С. При этой температуре происходит кипение смеси и примерно через 1 ч поликонденсация заканчивается. Для поддержания спокойного кипения в рубашку аппарата подается охлаждающая вода.
 5. Сушка олигомера осуществляется при включенном обратном холодильнике. В процессе сушки из смолы удаляются летучие продукты: вода, формальдегид, летучий катализатор, часть непрореагировавшего фенола. Сушку проводят в вакууме (остаточное давление не выше 332 кПа). Температура за счет интенсивного испарения снижается до 85...90 °С. В процессе сушки происходит дальнейшая поликонденсация, увеличение вязкости и снижение содержания свободного фенола. Температуру в конце сушки повышают до 120...130 °С.
Общая продолжительность всех операций при периодическом производстве новолачной смолы составляет от 4 до 6 ч.
 6. По окончании сушки в смолу вводят смазывающие вещества (олеиновая кислота), красители.
 7. Слив и охлаждение смолы.
 8. Измельчение, стандартизация и упаковка смолы.
- Температура каплепадения олигомера технического назначения 95...105 °С (по Уббелоде), а содержание фенола в смоле не > 9 %.

9.3. Примеры и задачи к главе 9

Пример 9.1

На установке периодического действия, работающей 330 дней в год, необходимо произвести 5000 т/год жидкой фенолоальдегидной смолы марки К-6. Смола имеет плотность 1210 кг/м³ и содержание сухого остатка 60 %. Рассчитать расход реагентов на 1 операцию и на весь выпуск.

Смолу К-6 получают по рецепту (вес.%):

фенол – 100;

формальдегид – 40,5;

едкий натр – 1,0.

Определить число аппаратов с $V = 4 \text{ м}^3$ при коэффициенте заполнения отдельного аппарата 0,75.

Решение

1. По описанию технологического процесса получения смолы К-6 в литературных источниках построим температурно-временную циклограмму процесса (рис. 9.4) и найдем длительность операции (цикла) – $\tau_{\text{ц}}$ составляет 5 ч.

2. Определяем эффективное время работы установки:

$$\tau_{\text{эф}} = 24 \cdot T_{\text{д}} = 24 \cdot 330 = 7920 \text{ ч.}$$

3. Определяем число операций в год:

$$n = \frac{\tau_{\text{эф}}}{\tau} = \frac{7920}{5} = 1584.$$

4. Определяем массовый расход смолы на одну операцию:

$$G = \frac{N \cdot 1000}{n} = \frac{5000 \cdot 1000}{1584} = 3156,56 \text{ кг/опер.}$$

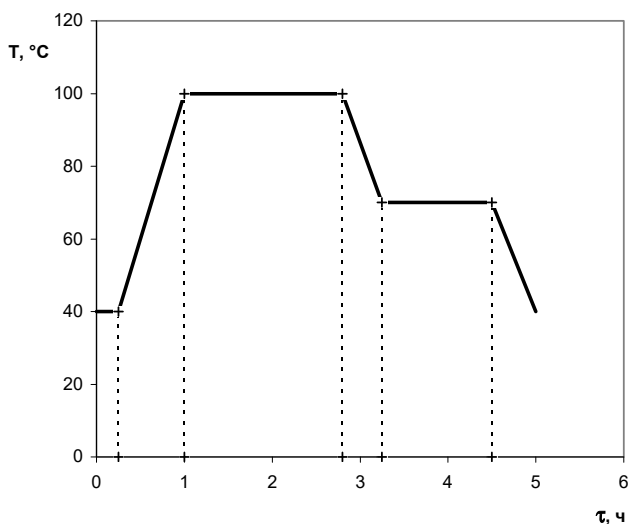


Рис. 9.4. Температурно-временная циклограмма получения смолы К-6

5. Определяем объемный расход смолы на одну операцию:

$$U = \frac{G}{\rho} = \frac{3156,56}{1210} = 2,61 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

6. Определяем рабочий объем реактора:

$$V_p = V \cdot \varphi = 4 \cdot 0,75 = 3 \text{ м}^3.$$

7. Определяем необходимое число аппаратов:

$$k = \frac{U}{V_p} = \frac{2,61}{3} = 0,87 \approx 1 \text{ реактор.}$$

8. Определяем массовый расход реагентов на одну операцию:

$$G_p = G \cdot \eta = 3156,56 \cdot 0,6 = 1893,9 \text{ кг/опер.}$$

9. Определяем расход отдельных компонентов для приготовления смолы:

фенол:

$$G_{C_6H_6O} = \frac{G_p \cdot m_{C_6H_6O}}{(m_{C_6H_6O} + m_{CH_2O} + m_{NaOH})} = \frac{1893,9 \cdot 100}{(100 + 40,5 + 1)} = 1338,5 \text{ кг/опер.};$$

формальдегид:

$$G_{CH_2O} = \frac{G_p \cdot m_{CH_2O}}{(m_{C_6H_6O} + m_{CH_2O} + m_{NaOH})} = \frac{1893,9 \cdot 40,5}{(100 + 40,5 + 1)} = 542,1 \text{ кг/опер.};$$

едкий натр:

$$G_{NaOH} = \frac{G_p \cdot m_{NaOH}}{(m_{C_6H_6O} + m_{CH_2O} + m_{NaOH})} = \frac{1893,9 \cdot 1}{(100 + 40,5 + 1)} = 13,4 \text{ кг/опер.}$$

10. Определяем объемный расход фенола на одну операцию:

$$V_{C_6H_6O} = \frac{G_{C_6H_6O}}{\rho_{C_6H_6O}} = \frac{1338,5}{1057,6} = 1,27 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

11. Формальдегид подается в виде 37%-го водного раствора с плотностью 1113 кг/м³. Определяем массовый расход формалина:

$$G_\phi = \frac{G_{CH_2O}}{x_{CH_2O}} = \frac{542,1}{0,37} = 1465,1 \text{ кг/опер.}$$

12. Определяем объемный расход формалина:

$$V_\phi = \frac{G_\phi}{\rho_\phi} = \frac{1465,1}{1113} = 1,32 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

13. Едкий натр для удобства дозировки подается в виде водного раствора с концентрацией 10 %. Плотность раствора равна 1109 кг/м³. Определяем массовый расход раствора едкого натра:

$$G_{щ} = \frac{G_{NaOH}}{x_{щ}} = \frac{13,4}{0,1} = 134 \text{ кг/опер.}$$

14. Определяем объемный расход щелочи:

$$V_{щ} = \frac{G_{щ}}{\rho_{щ}} = \frac{134}{1109} = 0,121 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

15. Определяем суммарный объемный расход реагентов:

$$V = V_{C_6H_6O} + V_{\Phi} + V_{\Psi} = 1,27 + 1,32 + 0,121 = 2,711 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

16. Определяем расход реагентов на весь выпуск смолы:

фенол:

$$N_{C_6H_6O} = G_{C_6H_6O} \cdot n = 1338,5 \cdot 1584 = 2120,2 \text{ т/год.};$$

формалин:

$$N_{\Phi} = G_{\Phi} \cdot n = 1465,1 \cdot 1584 = 2320,1 \text{ т/год.};$$

щелочь:

$$N_{\Psi} = G_{\Psi} \cdot n = 134 \cdot 1584 = 212,3 \text{ т/год.}$$

Пример 9.2

Рассчитать загрузку реагентов на одну операцию производства клеевой резорциноформальдегидной смолы для клея ФР-12 в периодическом реакторе 1 м³. Установка работает 330 дней в год. Выпуск смолы составляет 1000 т/год. Рецептура смолы следующая (вес. ч.):

резорцин (100%-й)	– 100
формальдегид (100%-й)	– 13,60
спирт этиловый (стабилизатор, 100%-й)	– 19,84
этиленгликоль (безводный, пластификатор)	– 9,23
натр едкий (20%-й водный)	– 15,00

Решение

1. Согласно описанию технологического процесса получения клеевой резорциноформальдегидной смолы для клея ФР-12 $\tau_{\text{ц}}$ составляет 6,5 ч.

2. Определяем эффективное время работы установки:

$$\tau_{\text{эф}} = 24 \cdot T_{\text{д}} = 24 \cdot 330 = 7920 \text{ ч.}$$

3. Определяем число операций в год:

$$n = \frac{\tau_{\text{эф}}}{\tau_{\text{ц}}} = \frac{7920}{6,5} = 1218,46 \approx 1218 \text{ циклов.}$$

4. Определяем массовый расход смолы на одну операцию:

$$G_{\text{р}} = \frac{N \cdot 1000}{n} = \frac{1000 \cdot 1000}{1218} = 821 \text{ кг/опер.}$$

5. Определяем объемный расход смолы на одну операцию:

$$V = \frac{G}{\rho} = \frac{821}{1147} = 0,716 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

6. Определяем загрузку отдельных реагентов для приготовления смолы:

резорцин:

$$G_{C_6H_6O_2} = \frac{G_p \cdot m_{C_6H_6O_2}}{(m_{C_6H_6O_2} + m_{CH_2O} + m_{C_2H_6O} + m_{C_2H_6O_2} + m_{ш})} =$$
$$= \frac{821 \cdot 100}{(100 + 13,6 + 19,84 + 9,23 + 15)} = 520,7 \text{ кг/опер.};$$

формальдегид:

$$G_{CH_2O} = \frac{G_p \cdot m_{CH_2O}}{(m_{C_6H_6O_2} + m_{CH_2O} + m_{C_2H_6O} + m_{C_2H_6O_2} + m_{ш})} =$$
$$= \frac{821 \cdot 13,6}{(100 + 13,6 + 19,84 + 9,23 + 15)} = 70,82 \text{ кг/опер.};$$

этиловый спирт:

$$G_{C_2H_6O} = \frac{G_p \cdot m_{C_2H_6O}}{(m_{C_6H_6O_2} + m_{CH_2O} + m_{C_2H_6O} + m_{C_2H_6O_2} + m_{ш})} =$$
$$= \frac{821 \cdot 19,84}{(100 + 13,6 + 19,84 + 9,23 + 15)} = 103,31 \text{ кг/опер.};$$

этиленгликоль:

$$G_{C_2H_6O_2} = \frac{G_p \cdot m_{C_2H_6O_2}}{(m_{C_6H_6O_2} + m_{CH_2O} + m_{C_2H_6O} + m_{C_2H_6O_2} + m_{ш})} =$$
$$= \frac{821 \cdot 9,23}{(100 + 13,6 + 19,84 + 9,23 + 15)} = 48,06 \text{ кг/опер.};$$

20%-й раствор едкого натра:

$$G_{ш} = \frac{G_p \cdot m_{ш}}{(m_{C_6H_6O_2} + m_{CH_2O} + m_{C_2H_6O} + m_{C_2H_6O_2} + m_{ш})} =$$
$$= \frac{821 \cdot 15}{(100 + 13,6 + 19,84 + 9,23 + 15)} = 78,11 \text{ кг/опер.}$$

7. Определяем объемный расход резорцина на одну операцию:

$$V_{C_6H_6O_2} = \frac{G_{C_6H_6O_2}}{\rho_{C_6H_6O_2}} = \frac{520,7}{1272} = 0,41 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

8. Формальдегид подается в виде 37%-го водного раствора с плотностью 1113 кг/м³. Определяем массовый расход формалина:

$$G_{\phi} = \frac{G_{CH_2O}}{x_{CH_2O}} = \frac{70,82}{0,37} = 191,4 \text{ кг/опер.}$$

9. Определяем объемный расход формалина:

$$V_{\phi} = \frac{G_{\phi}}{\rho_{\phi}} = \frac{191,4}{1113} = 0,172 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

10. Определяем объемный расход технического этилового спирта:

$$V_3 = \frac{G_{C_2H_6O}}{x_{C_2H_6O} \cdot \rho_{C_2H_6O}} = \frac{103,31}{0,956 \cdot 789} = 0,137 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

11. Определяем объемный расход этиленгликоля:

$$V_{C_2H_6O_2} = \frac{G_{C_2H_6O_2}}{\rho_{C_2H_6O_2}} = \frac{48,06}{1130} = 0,043 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

12. Едкий натр для удобства дозирования подается в виде водного раствора с концентрацией 20 %, плотность раствора равна 1219 кг/м³. Для приготовления раствора используется технический едкий натр с содержанием основного вещества 92 %. Определяем массовый расход едкого натра:

$$G_{N_{\text{OH}}} = G_{\text{щ}} \cdot x_{N_{\text{OH}}} = 78,11 \cdot 0,2 = 15,62 \text{ кг/опер.}$$

13. Определяем массовый расход технического едкого натра:

$$G_{\text{техн}} = \frac{G_{N_{\text{OH}}}}{x_{\text{техн}}} = \frac{15,62}{0,92} = 16,98 \text{ кг/опер.}$$

14. Определяем объемный расход щелочи:

$$V_{\text{щ}} = \frac{G_{\text{щ}}}{\rho_{\text{щ}}} = \frac{78,11}{1219} = 0,064 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

15. Определяем суммарный объемный расход реагентов на операцию:

$$V = V_{C_6H_6O_2} + V_{\Phi} + V_3 + V_{C_2H_6O_2} + V_{\text{щ}},$$

$$V = 0,41 + 0,172 + 0,137 + 0,043 + 0,064 = 0,826 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

Выбираем стандартный реактор емкостью 1,2 м³, тогда коэффициент его заполнения составит $\phi = \frac{V}{V_p} = \frac{0,826}{1,2} = 0,69$, что вполне приемлемо.

Пример 9.3

На установке периодического действия необходимо произвести 5000 т/год связующего новолачного типа для пластических масс с порошкообразными наполнителями.

Установка работает 330 дней в году. Коэффициент заполнения реактора – 0,65. Остаточное содержание фенола в смоле – 4 %. Длительность цикла – 6,5 ч. Плотность смолы – 1200 кг/м³.

Подобрать стандартный реактор для проведения процесса поликонденсации.

Решение

1. Определяем эффективное время работы установки:

$$\tau_{\text{эф}} = 24 \cdot T_{\text{д}} = 24 \cdot 330 = 7920 \text{ ч.}$$

2. Определяем число операций в год:

$$n = \frac{\tau_{\text{эф}}}{\tau} = \frac{7920}{6,5} = 1218,46 \approx 1218 \text{ циклов.}$$

3. Определяем массовый расход смолы на одну операцию:

$$G_p = \frac{N \cdot 1000}{n} = \frac{5000 \cdot 1000}{1218} = 4105,1 \text{ кг/опер.}$$

4. Определяем объемный расход смолы на одну операцию:

$$V = \frac{G}{\rho} = \frac{4105,1}{1200} = 3,42 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

5. Определяем загрузку отдельных реагентов для приготовления смолы:

фенол:

$$G_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} = \frac{G_p \cdot m_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}}}{(m_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} + m_{\text{CH}_2\text{O}} + m_{\text{HCl}})} = \frac{4105,1 \cdot 100}{(100 + 27,5 + 0,5)} = 3207,1 \text{ кг/опер.};$$

формальдегид:

$$G_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{G_p \cdot m_{\text{CH}_2\text{O}}}{(m_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} + m_{\text{CH}_2\text{O}} + m_{\text{HCl}})} = \frac{4105,1 \cdot 27,5}{(100 + 27,5 + 0,5)} = 882 \text{ кг/опер.};$$

едкий натр:

$$G_{\text{HCl}} = \frac{G_p \cdot m_{\text{HCl}}}{(m_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} + m_{\text{CH}_2\text{O}} + m_{\text{HCl}})} = \frac{4105,1 \cdot 0,5}{(100 + 27,5 + 0,5)} = 16,04 \text{ кг/опер.}$$

6. Определяем объемный расход фенола на одну операцию:

$$V_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} = \frac{G_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}}} = \frac{3207,1}{1057,6} = 3,03 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

7. Формальдегид подается в виде 37%-го водного раствора с плотностью 1113 кг/м³. Определяем массовый расход формалина:

$$G_{\text{ф}} = \frac{G_{\text{CH}_2\text{O}}}{x_{\text{CH}_2\text{O}}} = \frac{882}{0,37} = 2383,8 \text{ кг/опер.}$$

8. Определяем объемный расход формалина:

$$V_{\text{ф}} = \frac{G_{\text{ф}}}{\rho_{\text{ф}}} = \frac{2383,8}{1113} = 2,14 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

9. Соляная кислота подается в реактор с концентрацией 39 %, плотность раствора равна 1200 кг/м³. Определяем объемный расход соляной кислоты:

$$V_{\text{HCl}} = \frac{G_{\text{HCl}}}{\rho_{\text{HCl}}} = \frac{16,04}{1200} = 0,013 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

10. Определяем суммарный объемный расход реагентов:

$$V = V_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} + V_{\text{ф}} + V_{\text{HCl}} = 3,03 + 2,14 + 0,013 = 5,183 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

11. Определяем рабочий объем реактора:

$$V_{\text{раб}} = \frac{V}{\varphi} = \frac{5,183}{0,65} = 7,97 \text{ м}^3.$$

Выбираем стандартный реактор с объемом 8 м³.

Пример 9.4

Рассчитать ионообменную колонну для сорбции ионов молибдена анионитом АВ-17П в стационарном слое. Количество кислого раствора, поступающего в колонну, равно 17 м³/ч. Концентрация молибдена в растворе, поступающем на сорбцию, – $C_0 = 1000 \text{ г/м}^3$ раствора, а в выходящем из фильтра растворе не должно содержаться молибдена ($\bar{C}_k = 0$). Емкость анионита АВ-17П по молибдену в условиях проведения процесса составляет: $\bar{C}_{\text{дин}} = 106 \cdot 10^3 \text{ г/м}^3$ набухшего анионита.

Так как процесс сорбции молибдена происходит в стационарном слое ионита, можно использовать для определения основных размеров фильтра метод балансовых соотношений.

Решение

1. Определяем диаметр колонны (фильтра).

Принимаем линейную фиктивную скорость фильтрации раствора 10 м/ч, т. к. молибден из кислых растворов сорбируется в виде крупных комплексных анионов и при скорости фильтрации более 10 м/ч возможен прокок молибдена в фильтрат.

Диаметр колонны определяем из уравнения расхода:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot V_p}{\pi \cdot w}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 17 \cdot 3600}{3600 \cdot 3,14 \cdot 10}} = 1,47 \text{ м}.$$

Принимаем диаметр фильтра $D = 1,5 \text{ м}$, тогда фиктивная скорость фильтрации раствора составит:

$$w = \frac{4 \cdot V_p}{\pi \cdot D^2} = \frac{4 \cdot 17}{3,14 \cdot 1,5^2} = 9,62 \text{ м/ч}.$$

2. Определяем высоту фильтрующего слоя. Исходя из удобства эксплуатации фильтра и облегчения равномерного распределения раствора по сечению аппарата, принимаем отношение диаметра фильтра к высоте слоя анионита АВ-17П равным 0,75. Тогда высота слоя анионита H составит:

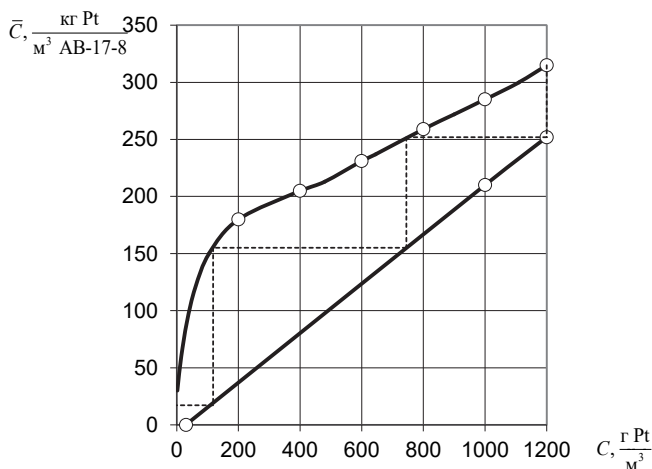
$$\frac{D}{H} = 0,75, \text{ откуда } H = \frac{D}{0,75} = \frac{1,5}{0,75} = 2 \text{ м}.$$

3. Определяем время сорбции слоя анионита АВ-17П. Время сорбции определится из уравнения материального баланса:

$$\tau = \frac{\bar{C}_{\text{дин}} \cdot \pi \cdot D^2 \cdot H}{4 \cdot V_p \cdot (C_0 - \bar{C}_k)} = \frac{106 \cdot 10^3 \cdot 3,14 \cdot 1,5^2 \cdot 2}{4 \cdot 17 \cdot (1000 - 0)} = 22 \text{ ч}.$$

Пример 9.5

Рассчитать ионообменную колонну для сорбции ионов платины анионитом АВ-17-8 в движущемся слое (гиперсорбция). Количество раствора, поступающего в колонну, объемом $5 \text{ м}^3/\text{ч}$, концентрация платины в исходном растворе $C_0 = 1200 \text{ г/м}^3$; концентрация платины в выходящем из колонны растворе $C_k = 20 \text{ г/м}^3$. Динамическая емкость АВ-17-8, отнесенная к единице набухшего слоя ионита, $\bar{C}_{\text{дин}} = 320 \text{ кг платины в м}^3 \text{ слоя}$. Степень использования динамической емкости в условиях процесса – $0,8$. Поступающий в колонну анионит не содержит платины: $\bar{C}_n = 0$. Порозность слоя $\varepsilon_n = 0,4$. Коэффициент массопередачи, отнесенный к единице объема работающего слоя, $K_V = 0,008 \text{ с}^{-1}$. Средний диаметр зерен ионита $d_z = 0,05 \text{ см}$. Коэффициент молекулярной диффузии $D = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Изотерма сорбции для данной системы раствор-ионит приведена на рисунке 9.5. Высоту движущегося слоя ионита определяют через число единиц переноса и число ступеней изменения концентрации.



Решение

Расчет процесса ионообменной сорбции для колонн с движущимся сплошным слоем ионита сводится к определению диаметра колонны, высоты слоя ионита и скорости его движения.

1. Определяем диаметр колонны.

Линейная фиктивная скорость раствора w должна быть меньше критической скорости псевдооживления частиц набухшего слоя ионита $w_{кр}$. Для определения $w_{кр}$ рассчитываем критерий Архимеда:

$$Ar = \frac{d_3^3 \cdot \rho_c \cdot (\rho - \rho_c) \cdot g}{\mu^2},$$

где ρ и ρ_c – плотность частиц набухшего ионита и раствора; μ – динамический коэффициент вязкости раствора.

$$Ar = \frac{(0,05 \cdot 10^{-2})^3 \cdot 1000 \cdot (1520 - 1000) \cdot 9,81}{(1 \cdot 10^{-3})^2} = 637,65 \approx 640.$$

Критическая скорость псевдооживления $w_{кр}$, при которой частицы слоя переходят во взвешенное состояние, может быть рассчитана из критического числа Рейнольдса:

$$Re_{кр} = \frac{w_{кр} \cdot d_3 \cdot \rho_c}{\mu} = \frac{Ar}{1400 + 5,22 \cdot \sqrt{Ar}} = \frac{640}{1400 + 5,22 \cdot \sqrt{640}} = 0,416,$$

$$w_{кр} = \frac{Re_{кр} \cdot \mu}{d_3 \cdot \rho_c} = \frac{0,416 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{1000 \cdot 0,05 \cdot 10^{-2}} = 8,32 \cdot 10^{-4} \text{ м/с} = 2,9952 \text{ м/ч} \approx 3 \text{ м/ч}.$$

Принимаем фиктивную линейную скорость раствора w равной 84 % от критической скорости псевдооживления, т. е.

$$w = 0,84 \cdot w_{кр} = 0,84 \cdot 8,32 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}.$$

Рассчитываем диаметр колонны из уравнения расхода:

$$D = \sqrt{\frac{N}{0,785 \cdot w}} = \sqrt{\frac{5}{3600 \cdot 0,785 \cdot 7 \cdot 10^{-4}}} = 1,59 \text{ м}.$$

Принимаем диаметр колонны равным 1,6 м.

2. Определяем высоту движущегося слоя ионита.

Для того чтобы воспользоваться соотношением для определения высоты H движущегося плотным слоем анионита $H = n_{0_i} \cdot h_{0_i}$, вначале рассчитываем общее число единиц переноса n_{0_i} методом графического интегрирования. Для этого на изотерме сорбции наносим рабочую линию процесса АВ. Точка соответствует верху колонны и имеет координаты А (C_k, \bar{C}_i). Точка В, соответствующая низу колонны, имеет координаты В (C_0, \bar{C}_k). Недостающее значение \bar{C}_k может быть определено:

$$\bar{C}_k = 0,8 \cdot \bar{C}_{\text{дин}} = 0,8 \cdot 320 = 256 \text{ кг Рт/м}^3 \text{ АВ-17-8}.$$

Данные для графического определения общего числа единиц переноса n_{0_i} приведены ниже:

\bar{C}	C	C _p	C-C _p	$\frac{1}{C-C_p}$
256	1200	750	450	0,00223
210	1000	450	550	0,00182
165	800	116	684	0,00146
125	600	52	548	0,00183
83	400	24	376	0,00266
40	200	18	182	0,00550
18	100	4	96	0,01040
6	50	1,6	48,4	0,020800

Общее число единиц переноса определяют методом графического интегрирования (рис. 9.6).

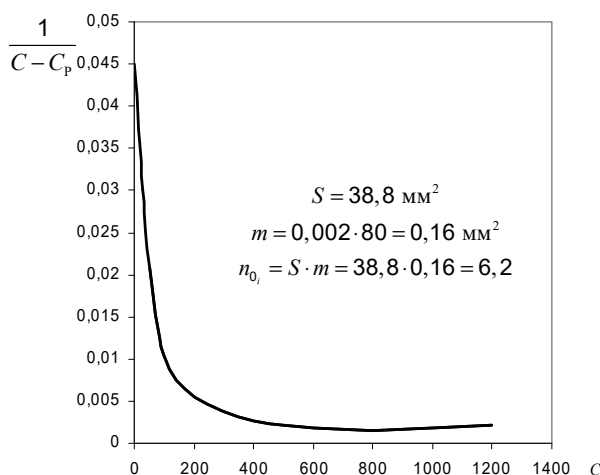


Рис. 9.6. Графическое определение общего числа единиц переноса n_{0L}

Найдено, что $n_{0L} = 6,2$:

$$S = 38,8 \text{ мм}^2, m = 0,002 \cdot 80 = 0,16 \text{ мм}^2, n_{0L} = 38,8 \cdot 0,16 = 6,2.$$

Высоту движущегося слоя анионита H находим согласно вышеприведенному уравнению, в котором высота слоя ионита h_{0i} , эквивалентная одной единице переноса (высота единицы переноса), определяется на основе общих закономерностей массоотдачи и массоперечачи:

$$h_{0i} = \frac{V}{k_V \cdot f} = \frac{V}{k'_V \cdot f \cdot (1 - \varepsilon)},$$

где V – объемный расход раствора, k_V и k'_V – коэффициент массопередачи, отнесенный к единице объема слоя и зерен ионита в слое, f – площадь сечения колонны, ε – порозность слоя.

$$H = 6,2 \cdot \frac{5}{3600 \cdot 0,008 \cdot 0,785 \cdot 1,6^2} = 0,54 \text{ м.}$$

Для определения высоты движущегося слоя по уравнению $H = n \cdot h_s$, рассчитываем число теоретических ступеней изменения концентрации n на изотерме абсорбции, которое равно 3. Для расчета высоты эквивалентной ступени изменения концентрации h_s , рассчитываем коэффициент распределения λ как отношение равновесной емкости ионита к начальной концентрации раствора:

$$\lambda = \frac{\bar{C}_p}{C_0} = \frac{320}{1200 \cdot 10^{-3}} = 265,$$

$$h_s = 1,64 \cdot r + \frac{\lambda}{(\lambda + \varepsilon)^2} \cdot \frac{0,142 \cdot r^2 \cdot w}{\bar{D}} + \left(\frac{\lambda}{\lambda + \varepsilon} \right)^2 \cdot \frac{0,266 \cdot r^2 \cdot w}{D \cdot (1 + 70 \cdot r \cdot w)},$$

где \bar{D} и D – коэффициент внутренней и внешней диффузии, r – радиус зерна ионита, w – линейная скорость раствора;

$$h_s = 1,64 \cdot 0,025 \cdot 10^{-2} + \frac{265}{(265 + 0,4)^2} \cdot \frac{0,142 \cdot (0,025 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 7 \cdot 10^{-4}}{1,25 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-4}} + \\ + \left(\frac{265}{265 + 0,4} \right)^2 \cdot \frac{0,266 \cdot (0,025 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 7 \cdot 10^{-4}}{7,9 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-4} \cdot (1 + 70 \cdot 0,025 \cdot 10^{-2} \cdot 7 \cdot 10^{-4})} \approx 0,194.$$

Высота движущегося слоя составит:

$$H = 3 \cdot 0,194 = 0,582 \text{ м.}$$

Принимаем (в результате двух использованных методов получены сходные значения) $H = 0,6$ м.

3. Определение скорости движения ионита.

Объемный расход ионита $\bar{V}_{\text{сл}}$, необходимый для проведения процесса сорбции, определяем из уравнения материального баланса:

$$M = 0,785 \cdot D^2 \cdot H \cdot \bar{C}_{\text{дин}} = V_{\text{сл}} \cdot \bar{C}_{\text{дин}} = V \cdot (C_0 - C_k) \cdot \tau,$$

где M – масса ионов, сорбируемых слоем высотой H , $\bar{C}_{\text{дин}}$ – динамическая емкость ионита, C_0 и C_k – начальная и конечная концентрация раствора, $V_{\text{сл}}$ – объем слоя ионита, τ – время сорбции (защитного действия), V – объем раствора.

$$V_{\text{сл}} = \frac{5 \cdot (1200 - 20) \cdot 10^{-2}}{3600 \cdot (256 - 0)} = 6,56 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с.}$$

Скорость движения слоя ионита в колонне составит:

$$w_{\text{ион}} = \frac{4 \cdot V_{\text{сл}}}{\pi \cdot D^2} = \frac{4 \cdot 6,56 \cdot 10^{-6}}{3,14 \cdot 1,6^2} = 3,26 \cdot 10^{-6} \text{ м/с или } 0,012 \text{ м/ч.}$$

Задача 9.1

Рассчитать загрузку реагентов в периодический кубовый реактор емкостью 5 м³ и коэффициентом заполнения 0,65 для получения различных марок фенолоальдегидных смол новолачного типа согласно рецептам, представленным в таблице 9.3, по заданию преподавателя.

Задача 9.2

Рассчитать загрузку реагентов в периодический кубовый реактор емкостью 6,3 м³ с коэффициентом заполнения 0,75 для получения резольных фенолоальдегидных смол по рецептам, приведенным в таблице 9.4. Рассчитать количество выделяющейся теплоты в условиях одного из рецептов примера 9.4 или 9.5, если при новолачной поликонденсации выделяется 588,6 кДж на 1 кг прореагировавшего фенола, а при образовании резольных смол – 335,2 кДж/кг. Остаточное содержание фенола принять для новолачных смол равным не более 4 %, а для резольных – не более 9 %.

Задача 9.3

Рассчитать количество выделяющейся теплоты в условиях одного из рецептов в таблице 9.4, если при поликонденсации выделяется 588,6 кДж на 1 кг прореагировавшего фенола. Остаточное содержание фенола в смоле принять равным 4 %.

Задача 9.4

Рассчитать количество выделяющейся теплоты в условиях одного из рецептов в таблице 9.5, если при поликонденсации выделяется 335,2 кДж на 1 кг прореагировавшего фенола. Остаточное содержание фенола – 9 %.

Задача 9.5

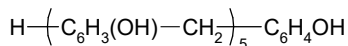
Рассчитайте степень поликонденсации новолачной фенолформальдегидной смолы, если средняя молекулярная масса – 648.

Задача 9.6

Какая получается смола: резольная или новолачная, если для поликонденсации израсходовано 15 кг фенола и 7,5 л формалина (содержание СН₂О в формалине около 40 г в 100 мл)?

Задача 9.7

Рассчитайте теоретические расходные коэффициенты сырья при производстве 1 т новолачной смолы, если фенол берут 97%-й чистоты, а формалин содержит (по массе) – 37 % формальдегида (его плотность 1100 кг/м³). Формулу смолы принять



Задача 9.8

При образовании новолака выделяется 0,6 кг воды и 36 кДж теплоты из расчета на 1 кг прореагировавшего фенола. Определите выделившуюся теплоту и массу воды, если для получения новолака израсходовано 200 кг формалина, а мольные соотношения фенола и формальдегида – 7:6. Массовая доля формальдегида в формалине – 0,37.

Задача 9.9

Рассчитать загрузку компонентов в барабанный смеситель на одну операцию получения порошкообразных пластических масс на основе фенолоальдегидных связующих по одному из нижеприведенных рецептов в таблице 9.5. На 1 м³ объема смесителя загружают 200...250 кг смеси компонентов. Емкость смесительного барабана – 10 м³.

Задача 9.10

Рассчитать ионообменную колонну для сорбции ионов платины анионитом АВ-17-8 в кипящем слое. Количество кислого водного раствора, поступающего в колонну, равно 15 м³/ч. Концентрация платины в поступающем растворе $C_0 = 150 \text{ м}^3/\text{ч}$, а в выходящем из колонны растворе – $C_k = 0,1 \text{ г/м}^3$. Содержание платины в анионите на входе в колонну $\bar{C}_0 = 30 \text{ кг платины/м}^3$. Средний диаметр частиц ионита 0,069 см. Коэффициент массопередачи, отнесенный к единице объема зерен ионита, $k'_v = 0,08 \text{ с}^{-1}$, порозность псевдоожиженного слоя $\epsilon = 0,6$. Плотность частиц набухшего анионита АВ-17-8 составляет: $\rho = 1520 \text{ кг/м}^3$.

Задача 9.11

Рассчитать число непрерывных реакторов ленточного типа и длительность ацелирования в каждом таком реакторе при производстве ацетатов целлюлозы. Исходные данные: производительность реакторов – 2000 кг/ч; ширина ленты – 1,7 м; длина одного ленточного реактора – 40 м; высота слоя продукта на ленте – 0,25 м; плотность влажного продукта на ленте – 800 кг/м³; скорость движения ленты – 2 м/ч.

Таблица 9.3

Рецепты новолачных фенолоальдегидных смол

Компоненты, масс. ч.	СФ-018	СФ-015	СФ-118	СФ-019	СФ-017	Идитол
Фенольное сырье	Фенол – 100	Фенол – 100	Фенол – 70, кредол – 30	Фенол – 70, кредол – 30	Фенол – 30, ксиле- нол – 20	Фенол – 1000
Альдегидное сырье	Формальдегид – 27,5	Формальдегид – 30	Фурфурол – 80	Формальдегид – 26,5	Формальдегид – 25	Формальдегид – 27
Катализатор	Соляная кислота ($\rho =$ $= T 1190 \text{ кг/м}^3$) – 0,5	Щавелевая кислота – 0,3	Гидроксид бария – 1, гид- роксид натрия – 1,5	Соляная кислота – 0,30	Соляная кислота – 0,5	Щавелевая кислота – 0,6
Смазка	Олеиновая кислота – 2,0	Олеиновая кислота – 2,5	Олеиновая кислота – 3,5	Олеиновая кислота – 1,5	Олеиновая кислота – 1,5	–

Таблица 9.4

Рецепты резольных фенолоальдегидных смол

Компоненты, масс.ч.	СФ-021	СФ-022	СФ-220	СФ-023	СФ-211	ВИАМ	К-6	Резорцино- феноло- формальдегидная	Фенолоспирты
Фенольное сырье	Фенол – 100	Кредол – 100	Трикредол – 100	Фенол – 70, кредол – 30	Фенол – 100, анилин – 55	Фенол – 100	Фенол – 100	Резорцин – 100 Фенол – 98,5	Фенол – 100
Альдегидное сырье	Формаль- дегид – 37	Формаль- дегид – 37	Фурфу- рол – 40	Формаль- дегид – 37	Формаль- дегид – 51,8	Формаль- дегид – 40	Формаль- дегид – 40,5	Формалин (40%-й) – 145	Формаль- дегид – 36,7– 79,8
Катализатор	Аммиак (25%- ый водный) – 1,5	Гидроксид бария – 1,0	Аммиак – 2,5	Гидроксид натрия – 1,5 и оксид маг- ния – 0,5	Аммиак – 6,0	Гидроксид бария – 1,0	Едкий натр – 1,0	25%-й гидроксид аммония – 7,25	Гидроксид натрия – 1,5–4

Таблица 9.5

Рецепты композиций на фенолоальдегидных связующих

Компоненты, масс.ч.	Рецепт 1 (для прессования)	Рецепт 2 (для литья)	Рецепт 3 (для новолачных смол)	Рецепт 4 (для резольных смол)
Связующее	42,8	50,3	35–45	40–50
Древесная мука	43,5	2,9	Наполнители – 40–60	Наполнители 51–45
Уротропин	6,5	7,5	3–7	0–2
Каолин, мумия или умбра	4,4	Каолин – 5	–	–
Нигрозин спиртораствори- мый	1,5	Мумия – 4,4	Краситель – 1–2	Краситель – 1,5–0
Оксид Са или Mg	0,9	СаО – 2,2	1–3	3,0–1
Стеарин или стеарат Са	0,7	Стеарин – 1,7	1–3	1,5–2

Задача 9.12

Рассчитать коэффициент теплопередачи от теплоносителя к реакционной массе реактора поликонденсации диэтиленгликоль-терефталата, если коэффициент теплоотдачи от теплоносителя к стенке аппарата равен $881 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, а коэффициент теплоотдачи от стенки аппарата к реакционной массе равен $800 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, толщина стенки 11 мм , коэффициент теплопроводности материала равен $17,5 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$.

Задача 9.13

Перхлорвинил получают хлорированием поливинилхлорида в хлорбензоле. Рассчитайте массу полученного перхлорвинила, объем хлор-газа (м^3 , н.у.) и число баллонов со сжиженным хлором, необходимым для обработки 200 т 12% -го раствора ПВХ, содержащего 56% связанного хлора (по массе). Полученный перхлорвинил содержит $0,72$ масс. доли хлора. Плотность хлора $3,21 \text{ кг/м}^3$, плотность сжиженного хлора – 1500 кг/м^3 . Объем газового баллона $0,04 \text{ м}^3$.

Задача 9.14

Вычислите массу фторопласта 4, которую теоретически можно получить полимеризацией тетрафторэтилена, содержащего $14,7 \text{ кг}$ связанного фтора. Анализ образца фторопласта показал наличие в нем $0,033$ масс. доли нефторсодержащих примесей.

Задача 9.15

Определите суточную производительность и интенсивность многотрубного реактора непрерывной варки целлюлозы, если в течение 1 ч он перерабатывает 80 м^3 еловой щепы. Расходный коэффициент еловой древесины составляет 5 м^3 на каждую тонну целлюлозы, а производственные потери 7% . Реактор имеет 8 труб длиной 10 м и диаметром $0,8 \text{ м}$ каждая.

Список литературы

1. *Гутник, С. П.* Примеры и задачи по технологии органического синтеза / С. П. Гутник, Г. Л. Кадоркина, В. Е. Сосонко. – М. : Химия, 1984. – 192 с.
2. *Вацулик, П.* Химия мономеров. – Т. 1. – М. : ИИЛ, 1960. – 738 с.
3. *Кирпичников, П. А.* Химия и технология синтетического каучука / П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович. – Л. : Химия, 1975. – 480 с.
4. *Розенберг, М. Э.* Полимеры на основе винилацетата. – Л. : Химия, 1983. – 176 с.
5. *Малкин, А. Я.* Полистирол / А. Я. Малкин, С. А. Вольфсон, В. Н. Кулезнев, Г. И. Файдель. – М. : Химия, 1975. – 288 с.
6. *Хрулев, М. В.* Поливинилхлорид. – М. ; Л. : Химия, 1964. – 264 с.
7. Краткий справочник физико-химических веществ / Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – Л. : Химия, 1983. – 232 с.
8. *Цибровский, Я.* Основы процессов химической технологии. – Л. : Химия, 1967. – 207 с.
9. *Павлов, К. Ф.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. – 9-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1981. – 560 с.
10. *Рид, Р.* Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л. : Химия, 1982. – 592 с.
11. Технология пластических масс / Под ред. В. В. Коршака. – М. : Химия, 1985. – 560 с.
12. *Николаев, А. Ф.* Технология пластических масс. – Л. : Химия, 1977. – 368 с.
13. *Николаев, А. Ф.* Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – М. ; Л. : Химия, 1966. – 768 с.
14. Получение и свойства поливинилхлорида. / Под ред. Е. Н. Зильбермана. – М. : Химия, 1968. – 432 с.
15. *Фигуровская, Н. П.* Ионообменные процессы. Теоретические основы, расчет и аппаратное оформление. Учебное пособие / Н. П. Фигуровская, Л. М. Журавлева, А. М. Чемерисова, Н. Н. Смирнов, В. А. Константинов. – Куйбышев : Куйбышевский авиационный институт, 1981. – 88 с.
16. *Патон, Т. К.* Технология алкидных смол. Составление рецептур и расчеты. – М. : Химия, 1970. – 128 с.

17. *Марек, О.* Акриловые полимеры / О. Марек, М. Томка. – М. ; Л. : Химия, 1966. – 320 с.
18. *Голосов, А. П.* Технология производства полиэтилена и полипропилена / А. П. Голосов, А. И. Динцес. – М. : Химия, 1978. – 216 с.
19. *Веселовская, Е. В.* Сополимеры этилена / Е. В. Веселовская, Н. Н. Серова, Ф. И. Дунтов, А. П. Голосов. – Л. : Химия, 1983. – 224 с.
20. *Сирота, А. Г.* Модификация структуры и свойств полиолефинов. – Л. : Химия, 1984. – 152 с.
21. *Варгафтик, Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М. : Химия, 1972. – 720 с.
22. *Романков, П. Г.* Примеры и задачи по курсу «Процессы и аппараты химической промышленности» / П. Г. Романков, И. И. Курочкина. – Л. : Химия, 1984. – 230 с.
23. Физические величины. Справочник / под ред. И. С. Григорьева. – М. : Энергоатомиздат, 1991.
24. *Волошин, Н. А.* Технология производства полипропилена : учебное пособие для рабочих профессий / Н. А. Волошин, Н. П. Шестак. – М. : НИИТЭХим, 1981. – 83 с.
25. *Иванюков, Д. В.* Полипропилен / Д. В. Иванюков, М. Л. Фридман. – М. : Химия, 1974. – 327 с.
26. *Гюттенберг, Г.* Полиизобутилен. – Л. : ГНТИ, 1962. – 352 с.
27. *Липатов, Ю. С.* Теплофизические и реологические характеристики полимеров. Справочник. – Киев : Наукова Думка, 1977. – 244 с.
28. *Бахман, А.* Фенопласты / А. Бахман, К. Мюллер. – М. : Химия, 1978. – 288 с.
29. *Кноп, А.* Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб – М. : Химия, 1983. – 280 с.
30. *Петров, Г. С.* Термореактивные смолы и пластические массы / Г. С. Петров, А. Н. Левин. – М. : ГХП, 1959. – 310 с.
31. *Крыжановский, В. К.* Прикладная физика полимерных материалов / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов. – СПб. : Изд-во СПб ГТИ (ТУ), 2001. – 262 с.
32. Справочник химика. – Т. 3. – М. : ГХНИ, 1952. – 1027 с.
33. *Клаузнер, Г. М.* Опыт разработки и внедрения прогрессивных резорциновых смол. – Тюмень: Тюменское областное правление Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, 1982. – 65 с.

*Нэля Михайловна РОВКИНА,
Алексей Алексеевич ЛЯПКОВ*

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ
СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ
Учебное пособие

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Корректор *Ю. Н. Теплова*
Выпускающий *Т. А. Быченкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967
www.lanbook.com

пункт меню «Где купить»
раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109263, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 178-65-85, 722-72-30; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг
Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 26.04.19.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90^{1/16}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 10,50. Тираж 100 экз.

Заказ № 342-19.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские технологии».

109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.