МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева

Институт химических и биологических технологий

Кафедра «Химическая и биохимическая инженерия»

Меңлібай Қадыржан Махмудұлы

«Проект установки эпоксидирования пропилена пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе»

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
к дипломному проекту

Специальность 5В072100 – Химическая технология органических веществ

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева

Институт химических и биологических технологий

Кафедра «Химическая и биохимическая инженерия»

Меңлібай Қадыржан Махмудұлы

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой
«Химическая и
биохимическая инженерия»
PhD доктор, ассоц. Профессор

_____ Х.С.Рафикова
«18» мая 2021 г.

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

к дипломному проекту

«Проект установки эпоксидирования пропилена пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе»

по специальности 5В072100 – Химическая технология органических веществ

Выполнил Меңлібай Қ.М.

Научный руководитель д.х.н., профессор Селенова Б.С.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева

Институт химических и биологических технологий

Кафедра «Химическая и биохимическая инженерия»

5В072100 – Химическая технология органических веществ

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
«Химическая и
биохимическая инженерия»
PhD доктор, ассоц. Профессор

_____ Х.С.Рафикова

«7» декабря 2021 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломного проекта

Обучающемуся Меңлібай Қадыржан Махмудұлы

Тема: Проект установки эпоксидирования пропилена пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе

(тема дипломной работы)

Утверждена *приказом Ректора Университета № 2131–б от "24" ноябрь 2020 г.*

Срок сдачи законченной работы *"16" мая 2021г.*

Исходные данные к дипломной работе: Производительность установки 80000 т/г

Краткое содержание дипломной работы:

а) Литературный обзор
б) Технологический раздел
в) вопросы безопасности жизнедеятельности и охраны труда
г) расчет экономической эффективности разработки

Перечень графическогоматериала: Схема основного аппарата; Схема автоматизации; Представлены 6 слайдов презентации работы.

Рекомендуемая основная литература: из 18 наименований 10 основных и 8 дополнительных.

ГРАФИК
подготовки дипломной работы (проекта)

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Основная часть. Литературный обзор	Январь	Выполнены
Технологический раздел	Февраль	Выполнены
Расчетный раздел	Март	Выполнены
Графический раздел	Май	Выполнены

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченный дипломный проект с указанием относящихся к ним разделов проекта

Наименования разделов	**Консультанты,И.О.Ф. (уч. степень, звание)**	**Дата подписания**	**Подпись**
Научный руководитель	Селенова Б.С., PhD доктор, ассоц. профессор	16.05.2021 г.	
Нормоконтролер	А.Т. Хабиев, PhD доктор, ассоц. профессор	15.05.2021 г.	

Научный руководитель _____ Селенова Б.С.

Задание принял к исполнению обучающийся_ _____ _Меңлібай Қ.М.

АННОТАЦИЯ

Бұл тезисте 28 бет, 4 иллюстрация, 7 кесте және 18 пайдаланылған әдеби көздер бар.

Түйінді сөздер: пропилен, сутегі асқын тотығы, катализатор, пропилен оксиді, эпоксидтеу.

Жұмыс мақсаты: материалдық және жылу балансының технологиялық есептеулерін жүргізу және қондырғының негізгі аппараты – пропилен оксиді синтездеу реакторының геометриялық өлшердерін анықтау.

Жұмыстың әдістері немесе әдіснамасы: пропилен оксидін синтездеудің қолданыстыағы өнеркәсіптік технологияларын жаңа технологияларын салыстырмалы талдау, ең жаңа шетелдік технологияны – HPPO(hydrogen peroxide to propylene oxide) технологиясы деп аталатын титаносиликат катализаторында пропиленді гидропероксидті эпоксидтеуді жобалау үшін таңдауды негіздеу.

Жұмыс нәтижелері және олардың жаңалығы: HPPO қондырғыысының технологиялық есептеулері жүргізілді, реактордың геометриялық өлшердері анықталды. Технологиялық процесті басқару және автоматтандыру жүйелері сипатталып, жобаланған қондырғыдағы қауіпсіздік шараларын ұйымдастыру қарастырылған. Жобаланатын зауыттың құрылысы үшін Атырау облысының Қарабатан стациясында ұсыныс жасалды, қазір полипропилен мен полиэтилен өндірісі бойынша интеграцияланған газ-химия кешені аяқталуда.

АННОТАЦИЯ

Работа содержит 28 страниц, 7 иллюстраций, 8 таблицы и 18 использованных литературных источников.

Ключевые слова: Пропилен, пероксид водорода, катализатор, пропилен оксид, эпоксидирование.

Цель работы: провести технологические расчеты материальных и тепловых балансов и определение геометрических размеров основного аппарата установки - реактора синтеза пропилен оксида.

Методы или методология проведения работ: Сравнительный анализ действующих промышленных технологий синтеза пропилен оксида с новыми разработками, обоснование выбора для проектирования новейшей зарубежной технологии - гидропероксидного эпоксидирование пропилена на титаносиликатном катализаторе, так называемую технологию HPPO – Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide, подбор стандартного оборудования и проведение технологического и конструктивного расчетов для данного процесса.

Результаты работы и их новизна: проведены технологические расчеты установки HPPO, определены геометрические размеры реактора. Описана системы контроля и автоматизации технологического процесса, а также рассмотрена организация по технике безопасности на проектируемой установке.

Местоположением для строительства проектируемой установки предложено станция Карабатан Атырауской области, где на данный момент завершается интегрированный газохимический комплекс по производству полипропилена и полиэтилена.

ANNOTATION

This thesis contains 28 pages, 7 illustrations, 8 tables and 18 references.

Key words: propylene, hydrogen peroxide, catalyst, propylene oxide, epoxidation.

The purpose of the work: technological calculation of material and heat balances and determine the geometric dimensions of the main apparatus of the installation of propylene oxide synthesis reactor.

Methods or methodology of work: comparative analysis of existing industrial technologies for the synthesis of propylene oxide with new developments, substantiation of the choice for the design of the latest foreign technology – hydroperoxide epoxidation of propylene on a titanosilicate catalyst, the called HPPO technology selection of standard equipment and carrying out technological and constructive calculations for this process.

The results of the work and their novelty: technological calculations of the HPPO installation were carried out, the geometric dimensions of the reactor were determined. The system of control and automation of the technological process is described, as well as the organization for safety measures at the projected installation. The location for the construction of the projected plant was proposed at the Karabatan station of the Atyrau region, where an integrated gas chemical complex for the production of polypropylene is currently being completed.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение		9
1	Литературный обзор	10
1.1	Производство пропиленоксида	10
1.2	Хлоргидринная технология получения пропиленоксида	10
1.3	Гидропероксидное эпоксидирования	12
1.4	Эпоксидирование пропилена пероксидом водорода (HPPO)	14
2	Технологическая часть	15
2.1	Описание технологии процесса HPPO	15
2.2	Параметры процесса	16
3	Технологические расчеты	17
3.1	Материальный баланс	17
3.2	Тепловой баланс реактора	19
3.3	Расчет размера реактора	20
4	Автоматизация и управление процессом	22
5	Экономическая часть	24
5.1	Расчет капитальных затрат	24
5.2	Расчет основных технико-экономических показателей	25
6	Экологическая безопасность	26
6.1	Производственная безопасность	26
6.2	Экология процесса	26
	Заключение	28
	Список литературы	29
	Приложение А – Сборочный чертеж реактора	30

ВВЕДЕНИЕ

Оксид пропилена является одним из базовых продуктов нефтехимической промышленности. Большая часть получаемого оксида пропилена (ОП) используется как основной компонент в производстве полиуретанов. Часть производимого ОП используются в синтезе гликолевых эфиров и неионогенных ПАВ и пропиленгликолей. Пропиленгликоли применяются в производстве полиэфирных смол, моющих средств, красок и т.д. Спрос на ОП ежегодно растет на 4-5%.

Мировое производство ОП в основном базируется на следующих способах: гидропероксидное эпоксидирование (Халкон-процесс) и хлоргидринирование. У каждой из этих технологии есть свои преимущества и недостатки.

В настоящее время в промышленность внедрена еще одна технология производства ОП, основанное на прямом окислении пропилена пероксидом водорода. Данный процесс обеспечивает получение целевого продукта чистотой более 96%. Так, в 2009 году в Бельгии по этой технологии запущен завод мощностью 300 тыс. тонн в год, а в 2011 году в Таиланде с мощностью 390 тыс.тонн в год.

В нашей стране оксид пропилена не производится, однако учитывая Программу развития нефтегазохимической промышленности Республики Казахстан и строительство первого интегрированного газохимического комплекса в Атырауской области, внедрение и запуск установки синтеза пропилен оксида по современной технологии имеет важное перспективное значение.

1 Литературный обзор

1.1 Мировые мощности производства пропиленоксида

В мировом масштабе пропиленоксид относится к широко востребованному продукту органического и нефтехимического синтеза. Это связано с тем, что производства полиуретанов напрямую связаны с производством ОП. Полиуретаны благодаря прочностным характеристикам широко используются в различных отраслях экономики стран мира. В мировом производстве ОП основными разработчиками технологии являются такие компании как Dow (1,9 млн. тонн/год), Lyondell (2,1 млн. тонн/год) и Shell/BASF (0,9 млн. тонн/год), а также Sumimoto, Repsol и Huntsman [1]. В 2006 году 250 тыс. тонн ОП было выпущено углехимическим заводом CNOOC-Shell в г. Нанхай (Китай). Sinopec Zhenhai Ref Chem и Lyondell Chemical в 2010 году запустили совместное производство окиси пропилена и мономеров стирола. Проектная мощность завода около 300 тыс. тонн в год. Помимо китайских компании методом совместного получения ОП и мономеров стирола занимается предприятия Lyondell и Bayer, который ежегодно выпускает 300тыс. тонн. В Германии компания Dow Stadte, по технологии хлоргидринирования выпускает около 600 тыс. тонн в год [1-3].

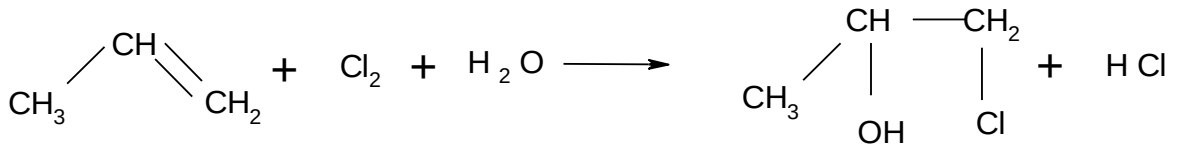
До конца 70-х гг прошлого века подавляющее большинство промышленного производства ОП было основано на хлоргидринной технологией, а начиная с 80-х годов активно внедрялась технология совместного получения пропиленоксида и стирола в Халкон-процессе [4-6].

С 2006 года в промышленность начали внедрять процесс производства пропилен оксида из пропилена и пероксида водорода на титаносиликатных катализаторах.

1.2 Хлоргидринный способ производства пропиленоксида

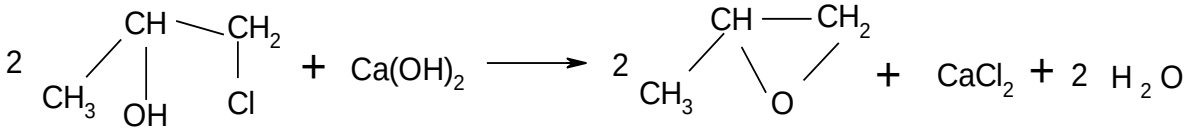
Химизм процесса хлоргидринирования описывается следующими превращениями[4]:

На первой стадии из пропилена, хлора и воды получают пропиленхлоргидрин:



(1)

Затем пропиленхлоргидрин омыляют известковым молоком:



(2)

В целях снижения дополнительных продуктов как 1,2-дихлорпропана и дихлорпропилового эфира, содержание пропиленхлоргидрина в воде регулируют так, чтобы оно не превышало 50-60 кг/м^3.

Технологическая схема производства окиси пропилена методом хлоргидрирования представлена на рисунке 1.

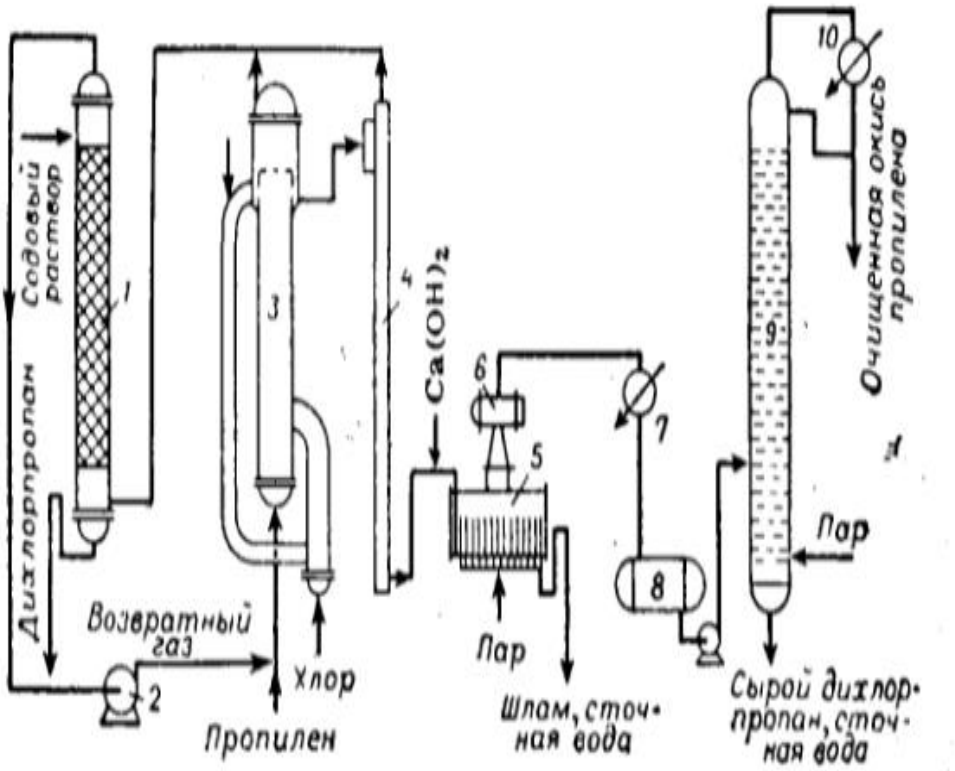


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема установки синтеза пропиленоксида методом хлоргидрирования [6]

1-промывная колонна с содовым раствором, 2 - компрессор, 3 - колонна для хлоргидрина, 4 - дегазационная колонна, 5 - гидролизер, 6 - дефлегматор, 7 - конденсатор для неочищенной окиси пропилена, 8 - емкость для неочищенной окиси пропилена, 9 - тарельчатая колонна, 10 - конденсатор для очищенной окиси пропиленах.

Сырье – пропан-пропиленовая фракция и хлор подаются в колонну для хлоргидрина 3. При этом часть реакционного раствора подается в дегазационную колонну 4. Через верхнюю часть перепускной трубы 3 подается свежая вода. Температура в колонне поддерживается в интервале 40-45^{0}С. Реакционная смесь с верха колонн 3 и 4 направляется в промывную колонну 1, заполненную кольцами Рашига. Верх колонны 1 подается содовый раствор для поглощения из реакционной смеси дихлорпропана. Отделившаяся от дихлорпропана фракция пропан-пропилена компрессором 2 возвращается в процесс.

Образовавшийся пропиленхлоргидрин из колонны 4 направляется в гидролизер 5, смешивается с известковым молоком и превращается в окись пропилена. В каждую ячейку гидролизера подают пар и нагревают до 70-80С. Из верха гидролизера раствор пропиленоксида направляется в дефлегматор 6, далее через холодильник 7 в емкость 8. Из емкости 8 сырец подается в ректификационную колонну 9 для выделение из него чистого окись пропиленоксида.

Установки получения пропиленоксида методом хлоргидрирования имеют высокую производительность. Выход целевого продукта достигает 80%.

Значительный расход хлора и большое количество загрязненных хлороорганикой сточных вод являются основными недостатками этого способа. На тонну производимого ОП расходуется 1.7–2 тонны хлора [6].

1.3 Способ совместного получения стирола и пропиленоксида

Эпоксидирование пропилена в этом способе (Халкон-процесс) осуществляется гидропероксидом этилбензола (или третбутилгидропероксидом) под действием гомогенного металлокомплексного катализатора. Процесс является многостадийным. Эпоксидирование пропилена гидропероксидом протекает по следующему уравнению:

$$ROOH + RCH{=}CH_2 \longrightarrow ROH + \overset{\diagup O \diagdown}{RCH\text{-}CH_2} \qquad (3)$$

В данном методе [7] конверсия гидропероксида составляет 97%, а селективность по оксиду пропилена достигает 95%.

На рисунке 2 представлена традиционная технологическая схема совместного получения стирола и пропиленоксида.

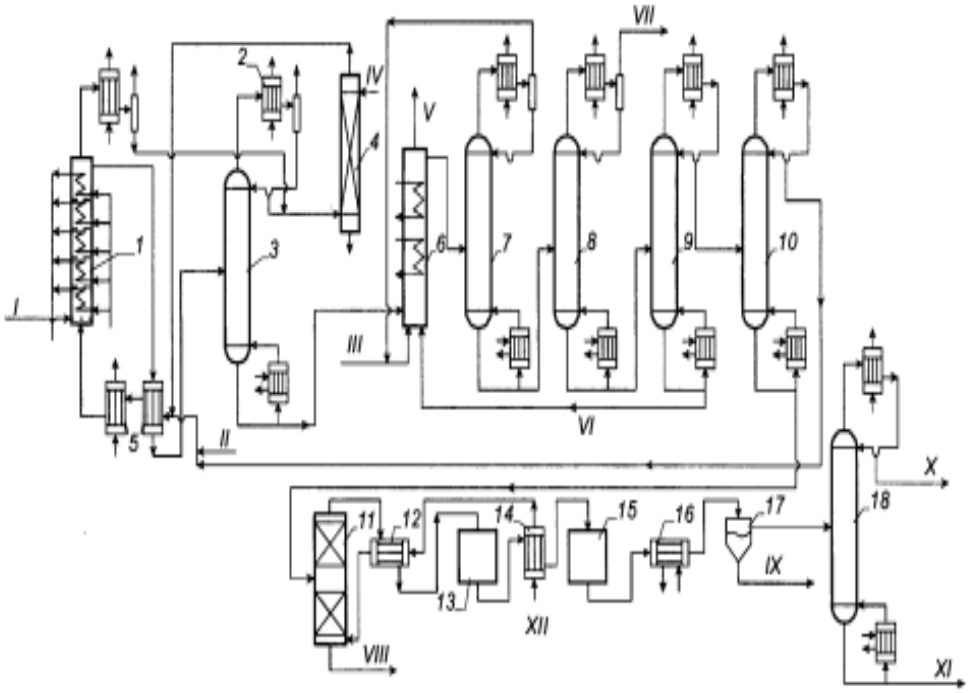


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема совместного получения стирола и пропиленоксида[7]

1 – Колонна синтеза гидроперекиси; 2 – конденсатор; 3,7–10,18 – ректификационные колонны; 4 – скруббер щелочной очистки; 5,12,14 – теплообменники; 6 – колонна эпоксидирование; 11 – испаритель; 13,15 – реакторы дегиратации; 16 – холодильник; 17 – сосуд.

Окисление этилбензола осуществляется в тарельчатой колонне 1, на тарелках расположены змеевики для отвода тепла. Парогазовая смесь, выделяемая из верхней части реактора направляется в конденсатор 2. Так как в ректификационной колонне 3 этилбензол отгоняется с примесями кислот, также поступает в скруббер 4. Концентрат гидропероксида из кубового остатка направляется в колонну эпоксидирования 6. Катализатор из куба колонны 9 и пропилен из колонны 7 подаются в нижнюю часть колонны 6. Продукт с раствором катализатора из верхней части колонны направляют в колонну 7 где отгоняют пропилен. Образовавшиеся газы из верхней части колонны сжигают или утилизируют. Кубовой продукт поступает в ректификационную колонну 8 для выделения в качестве дистиллята пропиленоксида. Кубовая жидкость отделяется от катализаторного раствора в колонне 9 и направляется в ректификационную колонну 10 для отделения этилбензола от метилфенилкарбинола(МФК), а катализаторный раствор возвращается обратно в колонну 6. Смесь МФК и ацетофенона в испарителе 11, перегретым паром отделяют от смол метилфенилкарбинол и ацетофенон. Перегретая до 300^0С

смесь, направляется в реактор 13 для дегидратации МФК. Из-за эндотермического эффекта продукты дегидратации перегреваются в теплообменнике 14, затем подают в реактор 15.

Таким образом, рассмотренная технология представляет сложную систему, включающую множество рециклов по исходным реагентам и катализатору, что приводит к увеличению энергетических затрат.

1.4 Эпоксидирование пропилена пероксидом водорода (Технология HPPO)

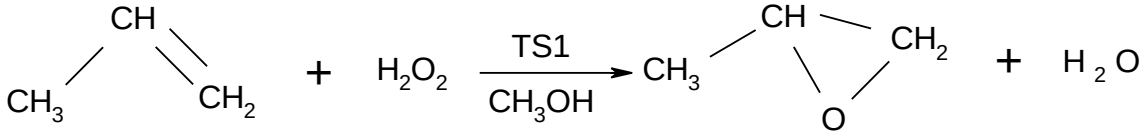
Технология HPPO (технология hydrogen peroxide to propylene oxide) имеет существенные преимущества над обычными технологиями получения оксида пропилена – как с экономической точки зрения, так и в плане экологии. Так, компании Dow и BASF в 2007 году провели совместное исследование с анализом эко-эффективности – по методике, предложенной специалистами BASF. В результате было установлено, что применение HPPO позволяет уменьшить (по сравнению с существующими технологиями) объемы сточных вод на 70-80 процентов, а энергопотребление – примерно на 35 процентов. Кроме того, новая разработка является экологически безопасной, что связано с полным отсутствием каких-либо побочных продуктов (за исключением воды). Сооружение установок, функционирующих по технологии HPPO, обходится значительно (до 25%) дешевле по сравнению с обычными вариантами; это обусловлено меньшей потребностью в инфраструктуре, меньшей площадью отчуждения и использованием простых видов сырья [10].

Процесс осуществляется на гетерогенном (TS1 силикат титана) катализаторе, перекисью водорода в среде метанола:

Следует отметить, что титансодержащие катализаторы TS1 при взаимодействии с пероксидом водорода способны образовывать реакционноспособные титангидропероксидные комплексы. Это свойство титаносиликалитных молекулярных сит стало импульсом к развитию катализа реакции экпоксидирования пропилена [8,9].

В настоящее время в промышленных заводах по производству ОП по технологии HPPO в качестве наиболее высокоактивного и селективного катализатора применяют TS1. При этом растворитель оказывает большое влияние на каталитическую активность TS1 в реакциях эпоксидирования олефинов.

Реакция эпоксидирования по данному процессу протекает следующим образом:



(4)

2 Технологическая часть

2.1 Описание технологии процесса HPPO

Для проектируемой установки синтеза ОП была выбрана технология совместного производства BASF(Германия) – DOW(Германия – США) – HPPO process. На рисунке 3 приведена упрощенная принципиальная технологическая схема этого производства.

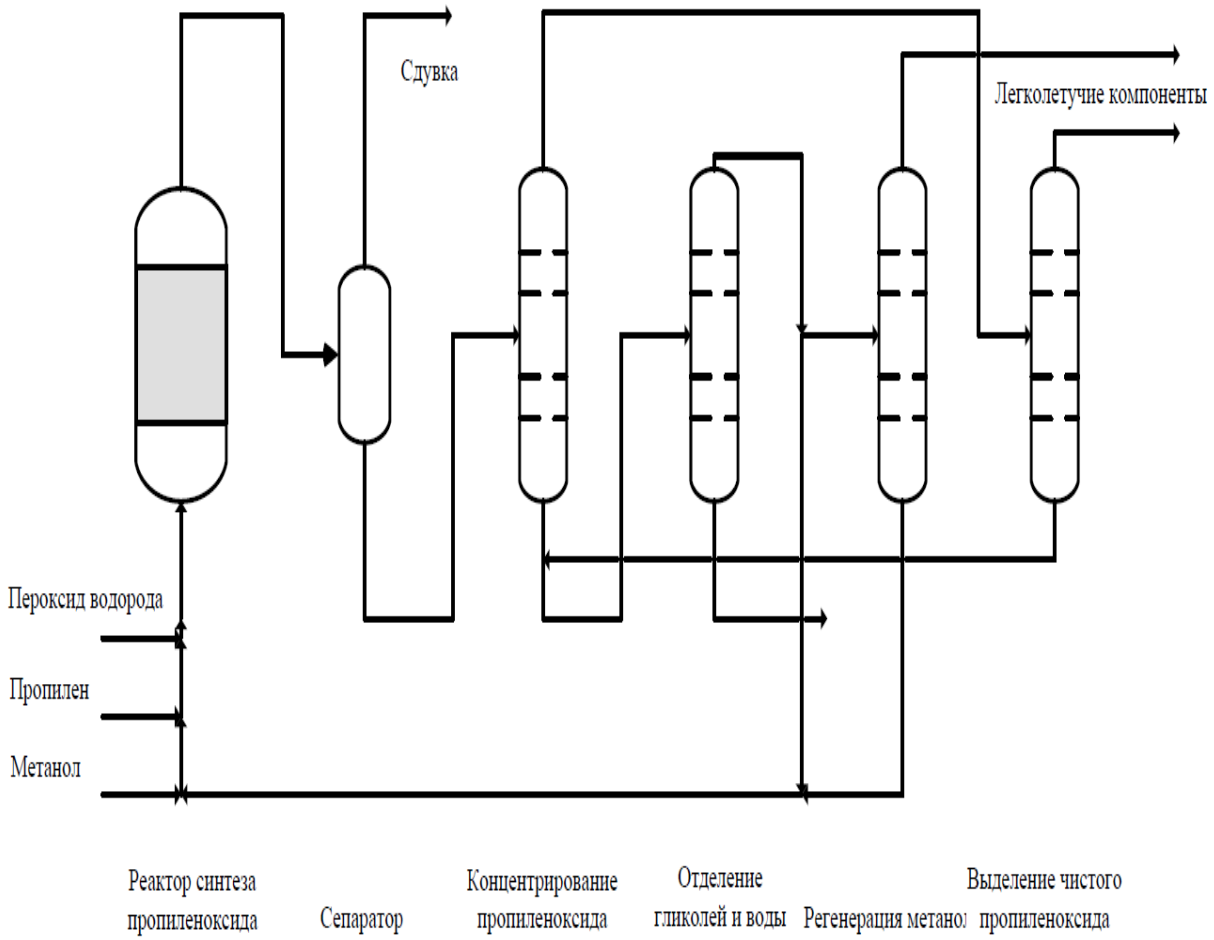


Рисунок 3 – Упрощенная принципиальная технологическая схема синтеза пропиленоксида по методу BASF-DOW[11]

Потоки водного раствора пероксида водорода (10% масс.), пропилена и метанола подаются в реактор со стационарным слоем титаносиликатного катализатора. Из реактора реакционная смесь подается в сепаратор, где осуществляется сдувка инертных примесей (газа). Далее катализат направляется в ректификационную колонну, где из реакционного раствора отгоняется пропиленоксид. Пропиленоксид-сырец направляется в блок экстрактивной ректификации. Водно-метанольный раствор, выходящий с низа ректификационной колонны, содержит все побочные продукты реакции, поэтому на следующей колонне из него отгоняются побочные продукты и вода.

Верхний продукт этой колонны – метанол далее подается на регенерацию, в колонне регенерации от него отделяется легколетучие компоненты, а метанол возвращается в процесс.

Пропиленоксид-сырец попадает в колонну экстрактивной ректификации, где с помощью разделяющего агента происходит выделение пропиленоксида чистотой 99,9% масс.

2.2 Параметры процесса

Параметры процесса:

Давление в реакторе 0.5-1мПа;

Температура 30-50^{0}С.

В данном процессе реакция протекает при относительно мягких условиях. Поэтому образуется только небольшое количество побочных продуктов. Благодаря оптимизированным технологическим параметрам процесса достигается высокая селективность синтеза пропиленоксида, который составляет 99.9%. Тепловой эффект составляет +222кДж/моль. Так как реакция сильно экзотермична, часть тепла отводится с помощью теплообенника на линии циркуляции реактора. Давление реакционной смеси при выходе из реактора снижают до чуть выше атмосферного.

3 Технологические расчёты

3.1 Материальный баланс

Исходные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Исходные данные.

Наименование параметров	**Обозначение**	**Ед. измерения**	**Значения**
1. Производительность по оксиду пропилена	$G_{оп}$	тыс.т/год	80
2.Число рабочих часов установки в году	n	ч	320
3. Потери оксда пропилена $G_{оп}^{осм} = \frac{0{,}06 \cdot G_{оп} \cdot 1000}{n}$, кг/ч в том числе потери за счет осмоления оксида пропилена в реакторах эпоксидирования	$П_{оп}$	%мас.	0,06
4.Мольное соотношение C_3H_6:H2O2	$N_{C_3H_6} : N_{н2о2}$	моли	7,5:1
5.Рабочая температура	t	С	30-50
6.Давление в реакторе	p	МПа	0,5-1
7.Катализатор	Силикат титана		TS1

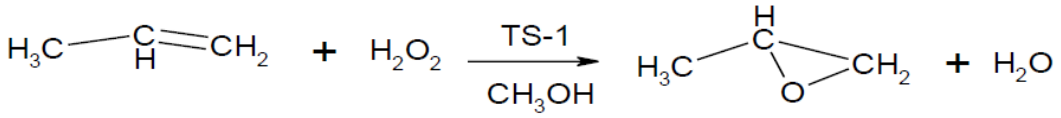
Рассчитаем материальный баланс узла синтеза ОП эпоксидированием пропилена 10% пероксидом водорода во входном потоке производительностью 80тыс. тонн в год. Материальный баланс реактора (таблица 2).

Часовая производительность процесса по оксиду пропилена составляет 10 417 кг/ч. Расход пероксида водорода определяем, исходя из стехиометрических соотношений эпоксидирования пропилена пероксидом водорода в кг/ч. Эпоксидирование проводят в водном растворе H_2O_2 в среде метанола, состав которого H_2O_2 10 % масс.

Мощность установки 80 тысяч тонн в год.

Часовая производительность установки:

$G_{сут}$ = (80000)/320=250 т/сут = 10 417 кг/ч



(5)

Расход пропилена и расчет количества образовавшихся продуктов реакции, проводим, исходя из соответствующих стехиометрических соотношений с учетом доли H_2O_2, кг/ч.

Молекулярная масса $M_{н2о2}$ = 34 г/моль

Молекулярная масса пропилена $M_{пр}$ = 42 г/моль

Молекулярная масса окиси пропилена $M_{оп}$ = 58 г/моль

Производительность по оксиду пропилена $G_{оп}$ = 10417 кг/ч = 10,417 т/ч

Потери окиси пропилена за счет осмоления оксида пропилена в реакторе эпоксидирования составит по данным производителей:

$G_{осм\ оп} = G_{оп} * 0,06 * 1000/320 = 625,02$ кг/ч (6)

Расход пропилена С3Н6 на основную реакцию процесса

42 - 58

X - 11042,02 X = 7995,95 кг/ч пропилена

В реакции должен участвовать пероксид водорода

42 - 34

7995,95 - X X = 6472,91 кг/ч H2O2

$G_{н2о2}$ = 6472,91 кг/ч

С учетом содержания H_2O_2 в растворе в количестве 10 масс. % в реакторе есть водный раствор метанола в количестве

$G_{рас} = 90 * 6472,91/10 = 58256,19$ кг/ч

По опыту фактически в процессе должно участвовать пропилена в соотношении C_3H_6:H_2O_2 = 7,5:1

34 - 7,5 * 42

6472,91 - X

$G_{пр} = 6472,91 * 7,5 * 42/34 = 59969,6$ кг/ч

Выделяется вода

58 - 18

11042,02 - X. $G_{н2о} = 11042,02 * 18/58 = 3426,83$ кг/ч

Таблица 2 – Материальный баланс реактора

Приход			Расход		
Вещество	кг/ч	%	Вещество	кг/ч	%
Пропилен	59969,6	48,09	Оксид пропилена	11042,02	25,21
Пероксид водорода	6472,91	5,19	Вода	9899,74	7,94
Метанол	51783,28	41,53	Метанол	51783,28	41,53
Вода	6472,91	5,19	пропилен	51973,66	41,68
Итого:	124698,7	100,0	Итого:	124698,7	100

3.2 Тепловой баланс реактора

По уравнению найдем количество тепла, выделяемое в результате реакции:

$H_2O_2 + CH_3\text{-}CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3\text{-}CHO\text{-}CH_2$ + 222 кДж/моль; (7)

$\Delta H_{р.}$ = -285,83 + (-92,82) - ((-136,1)+(-20,42))=-222 кДж/моль; (8)

$Q_р$ = (11042,02/58·1000)*222 = 42 264 283,4 кДж/ч. (9)

Теплоемкости отдельных компонентов представлены в таблице 3:

Таблица 3 – Теплоемкость[12]

№	Вещество	ΔH^0_{298}, кДж/моль	$C_р$, кДж/(К·моль)
1	H_2O_2	- 20,4	2,62
2	C_3H_6	- 136,1	1,93
3	C_3H_6O	- 92,82	2,13
4	H_2O	- 285,83	4,18
5	CH_3OH	- 238	3,2

Физическое тепло поступающих в реактор веществ при 30^0С:

Q = c * G * T (10)

$Q_{пероксид}$ = 2,64 * 6472,91/34 * 303 = 152288,53 кДж/ч;

$Q_{пропилен}$ = 1,93 * 59969,6/42 * 303 = 834991 кДж/ч;

$Q_{метанол}$ = 3,2 * 51783,28/32 * 303 = 1569033,4 кДж/ч;

$Q_{вода}$ = 4,18 * 6472,91/18 * 303 = 455455,5 кДж/ч;

Суммарное тепло, вносимое в реактор реагентами:

$Q_{вх} = Q_{пероксид} + Q_{пропилен} + Q_{метанол} + Q_{вода}$ (11)

$Q_{вх}$ = 152288,53 + 834991 + 1569033,4 + 455455,5 = 3011768,4 кДж/ч.

Общее количество теплоты, поступающей в реактор:

$Q_{пр} = Q_р + Q_{вх}$ (12)

$Q_{пр}$ = 42264283,4 + 3710239,19 = 45276051,8 кДж/ч.

Потери тепла в окружающую среду составляют 3 % от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ:

$Q_{потерь}$ = 0,03 • 45276051,8 = 1358281,55 кДж/ч.

Физическое тепло покидающих реактор веществ при 50^0С:

$Q_{пропоксид}$ = 2,135 * 11042,02/42 * 323 = 181300,8 кДж/ч;

$Q_{вода}$ = 4,2 * 9899,74/18 * 323 = 746110,4 кДж/ч;

$Q_{метанол}$ = 3,2 * 51783,28/32 * 323 = 1672599,9 кДж/ч;

$Q_{пропилен}$ = 1,93 * 51973,66/42 * 323 = 771425,2 кДж/ч;

Суммарное тепло покидающих реактор веществ:

$Q_{вых} = \sum Q_{прод}$ (13)

$Q_{вых}$ = 181300,8 + 746110,4 + 1672599,9 + 771425,2 = 3371436,3 кДж/ч.

Тепло, которое необходимо уводить из реактора:

$Q_{отв} = Q_{пр} - Q_{расх} - Q_{потерь}$ (14)

$Q_{отв}$ = 45276051,8 - 3371436,3 - 1358281,55 = 40546334 кДж/ч.

Тепловой баланс представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Тепловой баланс реактора

Приход, кДж/ч		Расход, кДж/ч	
$Q_{пероксид}$	152288,53	$Q_{пропоксид}$	181300,8
$Q_{пропилен}$	834991	$Q_{вода}$	746110,4
$Q_{метанол}$	1569033,4	$Q_{метанол}$	1672599,9
$Q_{вода}$	455455,5	$Q_{пропилен}$	771425,2
$Q_р$	42264283,4	$Q_{потерь}$	1358281,55
		$Q_{отв}$	40546334
Итого:	45276051,8	Итого:	45276051,8

3.3 Расчет размеров реактора

Процесс эпоксидирования протекает в каскаде из 3-х последовательно соединенных реакторов, каждый из которых снабжен рубашкой, лопастной мешалкой и змеевиками, вмонтированными в реактор.

Для этого определяем количество реакторов в блоке эпоксидирования. На промышленной установке установлен реактор со следующими характеристиками

Объем $V_р = 25 м^2$

Диаметр $D_{ап} = 1,2 м$

Высота цилиндрической части $Н_р = 4,0 м$

Поверхность теплообмена $F_т = 112 м^2$

Рабочая температура в реакторе $t_р$ до 50^oC

в трубном пространстве $t_{хл}$ $30 \div 50^oC$

Коэффициент заполнения реактора $\gamma = 0,7$

Давление в реакторе $Р_р$ до 1,0 МПа

в трубном пространстве $Р_{зм}$ до 1,0 МПа

Диаметр труб

внутренний $d_{вн} = 0,25 м$

наружный $d_{н} = 0{,}32$м

Среднее время пребывания эпоксидата в реакторах $\tau_{ср} = 1{,}2$ч

Определение количества реакторов:

Реакционный объем определяют по формуле

$V_{р}^{общ} = \frac{G_{з}}{\rho_{р.м} \cdot \gamma}$; м^3,

где $G_{з}$ - количество эпоксидата (кг/ч);

$\rho_{р.м}$ - плотность реакционной массы (кг/м^3);

γ - коэффициент заполнения.

Количество реакторов составит:

$$n_{р} = \frac{V_{р}^{общ}}{V_{р}}; \text{штук}$$

$V_{общ}$ = 124698,7/0.7*834 = 213,6 м3

n = 213,6/25 = 9

При 3-х работающих реакторах в технологической нитке число ниток составит

$$n_{н} = \frac{n_{р}}{3}; \text{ штук}$$

n = 9/3 = 3

4 Автоматизация и управление процессом

Автоматизирование процесса НРРО решает ряд проблем:

1. Стабилизация температурных режимов, недопускает образования побочных реакции;
2. Увеличивает выход товарной продукции;
3. Уменьшает материальные и энергетические затраты;
4. Улучшение качественных показателей конечной продукции;

Целью является снижение удельного расхода реагентов и энергоресурсов.

На рисунке 4 представлена принципиальная схема реализации способа.

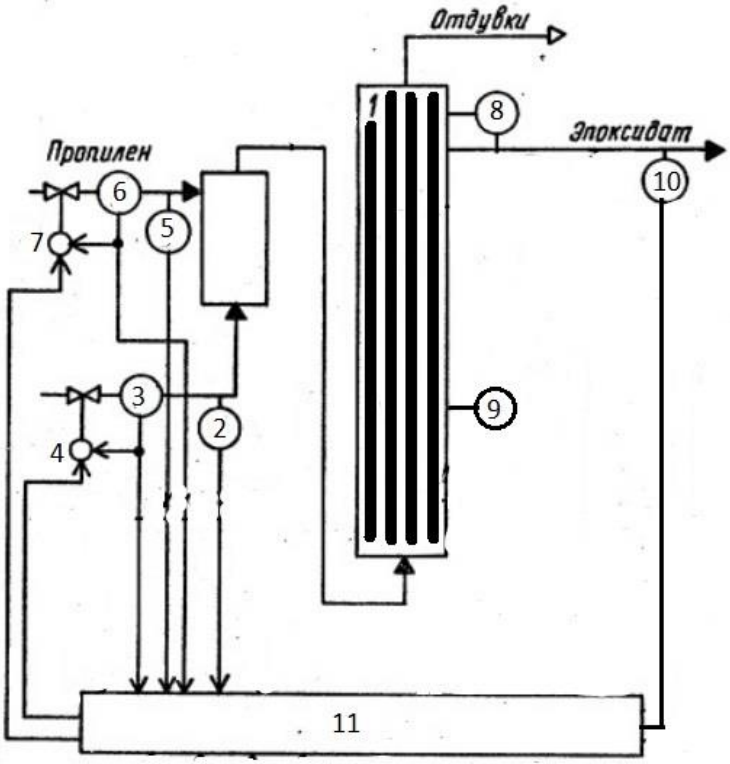


Рисунок 4 – Схема автоматизации и управления процессом

Схема содержит реактор 1, датчик 2 концентрации пероксида водорода, датчик 3 расхода пероксида водорода, регулятор 4 расхода пероксида водорода, датчик 5 концентрации пропилена, датчик 6 расхода пропилена, регулятор 7 расхода пропилена, датчик 8 давления в реакторе, датчик 9 температуры в реакторе, датчик 10 концентрации окиси пропилена на выходе из реактора, вычислительное устройсво 11.

Для автоматизации технологии были выбраны следующие приборы, которые представлены на рисунках 5, 6.

Рисунок 5 – Термопреобразователи сопротивления Метран 2000 [13]

Рисунок 6 – Вихревой расходомер Rosemount серии 8800D [14]

5 Экономическая часть

5.1 Расчет капитальных затрат

Поскольку технологии НРРО реакция протекает экзотермический, поэтому часть тепла отводится с реакторов. Тепловой расчет состоит из определения тепловой нагрузки на реактор. Под тепловой нагрузкой понимается тепло, которое необходимо отвести из реактора. В связи с этим данная технология не требует высоких энергетических затрат. В таблице 5 приведена примерная стоимость аппаратов и устройств.

Таблица 5 – Капитальные затраты на оборудование

Наименование оборудования	Кол. Обор.	Цена ед. оборуд,тыс тг	Сумма затрат тыс.тг
Реактор	9	200000	1800000
Ректификационная колонна	3	142900	428700
Отпарная колонна	6	120000	720000
Абсорбер	3	145000	435000
Концентрационная колонна	3	120000	360000
Регенерационная колонна	3	100000	300000
Теплообменник	9	10000	90000
Сепаратор	6	17000	102000
Метанольная колонна	3	80000	240000
Смеситель	3	13700	41100
Насос	20	15000	300000
Компрессор	15	20000	300000
Генератор	9	600000	5400000
Итого	92		
Дополнительные затраты на доставку и монтаж			3154830
Итого:			13670930

Тогда примерные общие капитальные затраты распределяются следующим образом таблица 6.

Таблица 6 – Общие капитальные затраты

Элементы основных фондов	Сметная стоим. основных фондов
	Тыс. тг.
Здания и сооружения	11173251
Оборудование	13670930
Итого	24844181

5.2 Расчет основных технико-экономических показателей

Стоимость основной продукции показана на таблице 7:

Таблица 7 – Стоимость основной продукции

Наименование продукции	Количество, т	Себестоимость		Цена	Валовый доход
		1кг, тг	Всего выпуска, тыс. тг	1м^3, тг	Всего выпуска, тыс. тг
Оксид пропилена	80000	500,63	40050255	642	51360000
Итого:			40050255		51360000

Прибыль рассчитывается исходя из следующего:

$$П_{пл} = ВД – С_{пл} \quad (15)$$

$$П_{пл} = 51360000 – 40050255 = 11309745 \text{ тыс.тенге}$$

Рентабельность производства:

$$P = \frac{П_{пл}}{С_{пл}} \times 100\% \quad (16)$$

$$P = 11309745 / 40050255 * 100 = 28 \%$$

Расчет срока окупаемости:

$$С_{ок} = \frac{К}{П_{пл} - Н} \quad (17)$$

$$Н=11309745*0,28=3166729$$

$$С=24844181/(11309745-3166729)=3,05$$

$$С_{ок} = 3,05 \text{ года}$$

Коэффициент экономической эффективности:

$$1 / 3,05 = 0,33$$

В таблице 8 представлены технико-экономические показатели установки.

Таблица 8 – Технико-экономические показатели установки

Основные показатели, единица измерения	Значение
Мощность установки, т/год	80000
Количество работников, человек	30
Заработная плата, тг/человека	400000
Капитальные затраты, тыс. тг.	24844181
Стоимость продукта, тг/кг	642
Общая прибыль, тыс. тг.	51360000
Рентабельность производства, %	28
Срок окупаемости, лет	3.05

6 Экологическая безопасность

6.1 Производственная безопасность

При проектировании и строительстве завода по производству пропиленоксида необходимо учитывать, что в воздухе рабочей зоны могут выделяться токсичные вещества. Степень воздействия пропиленоксида на организм относится 2-му классу опасности, ПДК которого составляет 1мг/м3. Также метанол является сильным ядом, его ПДК равна 5мг/м3. На всех аппаратах и емкостях где применяется метанол необходимо нанести несмываемой краской соответствующие надписи. Если концентрация вредных веществ маленькая она не представляет опасности для здоровья человека, однако при концентрациях, превышающих ПДК более чем в 100 раз, следует пользоваться противогазами. Для обеспечения безопасных условий труда на заводе нужно использовать новые технологические аппараты и оборудование, исключить выделение метанола и пропиленоксида в воздух рабочей зоны завода, установить вытяжное вентиляцию. А также строгое соблюдение техники безопасности предприятия и меры предосторожности: носить каски, респираторы, защитные очки, перчатки. В случае воздействия токсичных веществ на здоровье людей, необходимо предоставить лечебно-профилактические мероприятия.

Учитывая, что пропиленоксид и метанол относятся к легковоспламеняющимся веществам, необходимо организовать противопожарную установку. В случае пожара, для тушения следует применять Установку пожаротушения УПАП (рисунок 7).

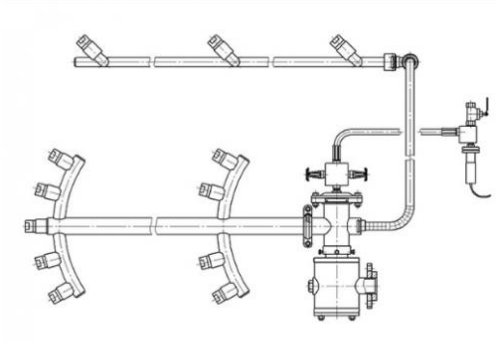


Рисунок 7 – Установка пожаротушения [15]

6.2 Экология процесса

На данный момент актуальной проблемой является экология для нефтехимической отрасли. В результате анализа о состоянии водных и воздушных бассейнов принимается решение по разработке рекомендаций по уменьшению вредных веществ[16].

Из-за сложности подбора методик анализа крайне тяжело получить достоверных результатов. В связи с этим при разработке методик берется во внимание установление и нормативы на изменение в окружающей среде и влияние на здоровье рабочего. Контроль производственного и атмосферного воздуха регулируются согласно государственным нормативам РК на местном и на региональном уровне.

Новые современные технологические устройства анализа позволяют определить всевозможные загрязнения воздуха и воды. Подавляющее большинство загрязняющих веществ, которые находятся в воздухе и в сточных водах, практически невозможно определить. Поэтому это способствует неконтролируемому засорению природы. Охрана окружающей среды на промышленных заводах возможна только при соблюдении совокупных мер в решении проблем[17,18].

Необходимо автоматизировать все этапы производства и обеспечить контроль температурных режимов. А также использовать передовые технологии и периодически модернизировать оборудования и аппаратуры.

Имеет большое значение исключать нарушений в технологическом процессе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были изучены все основные способы получения окиси пропилена. И в результате был выбран метод эпоксидирования пропилена пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе TS1. Данная технология называется HPPO (hydrogen peroxide propylene oxide). В работе приводятся описание данной технологии, ее преимущества над другими способами, технологические параметры для проведения процесса.

Производство окиси пропилена относится к крупнотоннажным производствам, поскольку окись пропилена является сырьем для производства ряда важнейших продуктов нефтехимии, таких как полиуретаны, гликоли и др.

При разработке технологического процесса производства окиси пропилена путем окисления пропилена необходимо использовать современные реакторы и не допускать утечек материалов в окружающую среду.

В работе проведены расчеты материального и теплового баланса процесса, рассчитан основной реактор.

Был проведен анализ технических характеристик установки эпоксидирования пропилена пероксидом водорода, а также требований, к системе управления и техническим средствам автоматизации, были выбраны технические средства автоматизации таких фирм как Samson, Emerson, предназначенные для работы в системах автоматического контроля, регулирования и управления технологическим процессом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Propylene oxide: World Market Outlook // Merchant Research and Consulting, Ltd 2009.

2 Cavani, F. Sustainable Industrial Chemistry / F. Cavani. Weinheim: WILLEY-VCH Verlag GmbH and Co. 2009 -599p.

3 Tullo, A.H. Propylene Oxide Routes Take Off / A.H. Tullo, P.L. Short // Chemical and Engineering News. -2006, Vol.84, Is. 41, P. 22-23.

4 Брагинский О.В. Мировая нефтехимическая промышленность. М.: Наука. 2003.-556с

5 T. Mukaiyama, “Industrial Organic Chemistry”, Tokyo Kagaku dojin (2004), p.289

6 Андреас Ф., Гребе К. Химия и технология пропилена. 1983. – 75-76с.

7 Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / 2013. – 592с., 532-534стр.

8 Принципы технологии основного органического и нефтехимическог о синтеза. В.С. Тимофеев, Л. А. Серафимов, А. В. Тимошенко. - 3-е изд., перераб. и доп. - М. : Высшая школа, 2010. - 408 с.

9 Notari B. Microporous crystalline titanium silicates / B. Notari // Advances in catalysis.-1996/ -V.41 - P. 253-334

10 https://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=7030&cat_id=&sword=hpro

11 Василий Н.К. Разработка научных основ синтеза и выделения пропиленоксида 2016. 115-117с.

12 И.К. Кикоина, М. Атомиздат. Таблицы физических величин. Справочник. 1996, - 147стр.

13 https://www.emerson.ru/ru-ru/catalog/metran-2000rtd-ru-ru

14 https://www.emerson.ru/ru-ru/catalog/rosemount-8800-vortex-ru-ru

15 http://usk/ua/ustanovka-avtomaticheskogo-pozharotushenija-uap.html

16 Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие для вузов/ Под ред. Дытнерского Ю.И. – М.: химия, 271с.

17 Белов П.С., Крылов И.Ф. Методические указания по дипломному проектированию для специальностей 0807. – М.: МИНГ, 1985, 48с.

18 Проектирование и расчет аппаратов основного органического и нефтехимического синтеза / Под ред. Н.Н. Лебедева: Учебное пособие - М.: Химия-1995. – 256с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

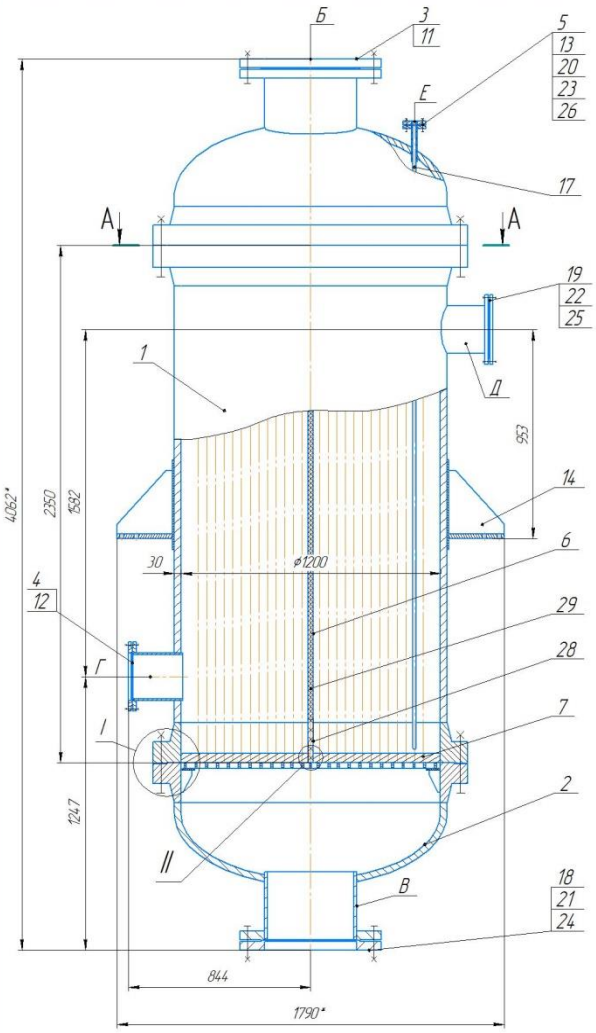


Таблица штуцеров

Обозн.	Наименование	Кол-во	Проход условн. D, мм	Давление условное $P_у$, МПа
Б	Вход сырьевой смеси	1	400	1
В	Выход продуктовой смеси	1	400	1
Г	Вход хладагента	1	200	1
Д	Выход хладагента	1	200	1
Е	Для термометра сопротивления	1	15	1

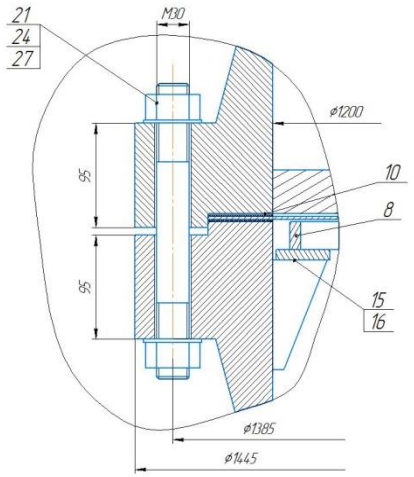
Техническая характеристика

Показатели		Трубное пространство	Межтрубное пространство
Среда	Наименование	Катализатор TS1	Пропилен
			пероксид водорода
			Метанол
	Температура, К	30 (на входе)	50(на выходе)
Рабочее давление, МПа		1	1
Поверхность теплообмена, $м^2$		112	

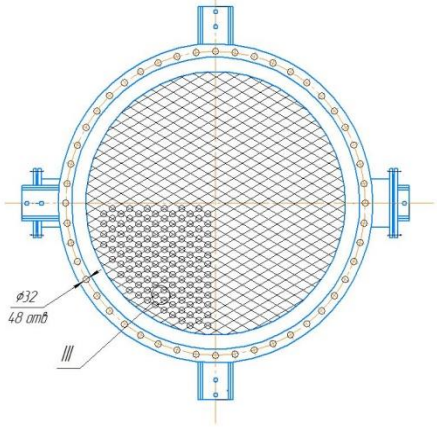
Технические требования

1. Аппарат подлежит действию "Правил Госгортехнадзора";
2. При изготовлении, испытании и поставке аппарата должны выполняться требования:
   а) ГОСТ 12.2.003 – 74 "Оборудование производственное. Общие требования безопасности";
   б) ОСТ 26 – 281 – 79 "Сосуды и аппараты стальные сварные. Технические требования";
3. Материал деталей аппарата, соприкосающихся с агрессивной средой – сталь Х18Н10Т ГОСТ 5632-72, остальных – Ст3 ГОСТ 380 –71;
4. Материал прокладок – паронит ПОН-1 ГОСТ 481 – 79;
5. Аппарат испытывать на прочность и плотность гидравлически в вертикальном положении под давлением и наливом:
   а) межтрубное пространство – 1 МПа;
   б) трубное пространство – 1 МПа;
6. Сварные соединения должны соответствовать требованиям ОСТ 26 – 01 – 82 – 77 "Сварка в химическом машиностроении";
7. Сварные швы в 100% объеме контролировать рентгенопросвечиванием;
8. * Размеры для справок.

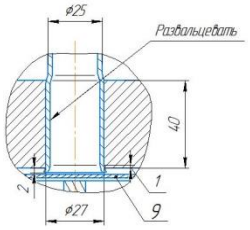
I
М 1:2



А–А



II
М 1:1



III
М 1:1

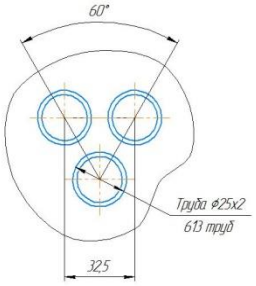
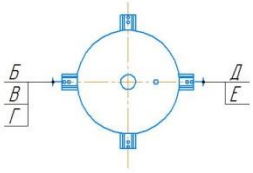


Схема расположения штуцеров и опор



Формат	Зона	Поз.	Обозначение	Наименование	Кол.	Приме-чание
				Стандартные изделия		
				Болты по ГОСТ 7798 – 70		
		18		М30х70	32	
		19		М16х50	16	
		20		М12х50	8	
				Гайки по ГОСТ 5915 – 70		
		21		М30.5	224	
		22		М16.5	16	
		23		М12.5	8	
				Шайбы по ГОСТ 6402 – 70		
		24		М30.65	224	
		25		М16.65	16	
		26		М12.65	8	
				Шпильки по ГОСТ 79150 – 59		
		27		М30х170	96	
		28		Фарфоровые шары		
		29		Цеолитный катализатор		

Подп. и дата | Инв. № дубл. | Взам. инв. № | Подп. и дата | Инв. № подл.

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	5В072100	Лист 3

Копировал Формат А4

Формат	Зона	Поз.	Обозначение	Наименование	Кол.	Примечание
				Документация		
A1			КП ФЮРА.360000.СБ	Сборочный чертеж	1	
A4			КП ФЮРА.360000.ПЗ	Пояснительная записка	1	
				Сборочные единицы		
		1	КП ФЮРА.360000.01	Обечайка	1	Х18Н10Т
		2	КП ФЮРА.360000.02	Днище	2	Х18Н10Т
		3	КП ФЮРА.360000.03	Штуцер	2	Х18Н10Т
		4	КП ФЮРА.360000.04	Штуцер	2	Х18Н10Т
		5	КП ФЮРА.360000.05	Штуцер	1	Х18Н10Т
				Детали		
		6	КП ФЮРА.360000.06Д	Труба	613	Х18Н10Т
		7	КП ФЮРА.360000.07Д	Трубная решетка	2	Х18Н10Т
		8	КП ФЮРА.360000.08Д	Колосниковая решетка	1	Х18Н10Т
		9	КП ФЮРА.360000.09Д	Сетка	1	Х18Н10Т
		10	КП ФЮРА.360000.10Д	Прокладка	3	Паронит ПОН-1
		11	КП ФЮРА.360000.11Д	Прокладка	2	Паронит ПОН-1
		12	КП ФЮРА.360000.12Д	Прокладка	2	Паронит ПОН-1
		13	КП ФЮРА.360000.13Д	Прокладка	1	Паронит ПОН-1
A3		14	КП ФЮРА.360000.14Д	Опора	4	Ст3
		15	КП ФЮРА.360000.15Д	Опорное кольцо	1	Х18Н10Т
		16	КП ФЮРА.360000.16Д	Косынки	6	Х18Н10Т
		17	КП ФЮРА.360000.17Д	Гильза	1	Х18Н10Т

Перв. примен. | Справ. № | Подп. и дата | Инв. № дубл. | Взам. инв. № | Подп. и дата | Инв. № подл.

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
Разраб.		Менлибай К.М.		
Пров.		Селенова Б.С.		
Н.контр.				
Утв.				

5В072100

Реактор Эпоксидирования пропилена пероксидом водорода

Лит.	Лист	Листов
У	2	3

Копировал Формат А4