

«Engineering and Consulting PFA Alexander Gadetskiy»

<https://makston-engineering.ru/>

MASTER

Discipline: PROCESS: KEVLAR, NOMEX, heat-resistant polymers, high-temperature polymers, aramides, arylates, aromatic polyamides, phthaloyl chloride, terephthaloyl chloride, phosgene, isophthaloyl chloride, phenylenediamine

Name: Alexander.gadetskiy@inbox.lv

Sign.

Date: 20.02.2020

Обновлено 16.09.2023



Основные технологические решения (DBS) комплекса по производству мономеров для полиарамидов и полиарилатов. Часть 1. Мономеры для ароматических полиамидов (полиарамидов).



Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: alexander.gadetskiy@inbox.lv

Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014

<https://makston-engineering.ru/>

Содержание

1. Введение.	
2. Производство хлорангидридов дикарбоновых ароматических кислот.....	
2.1 BFD схема процесса производства хлорангидридов дикарбоновых ароматических кислот (фталевой, изо- и терефталевой)	
2.2 Материальные балансы.....	
2.3 Технология.....	
2.3.1 Прием, хранение сырья и готовой продукции.....	
2.3.2 Стадии процесса и технологические блоки.....	
2.3.3 Описание технологического процесса и основные параметры режима.....	
2.4 Технические условия на сырье и продукцию.....	
2.5. Операционные затраты (только в границах установок) на процесс производства хлорангидридов дикарбоновых ароматических кислот (фталевой, изо- и терефталевой)	
2.6. Капитальные затраты (только в границах установки) на строительство производства хлорангидридов дикарбоновых ароматических кислот (фталевой, изо- и терефталевой)	
3. Производство ароматических диаминов (мета, орто и пара-фенилендиаминов), 3,3' или 4,4'-диаминодифенилсульфонов.....	
3.1 BFD схема процесса производства ароматических диаминов (мета-, пара-фенилендиаминов), 3,3' или 4,4'-диаминодифенилсульфонов	
3.2 Материальные балансы.....	
3.3 Технология.....	
3.3.1 Прием, хранение сырья и готовой продукции.....	
3.3.2 Стадии процесса и технологические блоки.....	
3.3.3 Описание технологического процесса и основные параметры режима.....	
3.4 Технические условия на сырье и продукцию.....	
3.5. Операционные затраты (только в границах установок) на процесс производства ароматических диаминов (мета, пара-фенилендиаминов), 3,3' или 4,4'-диаминодифенилсульфонов.....	
3.6. Капитальные затраты (только в границах установки) на строительство производства ароматических диаминов (мета, пара-фенилендиаминов), 3,3' или 4,4'-диаминодифенилсульфонов.....	

Сокращения

ФХ – фталоилхлорид

ТФХ – терефталоилхлорид

ИФХ – изофталоилхлорид

ФК – фталевая кислота

ТФК – терефталевак кислота

ИФК – изофталевак кислота

ДМФА – N, N-Диметилформамид

м-ДНБ – мета-динитробензол, соответственно п-ДНБ

м-ФДА – мета-фенилендиамин, соответственно п-ФДА

1. Введение.

Техническое задание Заказчика предполагало выпуск отчетов в трех частях:

Часть 1. Мономеры для полиарамидов. Производство хлорангидридов дикарбоновых ароматических кислот: фталевой, изо- и терефталевой (ФХ, ИФХ, ТФХ). Производство ароматических диаминов: мета-, пара-фенилендиаминов (м-ФДА, п-ФДА), 3,3' или 4,4'-диаминодифенилсульфонов.

Часть 2. Мономеры для полиарилатов. Производство хлорангидридов дикарбоновых ароматических кислот: ФХ, ТФХ, ИФХ. Производство двухатомных фенолов (диана, резорцина, гидрохинона, фенолфталеина)

Часть 3. Сводное описание и материальный баланс комплекса мономеров для полиарамидов и полиарилатов. Указываются только базовые продукты, номенклатура может изменяться с учетом выпуска на существующем оборудовании.

Производство основывается на технологиях, не требующих лицензирования, так как они давно и хорошо изучены и могут быть приведены к современным аналогам или являются репликой на базе действующих установок, масштабированных пилотов, исходных технологических данных (DBS) и в первую очередь на отечественных.

Реплики технологий, исходные технологические данные (DBS) не должны быть обременены претензиями третьих сторон.

Конфигурация производства должна предполагать взаимосвязь между основными технологическими процессами объектами общезаводского хозяйства, очисткой стоков и эмиссий.

Мономеры для полиарамидов. Часть 1.

Мощность по производству ФХ, ТФХ, ИФХ составляет 500/1000/1000 т/год, соответственно. Линия по производству ФХ должна иметь возможность перехода с фталевой кислоты (ФК) на изофталевую кислоту (ИФК) и терефталевую кислоту (ТФК). Выпуск ТФХ осуществляется на двух линиях по 500 т/год каждая, аналогично организован выпуск ИФХ. Линии работают в периодическом режиме.

Мощность по мета- и пара-ФДА составляет 1200 т/год и осуществляется на двух линиях по 600 т/год каждая. Линии работают в постоянном режиме

Мощность по 3,3' или 4,4'-диаминодифенилсульфонам для производства полисульфона «И» и полисульфона «Т» составляет 500 т/год и осуществляется на двух линиях по 250 т/год каждая. Линии работают в периодическом режиме.

Фенилендиамины являются относительно крупнотоннажными продуктами, используемыми в производстве красителей, что делает эти продукты доступными на рынке, а требуемого полимерного качества всегда можно добиться дополнительной очисткой.

В **Главах 3.5 и 3.6** указаны расходные показатели и затраты на строительство для выпуска фенилендиаминов, что позволяет сопоставить собственное производство и покупку на рынке.

Отечественная технология получения термостойких полимеров находится на достаточно высоком уровне, что и подтверждают показатели качества, приведенные в **Таблице 1**, но выпуск мономеров отстает от зарубежных аналогов и по мощности, и качеству, которое требуется для полимеров. Для получения полимеров с предельными механическими свойствами и в особенности волокон **требуется использование мономеров с чистотой «чда» или «хч», конечно это теория и пилоты, но и в промышленном синтезе к мономерам применяются особые требования по чистоте, поэтому способ получения мономеров и особенно хлорангидридов имеет первостепенное значение.**

Таблица 1.

Тип волокна	Страна, фирма	Плотность, г/см ³	σ^+ , МПа	E^+ , ГПа	ε^+ , %
1. <i>Kevlar PRD, B, 29, K-29</i>	США <i>Du Pont</i>	1,45	2,8	83	—
2. <i>Kevlar 49, K-49, T 969, T 981</i>	США <i>Du Pont</i>	1,44–1,45	3,7–4,0	130–140	1,9–2,3
3. <i>Kevlar PRD-149</i>	США <i>Du Pont</i>	1,47–1,48	3,8–4,2	150–180	2–4
4. <i>Twaron, Arenka 900, Arenka 930</i>	Голландия <i>Enka</i> АК 30	1,44	2,5–3,0	70	—
		1,45	2,5–3,0	130	—
5. <i>Technora, HM-50</i>	Япония <i>Tadzin</i>	1,39	3,1	71,0	—
6. СВМ	Россия	1,43–1,44	3,8–4,2	120–130	2–4
7. Армос	Россия	1,43–1,44	4,5–5,0	145–170	4
8. Терлон СД	Россия	1,45	3,5–3,8	150	—
9. Терлон С	Россия	1,45	3,5–3,8	Терлон 85–120 184	1–2,5

Kevlar, Русар, СВМ и аналоги получают низкотемпературной поликонденсацией в растворе используя п-ФДА и ТФХ.

Nomex, Фенилон и аналоги получают низкотемпературной поликонденсацией в растворе используя м-ФДА и ИФХ.

Анализ процессов получения указанных полимеров не предполагался техническим заданием.

Основные области применения и потребности.

Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: alexander.gadetskiy@inbox.lv
Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014
<https://makston-engineering.ru/>

Kevlar, Русар, СВМ и аналоги, потребность оценивается 5000 т/год:

- полимерная броня, как для индивидуальной защиты, в основном в виде волокон, так и для техники – кевларопласты

- метало- и углеволоконнополимерные материалы Arall (российский аналог Алар). Каркасные, Армированные, Дисперсные и Слоистые. Композиционные материалы на основе углеродных волокон и волокон Kevlar используются для элементов конструкций в авиации всех степеней загруженности – высоко-, средне- и малонагруженных

- органопластики (органиты, кевларопластики) а отличии от композитов, полимерное волокно связывается полимерным же связующим. Эффективны при изготовлении изделий, работающих при критических растягивающих нагрузках и в первую очередь в авиации в том числе несущих винтов вертолетов, а также в конструкции корпусов ускорителей и ракетных двигателей на твердом топливе

- волокна Kevlar 29, 49, как моноволокно, так и пропитанное каучуком заменяет стальные канаты в морском деле

- тормозные накладки большегрузных автомобилей и ж/д транспорта

- ткани из волокон Kevlar 29 в качестве герметизирующих материалов используются: надувные строительные конструкции, воздушные шары и аэростаты, прозрачные крыши аквапарков

- упрочнители кабелей: телекоммуникационных, электромеханических, волоконно-оптических

Nomex, Фенилон и аналоги, потребность оценивается 4000 т/год:

- полимеростопласты на основе арамидной бумаги Nomex (HRH, Aramex, AFP) или отечественные аналоги на основе Фенилон (ПСП, БФСК). Композиционные материалы на основе слоев эпоксидного углестеклоорганопластика и сотового наполнителя Nomex используются для элементов конструкций в авиации

- фенилоновая бумага (БФСК) и аналоги на основе Nomex. Сотовые панели, пазовая электроизоляция для электрических машин включая высшие классы нагревостойкости. Органогетинаксы, например, фенилоновая бумага и полиимидное связующее

- пленки, мембраны, покрытия и лаки

- внешний слой самолетных кресел для повышения огнестойкости

- волокна для упрочнения шинного корда, транспортерных лент, тросов, кабельной защиты

- ткань рабочей одежды электромонтеров, сварщиков, в химической промышленности, пожарных, металлургов. Одежда не разрушается при контакте с огнем.

2. Производство хлорангидридов дикарбоновых ароматических кислот

В период обсуждения Технического задания Заказчик был уведомлен, что ранее подобные работы уже выполнены. С рефератами можно ознакомиться:

- Основные технологические решения (DBS) для производства терефталоилхлорида, изофталоилхлорида, по 500 т/год каждого. Технология фосгенирования <https://makston-engineering.ru/kontseptualnyy-proyekt-52> В работе приведены все способы производства хлорангидридов тере- изо- и фталевой кислот, BFD схема производства полиарамидов и полиарилатов, принципы лицензирования, материальные балансы, описание процесса

- Производство тере - изофталоилхлорида 3.000 т/год по каждому из продуктов. Базовый проект, вариант 3 (сокращённый). Технологические решения, расчет оборудования <https://makston-engineering.ru/bazovyy-proyekt-no9-new>

Полные комплекты документации согласно договора переданы имярек.

2.1 BFD схема процесса производства хлорангидридов дикарбоновых ароматических кислот: фталевой, изо- и терефталевой (ФХ, ИФХ, ТФХ).

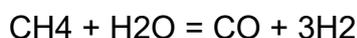
Технологическая установка по производству ФХ, ТФХ, ИФХ состоит из трех линий:

- фосгенирование фталевой кислоты 500 т/год
- фосгенирование изофталевой кислоты 1000 т/год (2*500 т/год)
- фосгенирование терефталевой кислоты 1000 т/год (2*500 т/год)

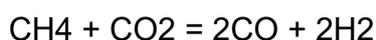
Линия по производству ФХ имеет возможность перехода с фталевой кислоты (ФК) на изофталевую кислоту (ИФК) и терефталевую кислоту (ТФК).

Электролиз для производства хлора, на данном этапе, не предусматривается, используется хлор, доставляемый в танк-контейнерах или вагон-цистернах со стороны.

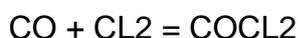
Для синтеза оксида углерода, на данном этапе, используется паровая конверсия метана на установке, модульного типа которая является общей для трех блоков фосгена.



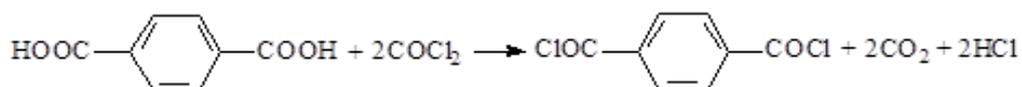
Рассматривается вариант углекислотной конверсии, потребление метана в этом случае в два раза ниже, чем при углекислотной или кислородной конверсии



Синтез фосгена выполняется по классической схеме путем взаимодействия оксида углерода и испаренного хлора на активном угле на трех блочно модульных установках.

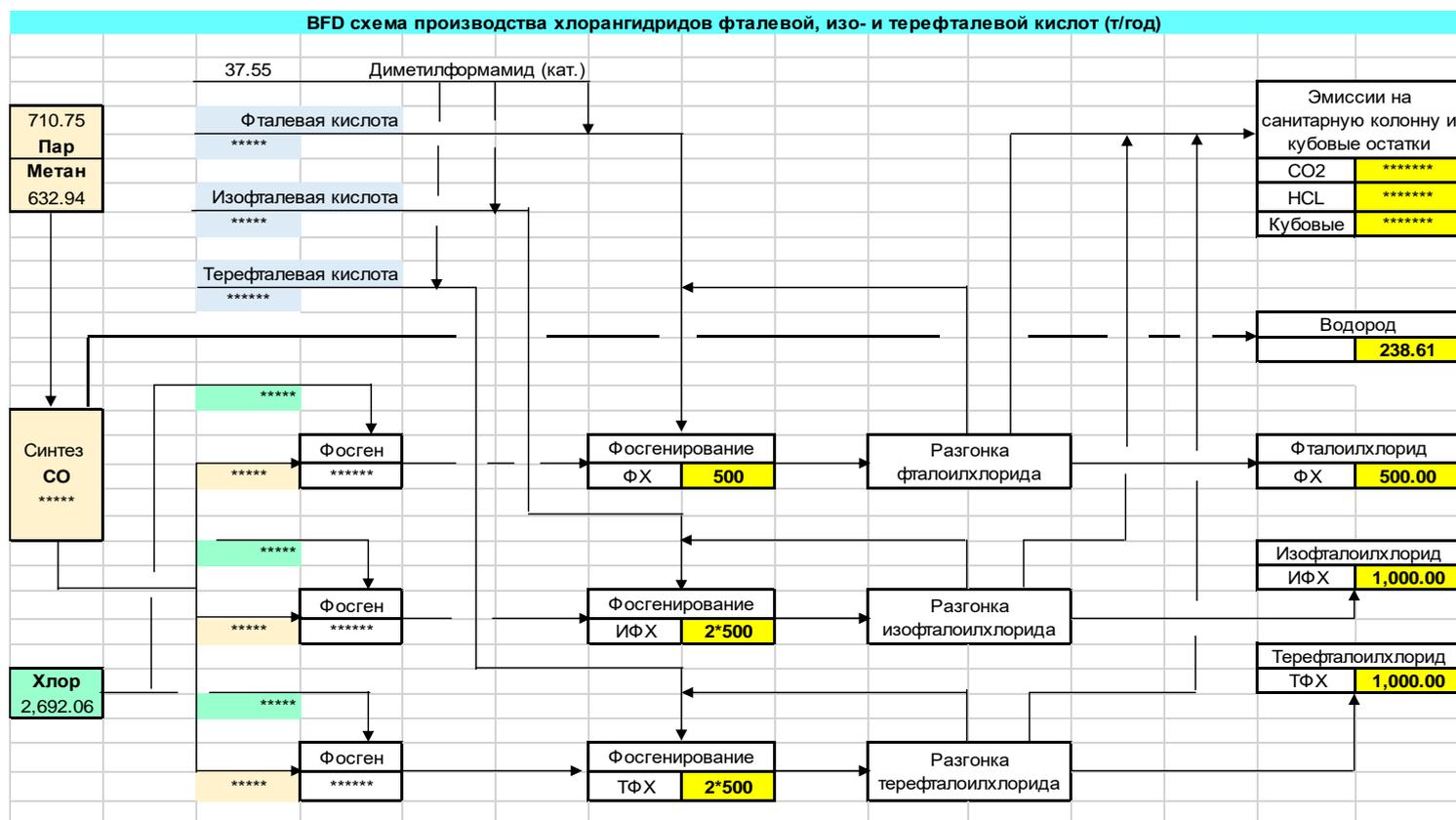


Реакции фосгенирования ФК, ИФК, ТФК идентичны между собой, как по механизму, так и по стехиометрии.



На **Схеме 1** показана принципиальная (BFD) схема процесса, основные технологические блоки и направления потоков.

Схема 1.



2.2 Материальные балансы.

В **Таблице 2** представлен материальный баланс синтеза оксида углерода паровой конверсией метана.

Таблица 2.

Материальный баланс синтеза оксида углерода паровой конверсией метана				
Сырьё	% масс	т/год	кг/час	8.000 часов/год
Природный газ в пересчете на 100% метан	****	632.94	****	Из сети
Водяной пар	****	710.75	****	Из сети
Итого	100.00%	****	****	
Продукты переработки	% масс	т/год	кг/час	
Оксид углерода	****	****	****	На синтез фосгена
Водород	****	****	****	На синтез аминов
Итого	100.00%	****	****	

В **Таблице 3** представлен материальный баланс синтеза фосгена.

Таблица 3.

Материальный баланс синтеза фосгена				
Сырьё	% масс	т/год	кг/час	4.000 часов/год
Хлор испаренный	*****	2,692.06	*****	Из контейнеров
Оксид углерода	*****	*****	*****	Из буллитов хранения
Итого	100.00%	*****	*****	
Продукты переработки	% масс	т/год	кг/час	
Фосген	*****	*****	*****	На синтез хлорангидридов
Потери	*****	*****	*****	Нейтрализация
Итого	100.00%	*****	*****	

В **Таблице 4** представлен материальный баланс производства хлорангидридов: ФХ, ИФХ, ТФХ, т.к. реакции фосгенирования для дикарбоновых ароматических кислот ФК, ИФК и ТФК идентичны между собой по механизму и стехиометрии баланс представлен на суммарную мощность 2.500 т/год, из них ФХ 500 т/год, ИФХ и ТФХ, по 1000 т/год каждого.

Таблица 4.

Материальный баланс производства фталоилхлорида, изо- и терефталоилхлорида				
Сырьё	% масс	т/год	кг/час	4.000 часов/год
Фталева, изо- и терефтале- вые кислоты	*****	2,086.13	*****	Со склада
Фосген	*****	*****	*****	Подача без промежуточного хранения
Итого	100.00%	*****	*****	
Продукты переработки	% масс	т/год	кг/час	
Фталоилхлорид, изо- и терефталоилхлориды	*****	2,500.00	*****	На склад
Хлороводород	*****	1,525.00	*****	На нейтрализацию или выделения соляной кислоты
Эмиссии	*****	*****	*****	В атмосферу после нейтрализации
Тяжелые остатки	*****	*****	*****	На нейтрализацию или выделения соляной кислоты
Итого	100.00%	*****	*****	

2.3 Технология.

2.3.1 Прием, хранение сырья и готовой продукции

Поставка сырья и реагентов: ФК, ТФК, ИФК, жидкого хлора, сухого едкого натра и диметилформамида производится со стороны железнодорожным и автомобильным транспортом. Подача природного газа и водяного пара на риформинг метана для синтеза оксида углерода производится по трубопроводам.

Объемы хранения ФК, ИФК, ТФК, а также ФХ, ИФХ и ТФХ рассчитываются исходя из 10-и дневного запаса по каждому типу сырья и готовой продукции.

Объем хранения абгазной соляной кислоты рассчитывается исходя из 30-и дневного запаса.

ФК, ИФК и ТФК доставляется в биг-бэгах весом по 1 т на склад хранения, либо непосредственно к месту загрузки в три расходные силоса для отдельного хранения. Хранение в расходных силосах осуществляется под азотом. Поставка ФК, ИФК и ТФК в 20 и 40 футовых контейнерах с использованием опрокидывателей и пневмотранспорта возможна и может быть предусмотрена проектом.

Объем жидкого хлора определяется согласно норм и правил на максимально допустимое хранение в танк-контейнерах и вагон-цистернах. Склады хранения жидкого хлора не предусматриваются, слив из танк-контейнеров и вагон-цистерн производится через буферную емкость объемом 50 м³ (исходя из максимального объема вагон-цистерны для перевозки хлора).

Сухой едкий натр поставляется в мешках по 25 или 40 кг на паллетах на склад хранения. Приготовление водного раствора (паровой конденсат или деминерализованная вода) едкого натра для санитарной колонны и нейтрализации кислых стоков производится непосредственно на установке в емкости объемом не менее 20 м³, для обеспечения аварийного запаса.

Катализатор N, N-Диметилформаимид (ДМФА) поставляется в 200 л бочках.

Оксид углерода на производство фосгена, после установки паровой конверсии метана, подается в два ресивера промежуточного хранения объемом по 25 м³ каждый работающих под давлением до 20 бар.

Фосген. Хранение не предусматривается, после синтеза подача в процесс производится по трубопроводам с двойными стенками при постоянном вакуумировании межтрубного пространства.

Высокотемпературный теплоноситель поставляется в 200 л бочках, на заполнение системы потребуется не более 4 тонн. Теплоносители возможные к использованию:

- Diphyl TNT (Bayer AG)
- Therminol-66 (MONSANTO)
- Therm-S 900 (NIPPON STEEL)
- Dowterm HT (DOW CHEMICAL)
- Thermex (ISI)

2.3.2 Стадии процесса и технологические блоки

В состав производства хлорангидридов дикарбоновых ароматических кислот: фталевой, изо- и терефталевой (ФХ, ИФХ, ТФХ) включено в границах установок:

- приемка и хранение сырья, реагентов и катализаторов, полуфабрикатов и готовой продукции

- блок генерации оксида углерода
- блок испарения хлора
- блоки генерация фосгена
- фосгенирование ФК, ИФК, ТФК
- разгонка и очистка ФХ, ИФХ, ТФХ
- чешуирование ФХ, ИФХ, ТФХ
- нейтрализация хлороводорода или получение и очистка соляной кислоты
- обработка абгазов, эмиссий, кубового продукта
- котельная теплоносителя

Объекты ОЗХ не включены в перечень.

Блок генерация оксида углерода паровой конверсией метана является установкой модульного типа, работающей в непрерывном режиме. Установка полностью автоматизирована и не требует постоянного присутствия персонала для управления процессом. Мощность установки по природному газу 700 т/год при очень широкой вариации по производительности от 30% до 110%, что обусловлено последующими периодическими процессами в технологической цепи. Блок генерации оксида углерода является общим для всего производства хлорангидридов.

Блок испарения хлора включает в себя испаритель (проточный теплообменный аппарат) обогреваемый паровым конденсатом. Испаренный хлор компрессором подается на блок генерации фосгена. Мощность установки по хлору составляет 3000 т/год при очень широкой вариации по производительности от 15% до 110%, что обусловлено последующими периодическими процессами в технологической цепи. Блок испарения хлора является общим для всего производства хлорангидридов.

Блок генерация фосгена является установкой модульного типа, всего на производстве хлорангидридов имеются три блока генерации по одному на каждую линию работающие в периодическом режиме. Установка полностью автоматизирована и не требует постоянного присутствия персонала для управления процессом. Количество получаемого фосгена задается в системе DCS через вычислитель с вводом исходных параметров: стехиометрия реакции фосгенирования, количество загружаемого сырья ФК, ТФК или ИФК, параметров процесса (температура и давление в реакторе синтеза), времени реакции. Мощность генератора фосгена по линии ФК составляет 1000 т/год, по линиям ИФК и ТФК по 1500 т/год. Разделение блоков генерации на три линии обусловлено мерами безопасности для снижения объема генерируемого фосгена.

2.3.3 Описание технологического процесса и основные параметры режима

Общее описание технологического процесса получения хлорангидридов дикарбоновых ароматических кислот: изо- и терефталевой (ИФХ, ТФХ) представлено в работе - <https://makston-engineering.ru/kontseptualnyy-proyekt-52> Детальное описание процесса по условиям конфиденциальности с Заказчиком, в том числе и в сокращенном виде, не публикуется.

2.4 Технические условия на сырье и продукцию

В **Таблице 5** приведены показатели качества сырья: ТФК, ИФК, ФК, фосгена и хлора, а также готовой продукции ФХ, ИФХ, ТФХ.

Таблица 5

////////////////////////////////////

2.5. Операционные затраты (только в границах установок) на процесс производства хлорангидридов дикарбоновых ароматических кислот (фталевой, изо- и терефталевой)

В **Таблицах 6, 7 и 8** приведены расчеты операционных затрат на основе расходных норм по статьям: энергетика, реагенты, химикаты, катализаторы, а также зарплата и ремонты. Стоимость всех видов энергоресурсов, химикатов, реагентов и катализаторов, а также уровень заработной платы предоставлены Заказчиком применительно к месту строительства.

Таблица 6

////////////////////////////////////

Таблица 7

////////////////////////////////////

Таблица 8

////////////////////////////////////

2.6. Капитальные затраты (только в границах установки) на строительство производства хлорангидридов дикарбоновых ароматических кислот (фталевой, изо- и терефталевой)

В **Таблице 9** приведено основное оборудование для производства хлорангидридов дикарбоновых ароматических кислот (фталевой, изо- и терефталевой) суммарной мощ-

////////////////////////////////////

////////////////////////////////////

////////////////////////////////////

Цены приведены к уровню 2019 г. по СЕРСИ и находятся в зависимости от перечисленных характеристик и специфических коэффициентов по каждому типу оборудования, т.е. оценка в границах производства без ОЗХ составляет не более $\pm 30\%$.

При оценке по методике Harrel используется ряд положений стоимостного инжиниринга:

////////////////////////////////////

////////////////////////////////////

////////////////////////////////////

////////////////////////////////////

Существует ряд ограничений, а именно:

- здания всех типов не учитываются в расчетах
- оборудование ТП и РП, а также DCS не учитывается в расчетах
- эстакады слива и налива не учитываются в расчетах
- ж/д пути не учитываются в расчетах

Указанные ограничения не влияют на точность расчетов СМР **в границах производства без ОЗХ.**

В **Таблице 10** произведена оценка стоимости для производства хлорангидридов дикарбоновых ароматических кислот (фталевой, изо- и терефталевой) суммарной мощностью 2.500 т/год в **Таблице 9**.

Таблица 10

Наименование статей затрат	Производство хлорангидридов		
	%	\$	Примечание
Стоимость основного оборудования	100.00%		Таблица 9
Стоимость оборудования КиП			С учетом отсекателей
Монтаж основного оборудования			
Строительство и монтаж специального оборудования			Нет
Фундаменты, площадки, сооружения, конструкции			Здания не учтены
Трубопроводы (материалы и монтаж)			
Запорная арматура (материалы и монтаж)			
КиП (материалы и монтаж)			DCS не учтена
Электричество (материалы и монтаж)			ТПП и РП не учтены
Изоляция, химзащита, огнезащита, покраска (с материалами)			
Благоустройство, дороги			
Общая монтажная стоимость	178.90%		

Оценка монтажной стоимости произведена в границах производства без учета складов хранения, подводящих коммуникаций, а также модульного оборудования паровой

конверсией метана и генерации фосгена, которое будет представлено в **Части 3**, так как является объектами общего пользования при производстве мономеров и для арамидов, и для арилатов.

3. Производство ароматических диаминов (мета, пара-фенилендиаминов), 3,3' или 4,4'-диаминодифенилсульфонов

3.1 BFD схема процесса производства ароматических диаминов (мета-, пара-фенилендиаминов), 3,3' или 4,4'-диаминодифенилсульфонов

Технологическая установка по производству ароматических диаминов состоит из четырех линий:

- мета-фенилендиаминов 600 т/год работающая в постоянном режиме
- пара-фенилендиаминов 600 т/год работающая в постоянном режиме
- 3,3'-диаминодифенилсульфон 250 т/год, линия работает в периодическом режиме
- 4,4'-диаминодифенилсульфон 250 т/год, линия работает в периодическом режиме

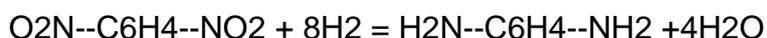
Для получения м-ФДА и п-ФДА, **согласно технического задания**, в качестве сырья рассматриваются только изомеры динитробензолов и процесс жидкофазного каталитического гидрирования. Процессы получения п-ФДА из п-нитроанилина и п-дихлорбензола, а также м-ФДА из м-нитроанилина – и не рассматриваются. Способы производства с использованием в качестве сырья диметилтерефталата или отходов полиэтилентерефталата – не рассматриваются.

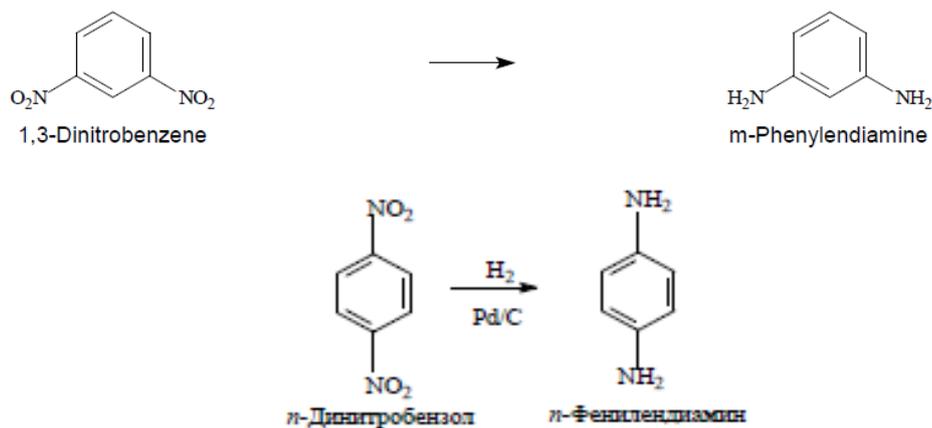
Восстановление мета- и пара-нитробензолов (м-ДНБ, п-ДНБ) до диаминов м-ФДА и п-ФДА производится в жидкой фазе с использованием растворителя и гомогенного катализатора. В настоящее время имеется достаточное количество коммерциализированных катализаторов, например:

- 3% Ni/La₂O₃-SiO₂ используемый при гидрировании м-ДНБ устойчиво работает с конверсией м-ДНБ до 97,1% и выходом м-ФДА 94%. Катализаторы 5% Ni/TiO₂ и 20% Ni/SiO₂ не промотированные лантаном имеют более низкие показатели.

- катализаторы с использованием Pt на различных носителях (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, уголь) работают с конверсией п-ДНБ до 98,2% и выходом п-ФДА 60%. При работе этих катализаторов в схеме гидрирования м-ДНБ выход м-ФДА значительно выше.

Реакции каталитического гидрирования мета- и пара-нитробензолов до соответствующих диаминов идентичны между собой, как по механизму, так и по стехиометрии.



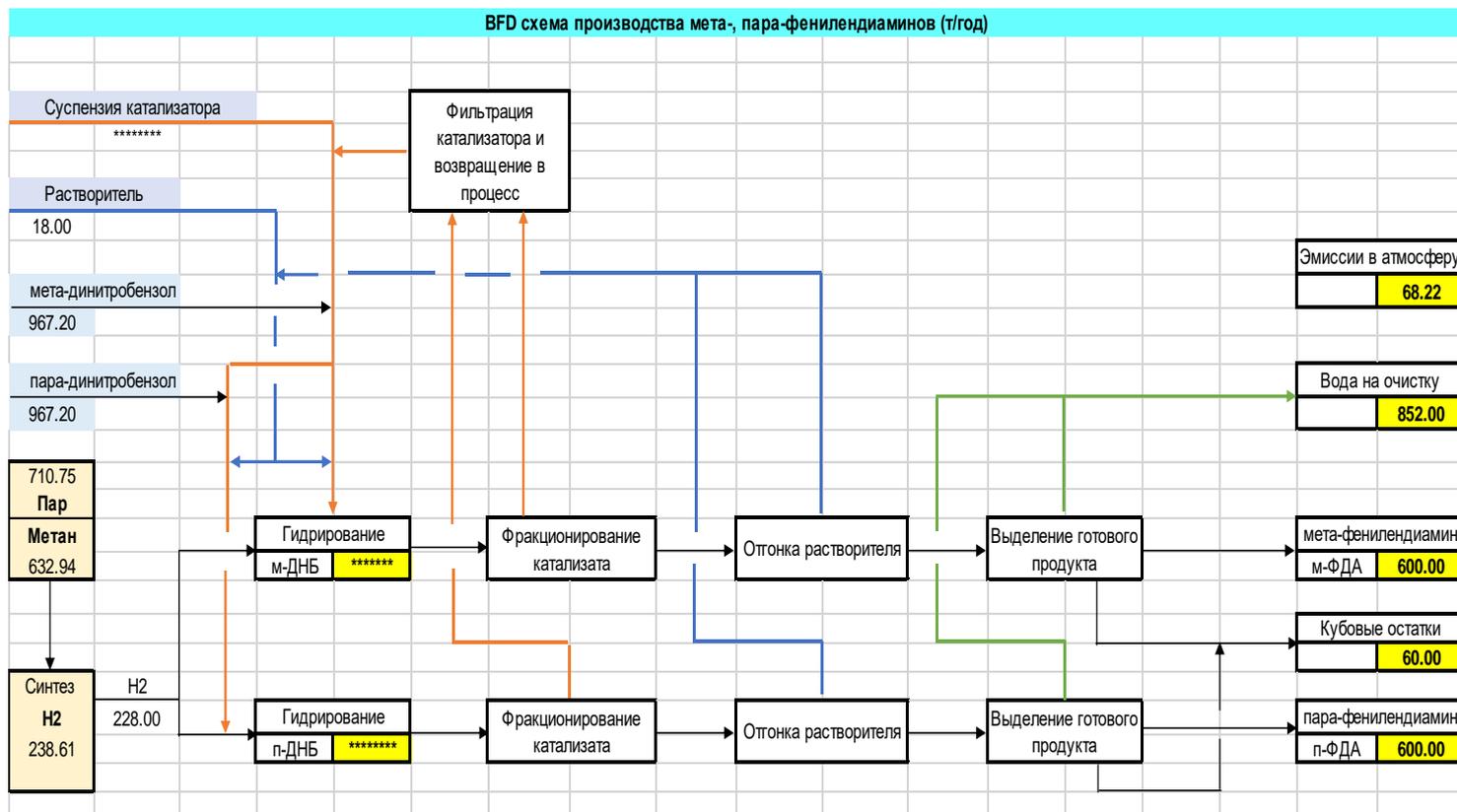


Водород на каталитическое гидрирование поступает с установки паровой конверсии метана, **Глава 2.3.1** ориентированная на выпуск оксида углерода CO для синтеза фосгена.

На **Схеме 2** показана принципиальная (BFD) схема процесса, основные технологические блоки и направления потоков.

Схема 2.

BFD схема производства мета-, пара-фенилендиаминов (т/год)



3.2 Материальные балансы.

В **Таблице 11** представлен материальный баланс каталитического гидрирования мета- и пара-нитробензолов до соответствующих диаминов процессы идентичны между

собой, как по механизму, так и по стехиометрии баланс представлен на суммарную мощность 1.200 т/год из них м-ФДА 600 т/год, п-ФДА 600 т/год.

Таблица 11.

Материальный баланс производства мета-, пара-фенилендиаминов				
Сырьё	% масс	т/год	кг/час	8.000 часов/год
Мета-, пара-динитробензол	88.72%	1,934.40	241.80	Со склада
Водород	10.46%	228.00	28.50	От ресиверов хранения
Растворитель	0.83%	18.00	2.25	Без учета рецикла
Итого	100.00%	2,180.40	272.55	
Продукты переработки	% масс	т/год	кг/час	
Мета-, пара-фенилендиамины	55.04%	1,200.00	150.00	На склад
Вода	39.08%	852.00	106.50	На очистку
Эмиссии	3.13%	68.22	8.53	В атмосферу после нейтрализации
Кубовый продукт	2.75%	60.00	7.50	На нейтрализацию
Итого	99.99%	2,180.22	272.53	

3.3 Технология.

3.3.1 Прием, хранение сырья и готовой продукции

Поставка сырья и реагентов: м-ДНБ и п-ДНБ, катализатора и растворителя, производится со стороны железнодорожным и автомобильным транспортом.

Объемы хранения м-ДНБ и п-ДНБ, а также м-ФДА и п-ФДА рассчитываются исходя из 10-и дневного запаса по каждому типу сырья и готовой продукции.

м-ДНБ и п-ДНБ, доставляется в мешках весом по 25 кг на склад хранения, либо непосредственно к месту загрузки в два расходные силоса для отдельного хранения. Хранение в расходных силосах осуществляется под азотом.

м-ФДА и п-ФДА поставляются в картонных барабанах объемом 50 л, при поставках диаминов со стороны. В случае собственного выпуска отгрузка производится в аналогичной таре.

Катализаторы. При использовании катализаторов платиновой группы поставка производится в таре, предусмотренной при обращении с драгоценными металлами. При использовании никеля Ренея поставка производится в таре, обеспечивающей защиту от влаги и отвечающей требованиям безопасности, которые предъявляет изготовитель.

Объем хранения растворителя и катализатора рассчитывается исходя из 30-и дневного запаса.

Высокотемпературный теплоноситель поставляется в 200 л бочках, на заполнение системы потребуется не более 4 тонн. Теплоносители возможные к использованию:

- Diphyl TNT (Bayer AG)

*Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: alexander.gadetskiy@inbox.lv
Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014
<https://makston-engineering.ru/>*

- Therminol-66 (MONSANTO)
- Therm-S 900 (NIPPON STEEL)
- Dowterm HT (DOW CHEMICAL)
- Thermex (ISI)

3.3.2 Стадии процесса и технологические блоки

В состав производства мета- и пара-фенилендиаминов (м-ФДА и п-ФДА) включено в границах установок:

- приемка и хранение сырья, реагентов и катализаторов, полуфабрикатов и готовой продукции

- блок приготовления суспензии катализатора
- блок растворения мета- и пара-динитробензолов
- блок гидрирования мета- и пара-нитробензолов до соответствующих диаминов
- блок фильтрации катализатора
- блок отгонки растворителя
- блок отгонки воды и выделения готового продукта
- чешуирование м-ФДА и п-ФДА
- очистка воды процесса, обработка эмиссий и кубового продукта
- котельная теплоносителя

Объекты ОЗХ не включены в перечень.

Водород на гидрирование поступает после буллитов хранения от установки генерация оксида углерода паровой конверсией метана работающей в непрерывном режиме. Установка полностью автоматизирована и не требует постоянного присутствия персонала для управления процессом. Мощность установки по природному газу 700 т/год, что позволяет обеспечить выпуск водорода на гидрирование до 230 т/год.

3.3.3 Описание технологического процесса и основные параметры режима

Использование динитробензолов в качестве сырья регламентировалось техническим заданием. Каталитическая система – это суспендированный катализатор в растворителе. В качестве растворителя используется водный раствор метил (или этил) карби-тола, возможна замена на метил (или этил) целлозольв.

В смеситель оборудованный мешалкой подается растворитель, суспендированный катализатор и роторным дозатором сухой м-ДНБ. Объем смесителя рассчитывается исходя из времени пребывания.

Приготовленный раствор м-ДНБ в растворителе и суспендированный катализатор подается шнековым насосом в реактор гидрирования, работающий при температуре //////////////°С и давлении до ////////////// бар. Реактор оборудован мешалкой, объем реактора рассчитывается исходя из времени пребывания. Подача водорода производится через барботирующие устройства. Съем тепла осуществляется подачей охлаждающей воды во внутренний змеевик реактора и частичным испарением растворителя, который вместе с не прореагировавшим водородом поступает в сепаратор.

Продукты реакции подаются насосом через самоочищающийся фильтр, где происходит отделение катализатора и возвращение в процесс. Реакционная смесь, состоящая из водных растворов целлозольва и м-ФДА, а также остатков не прореагировавшего м-ДНБ подается в колонну отгонки растворителя. Растворитель выводится с верха колонны и после конденсации отправляется в буферную емкость, куда поступает растворитель после аналогичной колонны на линии восстановления п- ДНБ до п-ФДА.

Водный раствор м-ФДА с остатками м-ДНБ подается на колонну фракционирования, кубовым продуктом является с м-ДНБ, который возвращается в процесс.

м-ФДА очень хорошо растворим в воде (350 г/л), поэтому его сначала упаривают в вакууме и после этого отправляют на вакуумную разгонку. Очистку м-ФДА производят перекристаллизацией в воде.

Схема производства п-ФДА из п-ДНБ мало отличается от выше описанной.

Детальное описание процесса по условиям конфиденциальности с Заказчиком, в том числе и в сокращенном виде, не публикуется.

3.4 Технические условия на сырье и продукцию

В **Таблице 12** приведены показатели качества сырья: м-ДНБ, п-ДНБ, растворителя, водорода, м-ФДА и п-ФДА, а также кубового продукта.

Таблица 12

////////////////////////////////////

3.5. Операционные затраты (только в границах установок) на процесс производства мета- и пара-фенилендиаминов

В **Таблицах 13, 14 и 15** приведены расчеты операционных затрат на основе расходных норм по статьям: энергетика, реагенты, химикаты, катализаторы, а также зарплата и ремонты. Стоимость всех видов энергоресурсов, химикатов, реагентов и катализаторов, а также уровень заработной платы предоставлены Заказчиком применительно к месту строительства.

Трубопроводы (материалы и монтаж)			
Запорная арматура (материалы и монтаж)			
КиП (материалы и монтаж)			DCS не учтена
Электричество (материалы и монтаж)			ТПП и РП не учтены
Изоляция, химзащита, огнезащита, покраска (с материалами)			
Благоустройство, дороги			
Общая монтажная стоимость	201.90%		

Оценка монтажной стоимости произведена в границах производства без учета складов хранения, подводящих коммуникаций, которое будет представлено в **Части 3**, так как является объектами общего пользования при производстве мономеров и для арами-дов, и для арилатов.