

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**(ФГБОУ ВО «АмГУ»)**

Институт компьютерных и инженерных наук  
Кафедра химии и химической технологии  
Направление подготовки 18.03.01 – Химическая технология  
Направленность (профиль) образовательной программы  
Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ  
Зав. кафедрой  
\_\_\_\_\_ Ю.А. Гужель  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему: Разработка технологии получения полипропилена суспензионным  
методом производительностью 400 тыс. т/год

Исполнитель  
студент группы 1107-об

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Э. Л. Диких

Руководитель  
доцент, канд. техн. наук

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Г. Г. Охотникова

Консультант по безопасности  
жизнедеятельности  
доцент, канд. техн. наук

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

А. В. Козырь

Нормоконтроль  
проф., док. хим. наук

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Т. А. Родина

Благовещенск 2025

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Институт компьютерных и инженерных наук  
Кафедра Химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ  
Зав. кафедрой  
\_\_\_\_\_ Ю.А. Гужель  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

### З А Д А Н И Е

К выпускной квалификационной работе студента Диких Эдуарда Леонидовича

1. Тема выпускной квалификационной работы: «Разработка технологии получения полипропилена суспензионным методом производительностью 400 тыс. т/год» утверждена Приказом от 03.04.2025 г. N 878-уч
2. Срок сдачи студентом законченной работы 19.06.2025 г.
3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: Производительность установки по полипропилену – 400 тыс. т/год. Годовое время работы установки – 8000 часов. Литературные данные. Техническая документация, нормативная и иная документация, статистические данные.
4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): Литературный обзор по производству полипропилена. Анализ методов производства полипропилена. Характеристика сырья и готовой продукции установки полимеризации. Обоснование технологической схемы производства полипропилена, ее описание. Составление материального баланса узла полимеризации. Технологический расчет оборудования. Безопасность и экологичность производства.
5. Перечень материалов приложения: Технологическая схема установки получения полипропилена.
6. Консультанты по выпускной квалификационной работе Козырь А.В., канд. техн. наук, доцент; раздел «Безопасность и экологичность производства»
7. Дата выдачи задания 18.04.2025 г.

Руководитель выпускной квалификационной работы: Охотникова Галина Генриховна ,  
доцент, канд. техн. наук

Задание принял к исполнению 18.04.2025 г. \_\_\_\_\_

## РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 94 с., 16 рисунков, 20 таблиц, 71 формулу, 40 источников.

### ПОЛИПРОПИЛЕН, СУСПЕНЗИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ПЕТЛЕВОЙ РЕАКТОР, СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

В бакалаврской работе проведено комплексное исследование технологического процесса производства полипропилена суспензионным методом.

Цель работы – разработка и обоснование технологии получения полипропилена суспензионным методом производительностью 400 тыс. т/год.

В процессе выполнения работы проведен анализ научно-технической и патентной литературы, посвящённой промышленным методам производства полипропилена. В технологической части предложена технологическая схема установки полимеризации пропилена, проведены расчеты материального и теплового балансов узла полимеризации, а также расчет габаритных размеров реакторов полимеризации. В специальном программном обеспечении смоделирована ректификационная очистка пропилена.

В главе безопасность и экологичность производства приведен анализ ключевых производственных рисков, связанных с обращением горючих и пирофорных веществ, а также определен класс пожаровзрывоопасности установки. Предложены меры предотвращения аварийных ситуаций при эксплуатации установки.

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>		<i>Диких Э.Л.</i>			<i>Разработка технологии получения полипропилена суспензионным методом производительностью 400 тыс. т/год</i>	<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>		<i>Охотникова Г.Г.</i>				<i>У</i>	<i>З</i>	<i>94</i>
<i>Н. контр.</i>		<i>Родина Т.А.</i>				<i>АМГУ ИКиИИ 1107-об</i>		
<i>Зав. каф.</i>		<i>Гужель Ю.А.</i>						

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1 Общие сведения о полипропилене	7
1.2 Химические основы полимеризации пропилена	11
1.3 Влияние условий полимеризации на процесс	15
1.4 Сырье процесса полимеризации	16
1.5 Катализаторы полимеризации пропилена	19
1.5.1 Катализаторы Циглера-Натта	20
1.5.2 Металлоценовые катализаторы	23
1.5.3 Отечественное производство катализаторов	26
1.6 Методы производства полипропилена	26
1.6.1 Суспензионный метод	27
1.6.2 Метод блочной полимеризации	28
1.6.3 Газофазный метод	29
1.7 Основные процессы получения полипропилена	30
1.7.1 Spheripol-процесс	31
1.7.2 Unipol-процесс	32
1.7.3 Innovene-процесс	34
1.8 Суспензионные технологии получения полипропилена	36
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	42
2.1 Описание технологической схемы установки	42
2.2 Характеристика сырья и готовой продукции	51
2.3 Материальный баланс узла полимеризации	53
2.4 Тепловой баланс реакторов полимеризации	61

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>		
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>			
<i>Разраб.</i>	<i>Диких Э.Л.</i>				<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Охотникова Г.Г.</i>				У	4	94
<i>Н. контр.</i>	<i>Родина Т.А.</i>				<i>АМГУ ИКИИИ 1107-об</i>		
<i>Зав. каф.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>						

*Разработка технологии получения  
полипропилена суспензионным  
методом производительностью  
400 тыс. т/год*

2.5 Технологический расчет основного оборудования	68
2.5.1 Расчет реакторов полимеризации	68
2.5.2 Расчет испарительной емкости	70
2.5.3 Моделирование ректификационной колонны очистки пропилена	73
3 БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА	77
3.1 Пожаровзрывоопасность на объекте	79
3.2 Требования безопасности при эксплуатации установки	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	89
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	90

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		5

## ВВЕДЕНИЕ

Полипропилен – один из наиболее распространенных термопластичных полимеров, получаемый путем полимеризации пропилена. Благодаря уникальным свойствам, таким как высокая химическая стойкость, низкая плотность, устойчивость к истиранию и возможность вторичной переработки, он занимает ключевое место в современной промышленности.

Полипропилен широко используется в производстве упаковочных материалов, автомобильных компонентов, медицинского оборудования, текстиля и строительных конструкций. Растущий спрос на этот универсальный полимер во многих отраслях промышленности при одновременной необходимости оптимизации его физико-механических свойств для специализированных применений обуславливает актуальность разработки технологии его производства.

Целью бакалаврской работы является разработка и обоснование технологии получения полипропилена суспензионным методом с проектной производительностью 400 тыс. т/год.

Для достижения поставленной цели поставлены следующие задачи:

1. Провести анализ научно-технической литературы и патентных источников по методам промышленного производства полипропилена.
2. Изучить физико-химические основы процесса, характеристики сырья и катализаторов, требования к готовому продукту.
3. Разработать технологию производства полипропилена суспензионным методом.
4. Выполнить технологические расчеты основных аппаратов установки.
5. Изучить ключевые производственные риски и способы их предотвращения.

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>		<i>Диких Э.Л.</i>			<i>Разработка технологии получения полипропилена суспензионным методом производительностью 400 тыс. т/год</i>	<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>		<i>Охотникова Г.Г.</i>				<i>У</i>	<i>6</i>	<i>94</i>
<i>Н. контр.</i>		<i>Родина Т.А.</i>				<i>АМГУ ИКиИИ</i>		
<i>Зав. каф.</i>		<i>Гужель Ю.А.</i>				<i>1107-од</i>		

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Общие сведения о полипропилене

Полипропилен – это термопластичный полимер, относящийся к группе полиолефинов, который синтезируется путем полимеризации мономера пропилена. Материал представляет собой белое кристаллическое вещество, сочетающее в себе уникальные физико-химические характеристики.

По сравнению с полиэтиленом полипропилен обладает меньшей плотностью, повышенной твердостью и термостойкостью, а также устойчивостью к коррозионным процессам. Его химическая инертность проявляется в стойкости к воздействию кислотных, щелочных сред и солевых растворов, что делает его востребованным в агрессивных эксплуатационных условиях. При комнатной температуре полипропилен не растворяется в органических растворителях, однако при нагревании набухает и переходит в раствор в таких веществах, как бензол, тетрахлорметан или диэтиловый эфир.

Механические свойства материала включают высокую жесткость, ударопрочность и способность сохранять целостность при низких температурах, хотя при этом он склонен к хрупкости в условиях охлаждения. Низкое влагопоглощение и технологичность переработки (экструзия, литье под давлением) расширяют область его применения – от упаковочных материалов до деталей технического назначения. Однако износостойкость полипропилена относительно невысока, что ограничивает его использование в условиях повышенного абразивного воздействия [1].

Химическая стабильность полипропилена сохраняется в большинстве сред, за исключением сильных окислителей: хлорсульфоновой кислоты, олеума, концентрированных растворов галогенов и азотной кислоты в дымящей форме.

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>	<i>Диких Э.Л.</i>				<i>Разработка технологии получения полипропилена суспензионным методом производительностью 400 тыс. т/год</i>	<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Охотникова Г.Г.</i>					<i>У</i>	<i>7</i>	<i>94</i>
<i>Н. контр.</i>	<i>Родина Т.А.</i>					<i>АМГУ ИКиИИ</i>		
<i>Зав. каф.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>					<i>1107-об</i>		

Например, концентрированная серная кислота и пероксид водорода при нормальных условиях оказывают слабое влияние на материал, но при нагревании свыше 60 °С происходит его деструкция с разрушением полимерных цепей. При температурах выше 100 °С полипропилен растворяется в ароматических углеводородах (бензол, толуол), а в обычных органических растворителях при 25 °С наблюдается лишь набухание. Эти свойства определяют как преимущества материала, так и его ограничения в специфических применениях.

Показатели основных физико-механических свойств полипропилена и сополимеров пропилен приведены в таблице 1.1 [2].

Таблица 1.1 – Физико-механические свойства полимеров

Показатель	Норма	
	Полипропилен	Сополимеры пропилен
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	900 – 910	900
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	24,5 – 39,0	–
Относительное удлинение при разрыве, %	200 – 1000	–
Модуль упругости при изгибе, МПа	1220 – 1670	980 – 1370
Предел текучести при растяжении, МПа	30 – 38	–
Температура плавления, °С	(+160) – (+168)	(+160) – (+165)
Температура хрупкости, °С	(-15) – (+5)	(-60) – (-50)
Диэлектрическая проницаемость, при 50 Гц	2,4	–
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10 <sup>16</sup> – 10 <sup>18</sup>	10 <sup>16</sup> – 10 <sup>18</sup>
Теплостойкость при нагрузке 46 Н/см <sup>2</sup> , °С	140 – 145	120 – 140
Удельная теплоемкость при 20 °С, кДж/(кг·°С)	1,93	1,93

В процессе полимеризации пропилен формирующаяся макромолекула включает регулярно чередующиеся вторичные и третичные атомы углерода. Особенностью каждого третичного атома углерода является его асимметричность, которая допускает две возможные стерические конфигурации, определяющие ориентацию метильных групп по отношению к основной углеродной цепи. В молекуле полипропилена выделяют три варианта пространственного расположения этих групп [3]:

1. Изотактическая форма – метильные группы занимают одну и ту же сторону относительно плоскости цепи.

2. Синдиотактическая форма – метильные группы размещаются поочередно по разные стороны от плоскости цепи.

3. Атактическая форма – метильные группы находятся в произвольном положении относительно плоскости цепи.

Среди трех изомеров полипропилена наибольшую ценность представляют молекулы изотактической структуры, обладающие наилучшими пластическими характеристиками. Атактический полимер отличается мягкостью и эластичностью, напоминающей каучук, однако уступает как синтетическим, так и природным каучукам по своим эксплуатационным свойствам. К преимуществам изотактического полипропилена относится высокая степень кристалличности, обусловленная плотной упаковкой молекулярных цепей. Это обеспечивает материалу повышенную прочность при растяжении, термостойкость, жесткость, а также более высокую температуру плавления и устойчивость к усадке.

Основные типы углеродного скелета полипропилена представлены на рисунке 1.1 [4].

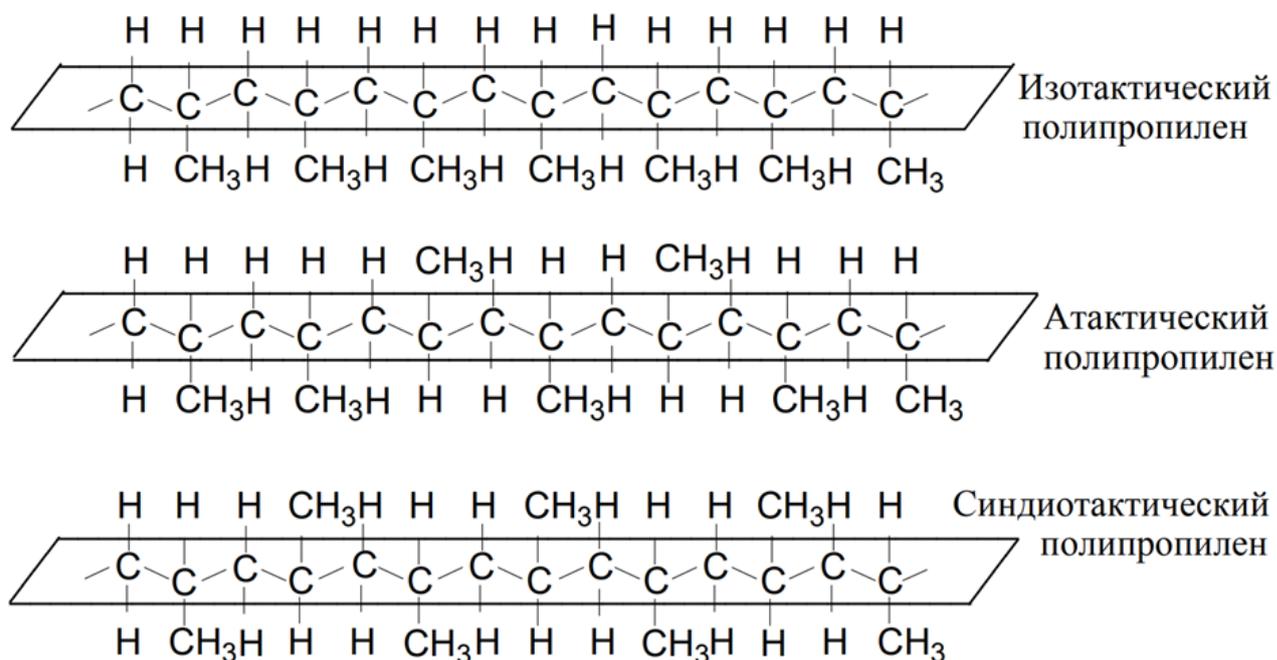


Рисунок 1.1 – Изомеры полипропилена в зависимости от расположения метильных групп

На российском рынке производят преимущественно полипропилен трех видов: гомополимер (PP-H), блок-сополимер (PP-B) и рандом-сополимер (PP-R). Гомополимер отличается высокой прочностью и используется в системах водоснабжения, однако его применение ограничено низкой термостойкостью и чувствительностью к ультрафиолету. Блок-сополимер превосходит PP-H по термостойкости, сохраняя свои свойства до температуры минус 20 °С, что делает его более универсальным материалом. Однако он также размягчается при нагревании и остается восприимчивым к световому воздействию. Рандом-сополимер характеризуется повышенной термостойкостью и химической стойкостью, что позволяет использовать его в условиях низких температур и агрессивных сред.

Наиболее современной маркой является термостабилизированный рандом-сополимер (PPR-СТ), который сочетает все преимущества PP-R, но дополнительно адаптирован для работы при высоком давлении до 5 МПа [5].

Среди российских лидеров по производству полипропилена можно выделить «ЗапСибНефтехим» (1 млн т/год), «Нижекамскнефтехим» (220 тыс. т/год) и «Уфаоргсинтез» (128 тыс. т/год). Емкость же мирового рынка полипропилена находится на уровне 72 млн тонн. Самыми крупными сегментами потребления полипропилена в мире являются упаковка (32 %), автомобилестроение (16 %), бытовая техника (14 %). В последние годы рынок активно рос из-за вытеснения упаковкой из полипропилена полистирольных изделий, также росло применение полипропилена в автомобильной промышленности [6].

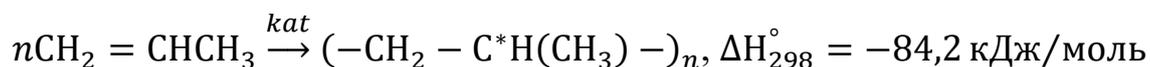
Полипропилен наряду с полиэтиленом составляет более половины всех полимерных отходов, что связано с их активным применением в упаковочной индустрии и выпуске разнообразных одноразовых изделий [7]. Несмотря на значительный объём производства и потребления, переработка полипропилена сталкивается с рядом сложностей. С одной стороны, полипропилен хорошо поддается механическому рециклингу: его можно измельчать и использовать для изготовления новых изделий без существенного изменения химической

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		10

структуры. С другой стороны, эффективность переработки ограничивается необходимостью тщательной сортировки, а также деградацией свойств материала при многократном рециклинге. Кроме того, загрязнённый или смешанный с другими полимерами полипропилен требует применения более сложных химических или термических методов переработки, которые связаны с высокими энергозатратами и дополнительными экологическими рисками. Всё это подчёркивает актуальность развития технологий вторичной переработки полипропилена и совершенствования систем сбора и сортировки пластиковых отходов для минимизации их негативного воздействия на окружающую среду [8].

## 1.2 Химические основы полимеризации пропилена

Экзотермическую реакцию полимеризации пропилена в полипропилен в общем виде описывает уравнение:



Для синтеза стереорегулярного полипропилена с высоким содержанием изотактической фракции требуется проводить процесс полимеризации по ионно-координационному механизму. Это может быть осуществлено с использованием катализаторов Циглера-Натта, обеспечивающих преимущественное образование изотактического полимера, либо на основе металлоценовых катализаторов, позволяющих получать также синдиотактические формы [9].

Интенсивность реакции полимеризации пропилена при получении изотактического продукта определяется рядом факторов: содержанием катализатора, степенью его дисперсности, а также параметрами температуры и давления. Повышение концентрации катализатора способствует ускорению процесса полимеризации, однако при этом наблюдается снижение молекулярной массы продукта. Аналогичное влияние оказывает и рост температуры реакции – молекулярная масса полимера уменьшается. В то же время, увеличение давления в системе способствует как ускорению реакции, так и росту молекулярной массы полипропилена [4].

Механизм реакции полимеризации пропилена в полипропилен в присут-

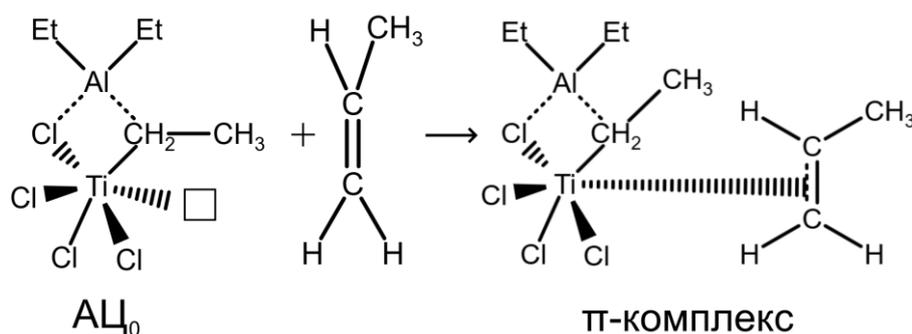
					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		11

ствии каталитической системы Циглера-Натта включает стадии инициирования, роста и обрыва полимерной цепи [10].

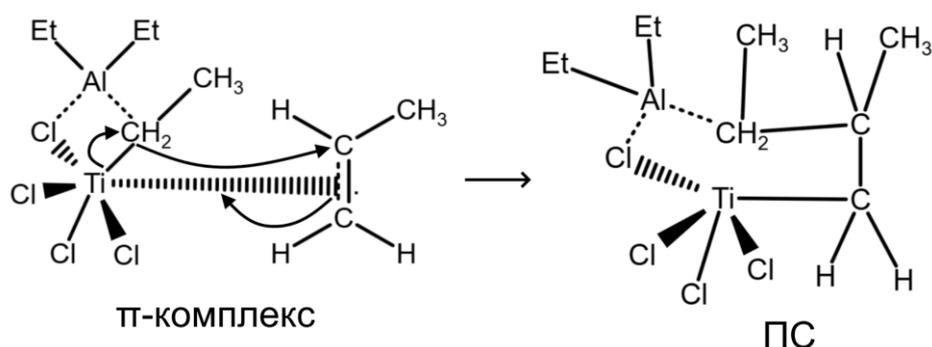
– Стадия инициирования.

На стадии инициирования молекула пропилена претерпевает несколько последовательных превращений.

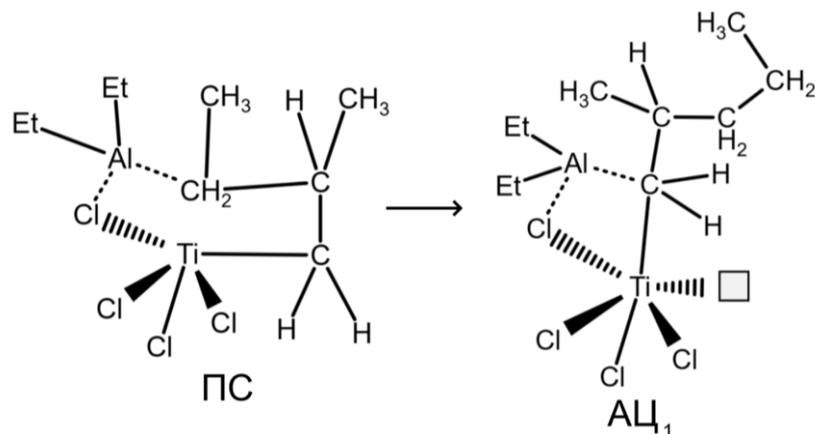
Молекула пропилена координируется на активном центре катализатора, заполняя вакантную  $d$ -орбиталь атома  $Ti$   $\pi$ -электронами мономера с образованием  $\pi$ -комплекса:



Образующийся  $\pi$ -комплекс неустойчив, подвергается внутримолекулярной трансформации. При этом  $\pi$ -связь координированной молекулы пропилена разрывается. В результате образуются  $\sigma$ -связи, одна из которых – между атомом титана и  $CH_2$ -группой пропилена, а другая – между метилзамещенным атомом углерода пропилена и  $CH_2$ -группой одного из  $CH_3CH_2$ -фрагментов  $AlEt_3$  по реакции:



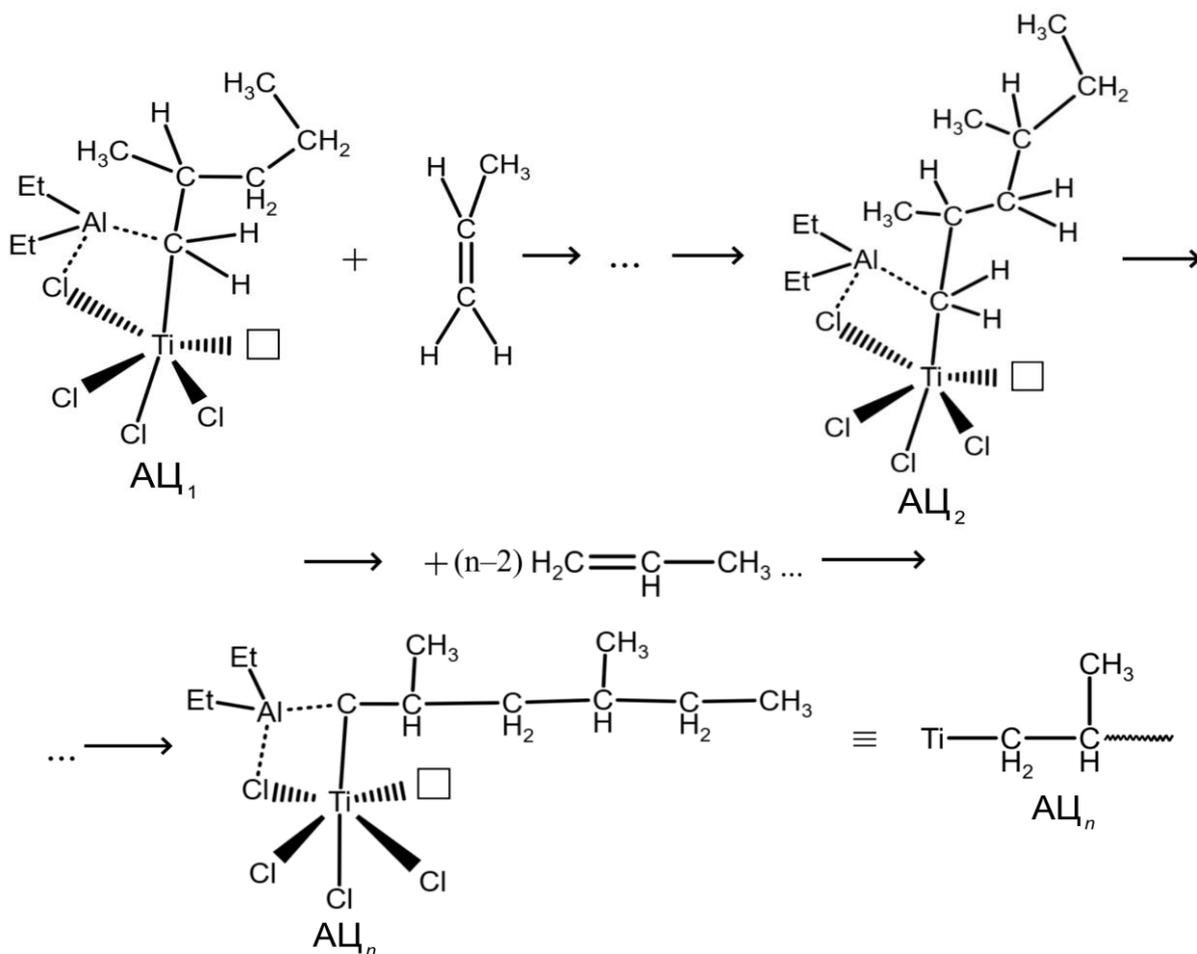
В реакции формируется новая поверхностная структура. В ходе внутримолекулярной миграции отдельных групп и фрагментов поверхностной структуры активный центр катализатора Циглера-Натта регенерируется по реакции:



Атом  $Ti$  возвращается в состояние с незаполненной  $d$ -орбиталью, в котором находился до стадии инициирования. Но теперь в координационную сферу атома  $Ti$  входит молекула пропилена.

– Стадия роста цепи полипропилена.

Стадия роста полипропиленовой цепи включает присоединение следующей молекулы пропилена к активному центру катализатора АЦ<sub>1</sub> с получением димера пропилена, связанного с активным центром АЦ<sub>2</sub>:



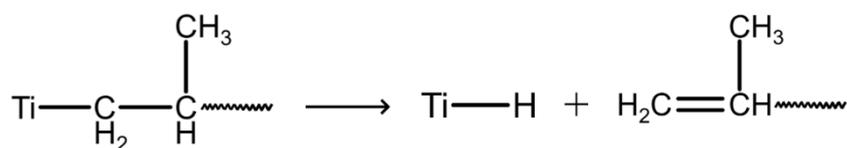
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

По мере вступления в реакцию  $n-2$  молекул пропилена полимерная цепь продолжает расти с образованием макрорадикала полипропиленовой цепи на активном центре ( $АЦ_n$ ). Все  $CH_3$ -группы располагаются по одну сторону растущей полимерной цепи, в результате чего в присутствии катализаторов Циглера-Натта получается изотактический полипропилен.

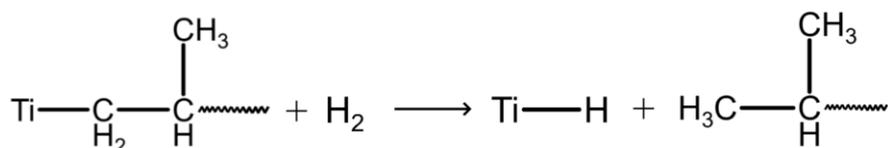
– Стадия обрыва полимерной цепи.

Реакция обрыва и передачи цепи регулируют молекулярную массу полипропилена.

Обрыв растущей полипропиленовой цепи на катализаторах Циглера-Натта протекает по реакции обрыва с образованием полипропилена с терминальной двойной связью и гидрида титана:

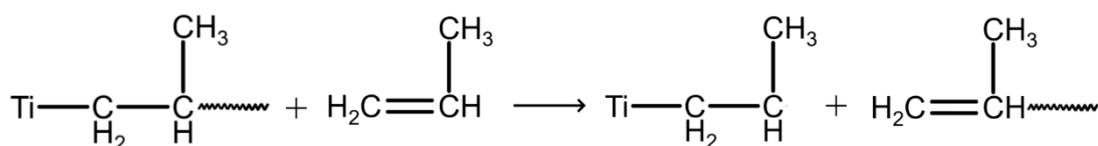


Возможен также обрыв на молекулярном водороде или соединении с подвижным атомом водорода с получением гидрида титана и насыщенного полимера.

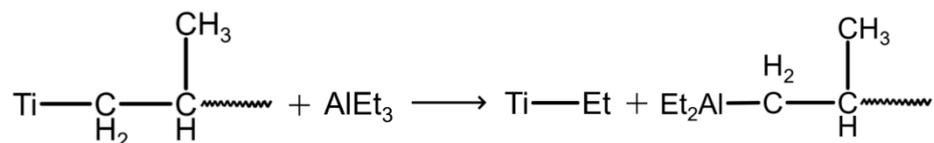


– Стадия передачи цепи.

Реакция передачи цепи может оказывать существенное влияние на реакцию полимеризации. В ходе полимеризации пропилена на катализаторах Циглера-Натта протекает реакция передачи цепи на пропилен с получением молекулы полипропилена с терминальной  $C=C$  связью:



Возможна также передача цепи на сокатализатор  $\text{AlEt}_3$  с образованием алкилдиэтилалюминия:



### 1.3 Влияние условий полимеризации на процесс

В промышленном синтезе полипропилена ключевую роль играют параметры процесса полимеризации, такие как температура, давление, концентрации водорода и мономера, а также время полимеризации [11].

- *Влияние температуры.* С увеличением температуры скорость полимеризации возрастает за счёт увеличения констант скоростей элементарных реакций, что связано с ростом энергии активации процессов роста и дезактивации цепей. В диапазоне  $40\text{ }^\circ\text{C} - 90\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается значительное влияние температуры на морфологию частиц: при низких температурах получаются плотные, малопористые частицы правильной формы, а при высоких температурах – более рыхлые структуры с неровными поверхностями [12]. Поэтому рекомендуется проводить процесс при температуре около  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

- *Влияние давления.* В суспензионном методе полимеризации увеличение давления влечет за собой не только повышение скорости полимеризации, но и увеличение затрат на испарение пропилена, не вступившего в реакцию полимеризации. Не рекомендуется проводить полимеризацию при давлении более  $4,4\text{ МПа}$ .

- *Влияние концентрации водорода.* Водород в системе полимеризации играет роль регулятора молекулярно-массового распределения (далее – ММР) полимера, выступая агентом переноса цепи. Добавление небольшого количества водорода при оптимальной температуре значительно увеличивает процент активированных центров из неактивных на поверхности катализатора, а также способствует уменьшению средней длины полимерных цепей. Повышение концентрации водорода приводит к увеличению частоты обрывов цепей, что

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		15

уменьшает ММР полипропилена и позволяет целенаправленно получать марки с заданными свойствами. Рекомендуемая концентрация водорода – от 0,5 % до 2,5 % по массе.

- *Влияние концентрации мономера.* Концентрация мономера определяет скорость роста полимерных цепей и влияет на степень полимеризации. В условиях жидкофазной полимеризации, когда концентрация пропилена поддерживается постоянной, обеспечивается высокая скорость процесса и стабильность свойств полимера. При снижении концентрации мономера скорость полимеризации уменьшается, а распределение молекулярных масс смещается в сторону более коротких цепей.

- *Влияние времени полимеризации.* Время полимеризации влияет на степень превращения мономера, выход полимера и распределение молекулярных масс. На начальной стадии процесса образуется максимальное количество активных центров за счёт фрагментации катализатора, что определяет высокую скорость реакции. По мере протекания процесса происходит дезактивация активных центров. Таким образом, увеличение времени полимеризации приводит к снижению концентрации активных центров, уменьшению скорости реакции и изменению молекулярно-массовых характеристик полимера. Оптимальное время полимеризации зависит от способа проведения процесса и может достигать 6 часов.

#### **1.4 Сырье процесса полимеризации**

Основным компонентом для синтеза полипропилена служит пропилен – газообразное вещество без цвета, обладающее слабым характерным запахом, типичным для олефинов. Его температура кипения составляет минус 47,7 °С, а температура плавления равна минус 185,2 °С. Благодаря отсутствию способности к самопроизвольной полимеризации, пропилен может храниться длительное время без добавления ингибиторов [4].

В мировой промышленности основными источниками пропилена для производства полипропилена являются продукты пиролиза, нефтезаводские

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		16

газы, а также пропилен, получаемый путем дегидрирования индивидуального пропана. Структура сырьевой базы полипропилена представлена на рисунке 1.2 [13].

Для проведения полимеризации требуется пропилен высокой чистоты, свободный от примесей, которые могут дезактивировать катализатор. К таким примесям относятся оксид углерода, диоксид углерода, карбонилсульфид, сероводород, вода, меркаптаны, другие серосодержащие соединения, а также ацетилен и его производные. Для достижения необходимой чистоты пропилен подвергают дополнительной очистке от данных веществ. Присутствие насыщенных углеводородов – этана и пропана – не оказывает влияния на процесс полимеризации.

Качественные характеристики сырьевого пропилена для производства полипропилена, согласно ГОСТ 25043-2013 «Пропилен. Технические условия» [14] и требований компаний-лицензиаров [10], приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристика сырьевого пропилена

Содержание	Единица измерения	ГОСТ 25043-2013	Компании-лицензиары
Пропилен	% по объему	> 99,8	> 99,5 – 99,8
Этилена	% по объему	< 0,005	0,005 – 0,010
Метан + этан	ppm по объему	–	100 – 200
Ацетилен + метилацетилен	% по объему	< 0,0005	0,0001 – 0,0010
Водород	% по объему	< 0,001	0,001 – 0,002
Диоксид углерода	% по объему	< 0,001	0,0002 – 0,0010
Кислород	% по объему	< 0,0003	0,0001 – 0,0002
Серосодержащие соединения в пересчете на серу	мг/м <sup>3</sup>	< 1	0,3 – 1 (ppm по массе)
Вода	% по массе	< 0,0005	0,0001 – 0,0050
Метанол	ppm по объему	–	1 – 5

В случае, когда качество сырья не соответствует требованиям компаний-лицензиаров, уже на стадии проектирования производства потребуются разработка дополнительного оборудования и установок для доочистки сырья, а также стандартизация аналитических методик определения примесей и каталитических ядов в сырье, используемом для производства полипропилена.

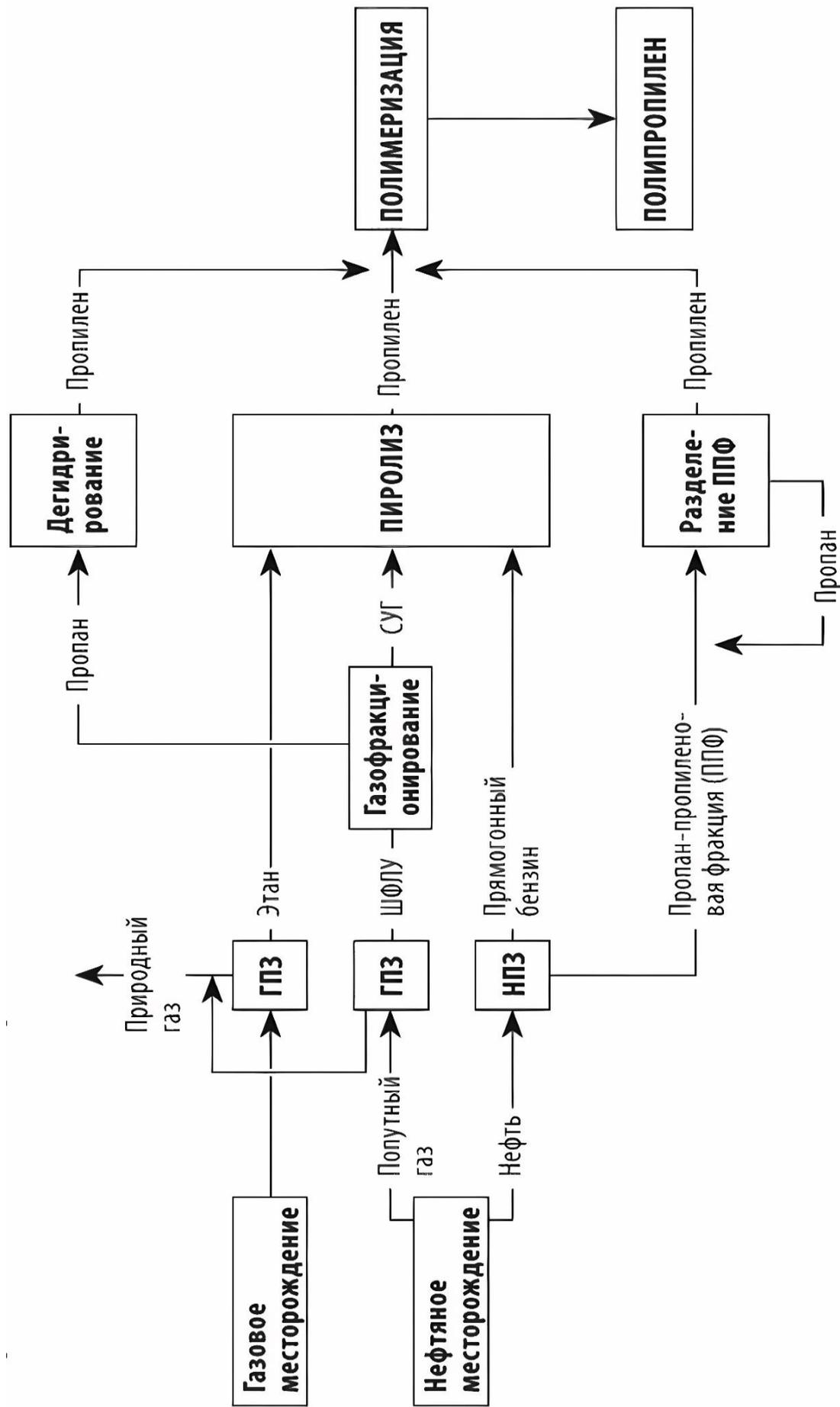


Рисунок 1.2 – Сырьевая база полипропилена

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ВКР.4.14.978.180301.ПЗ

## 1.5 Катализаторы полимеризации пропилена

Полимеризация пропилена невозможна без применения специализированных катализаторов, определяющих структуру и свойства конечного продукта. Среди множества каталитических систем, используемых в промышленности, наиболее типичными являются катализаторы Циглера-Натта, металлоценовые координационные катализаторы, катализаторы Филлипса и комплексы на основе переходных металлов [15]. Основные характеристики этих катализаторов приведены в таблице 1.3 [16].

Таблица 1.3 – Основные характеристики катализаторов полимеризации

Тип катализатора	Фазовое состояние	Примеры	Структура полимера
Циглера-Натта	Гетерогенный	$TiCl_3$ , $TiCl_4/MgCl_2$	Неоднородная
	Гомогенный	$VCl_4$ , $VOCl_3$	Однородная
Филлипса	Гетерогенный	$CrO_3/SiO_2$	Неоднородная
Металлоценовые	Гомогенный	$Cp_2ZrCl_2$	Однородная
	Гетерогенный	$Cp_2ZrCl_2/SiO_2$	Однородная
На основе переходных металлов	Гомогенный	Ni, Pd, Co, Fe с диминновыми и другими лигандами	Однородная

Катализаторы Циглера-Натта, разработанные в середине XX века, остаются доминирующим типом благодаря высокой активности и способности формировать полимеры с контролируемой стереорегулярностью. Их действие основано на ионно-координационном механизме, где компоненты системы – соединения титана, магния и алкилалюминиевые сокатализаторы – обеспечивают последовательное присоединение мономеров.

Металлоценовые катализаторы, активно исследуемые с конца XX века, предлагают альтернативный подход за счет использования циркониевых или гафниевых комплексов с циклопентадиенильными лигандами. В отличие от традиционных систем, металлоценовые катализаторы требуют точной регулировки электронных и стерических параметров, что делает их применение менее универсальным, но перспективным для высокотехнологичных целей.

Для оценки эффективности катализатора применяют такие термины, как «активность» и «Циглер». Активность определяется как масса полипропилена

(в г или кг) на единицу массы катализатора, иногда в единицу времени. «Циглер» обычно выражается как граммы полипропилена на миллимоль переходного металла в час на атмосферу пропилена. «Циглер» используется преимущественно в академических статьях и научной литературе [17].

Важной характеристикой гетерогенных катализаторов полипропилена является репликация частиц. Распределение размеров частиц и морфология катализатора воспроизводятся в полимере. Если катализатор имеет мелкодисперсную структуру, полимер также будет мелкодисперсным, что может вызвать трудности при обработке. Если катализатор содержит агломераты крупных частиц, аналогичные дефекты проявятся и в полимере. По мере накопления полимера на поверхности частиц катализатора и в его порах растущий полипропилен заставляет катализатор распадаться на мелкие фрагменты. Эти фрагменты остаются в растущей полимерной частице, а их дробление открывает новые активные поверхности катализатора, ускоряя процесс полимеризации. В итоге форма частицы катализатора воспроизводится в полимерной частице в увеличенном масштабе, при этом частицы катализатора распределены внутри полимера. Таким образом, в идеале, каждая частица катализатора формирует одну крупную полимерную частицу [17].

Репликация морфологии катализатора проиллюстрирована на рисунке 1.3.

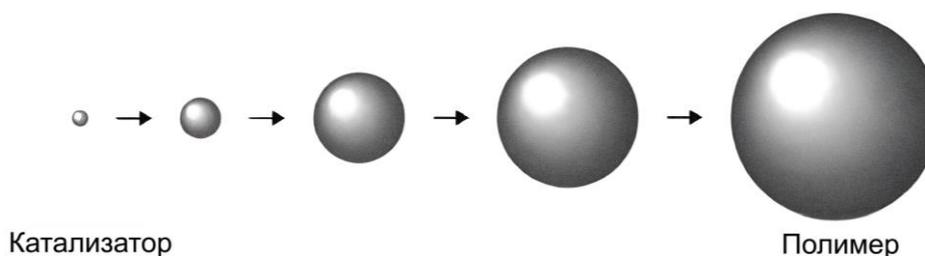


Рисунок 1.3 – Процесс репликации морфологии катализатора в полимере

### 1.5.1 Катализаторы Циглера-Натта

Катализаторы Циглера-Натта в общем определении представляют собой комбинации соединений переходных металлов из групп 3 – 12 Периодической таблицы с металлоорганическими соединениями групп 1, 2 или 13. Эти бинар-

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		20

ные каталитические системы – не просто «комплексы». Между металлоорганическими и переходными металлами происходят значительные химические взаимодействия. Большинство коммерческих катализаторов Циглера-Натта – гетерогенные твердые вещества, хотя некоторые, в основном на основе соединений ванадия, являются гомогенными, т.е. растворимыми в углеводородах. После полимеризации катализатор распределен в полимере и не может быть выделен, поэтому его регенерация нецелесообразна [17].

Переходный металл катализаторной системы называют «катализатором», а металлоорганическую часть – «сокатализатором» (реже – «активатором»). Чаще всего используются соединения титана (например, тетрахлорид титана,  $TiCl_4$ ) и алюминийорганические соединения. По отдельности ни один из компонентов не способен превращать олефины в высокомолекулярные полимеры.

Катализаторы Циглера-Натта выделяют дым при контакте с воздухом и могут бурно реагировать с водой. Поскольку даже следы кислорода или воды могут дезактивировать катализаторы, их необходимо обрабатывать в инертной атмосфере (как правило – в среде азота). В связи с этим производители полиолефинов обычно смешивают компоненты катализатора на месте для получения активной системы.

Поколения катализаторов полимеризации полипропилена представлены в таблице 1.4 [15].

Таблица 1.4 – Поколения катализаторов полимеризации

Поколение	Состав катализатора	Активность, (кг ПП)/(г кат)	Изотактичность, %	Особенности
1	2	3	4	5
I	$\delta-TiCl_3 \cdot 0,33AlCl_3 + AlEt_2Cl$	2 – 4	90 – 94	Отсутствует контроль морфологии частиц; требуется обеззоливание и отделение атактической части
II	$\delta-TiCl_3 + AlEt_2Cl$	10 – 15	94 – 97	Катализатор в гранулах, необходимо обеззоливание
III	$MgCl_2/TiCl_4/бензоат + AlR_3/бензоат$	15 – 30	95 – 97	Низкая стереоспецифичность, широкое ММР
IV	$MgCl_2/TiCl_4/фталат + AlR_3/силан$	40 – 70	95 – 99	Сферический катализатор с средне-высоким стереоконтролем, среднее ММР

1	2	3	4	5
V	MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> /диэфир+AlR <sub>3</sub> /силан	70 – 130	95 – 99	Высочайшая активность, ММР в узких пределах
VI	MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> /сукцинат+AlR <sub>3</sub> /силан	40 – 70	95 – 99	Аналогично поколению IV, широкий уровень ММР

Согласно [17-21], начиная с III поколения титан-магниевые катализаторы состоят из:

- твердого компонента – хлорида титана(IV) TiCl<sub>4</sub> на носителе, хлориде магния MgCl<sub>2</sub>.
- внутреннего электронодонорного соединения Д<sub>1</sub> (внутренний донор), в качестве которого, как правило, применяются эфиры двухосновных органических кислот (фталаты, сукцинаты). В последнее время отдается предпочтение бесфталатным соединениям, так как фталаты могут привести к раковым образованиям, влияют на репродуктивную функцию и дыхательную систему.
- алюминийорганического сокатализатора – Al(Et)<sub>3</sub> или AlR<sub>3</sub>. Сокатализатор выполняет две основные функции в полимеризации пропилена: активацию катализатора и связывание каталитических ядов в случае их присутствия.
- внешнее электронодонорное соединение Д<sub>2</sub> (внешний донор), в качестве которого используются алкил-, циклоалкил-, алкоксидные соединения кремния различного состава (преимущественно диметоксисиланы с изопропильными, циклопентильными и циклогексильными группами).

Каталитические системы Циглера-Натта IV поколения, как наиболее используемые для полимеризации пропилена, характеризуются сложным взаимодействием компонентов, где ключевую роль играют внутренние и внешние доноры. На рисунке 1.4 представлен сравнительный график доноров каталитической системы [22].

Молекулярная структура внутреннего донора определяет распределение и локализацию молекул TiCl<sub>4</sub> на поверхности кристаллитов (ламелей) MgCl<sub>2</sub>, прочность связи между ламелями носителя, а также изоспецифичность катали-

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		22

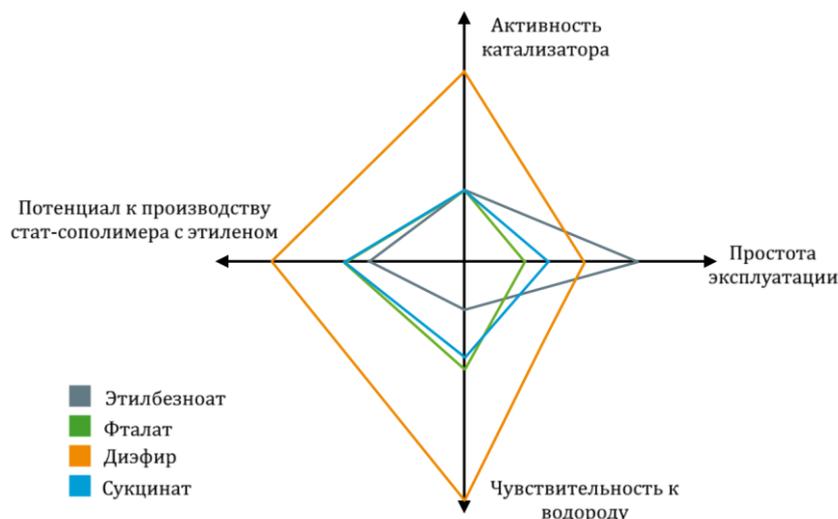


Рисунок 1.4 – Сравнительный график доноров каталитической системы Циглера-Натта

тической системы и ММР полипропилена. Активность и изоспецифичность каталитических систем IV поколения зависят не столько от индивидуальных свойств доноров, сколько от их оптимального сочетания [18].

Внешний донор, в свою очередь, влияет на ММР полимера и стереоспецифичность системы. Состав каталитической системы напрямую определяет характеристики получаемого полипропилена и ассортимент марок продукции, причем свойства конкретного катализатора регулируются соотношением компонентов (Al/Ti, Si/Ti) и структурой внешнего донора. Например, использование 1,3-диэфиров в качестве доноров приводит к более узкому ММР, тогда как фталаты способствуют его расширению [19, 23].

### 1.5.2 Металлоценовые катализаторы

Общей химической особенностью гетерогенных катализаторов, включая катализаторы Циглера-Натта, является их сложный состав – они представляют собой смеси компонентов с разнообразными структурами активных центров на поверхности. Их получают скорее по эмпирическим рецептам, чем через контролируемый синтез. Поэтому химики долгое время изучали дискретные соединения переходных металлов как более систематический подход к катализу

полимеризации олефинов. Это направление активно исследовалось как альтернатива катализаторам Циглера-Натта с 1950 годов [17].

Хотя с академической точки зрения эти ранние версии катализаторов были интересны, их активность была крайне низкой, что делало их непригодными для промышленного применения. Однако два фактора стали ключевыми стимулами для изучения молекулярных катализаторов полимеризации:

- *Однородность полимеров.* Дискретные молекулярные катализаторы обеспечивают единообразие структуры полимеров, так как все активные центры идентичны. Это касается длины цепей, статистического включения сомономеров и случайных ошибок вставки мономеров. В результате получаются полимеры с новыми физическими свойствами и сополимеры, недостижимые для менее однородных продуктов, полученных с использованием катализаторов Циглера-Натта.

- *Контроль над дефектами.* Систематические и хорошо охарактеризованные модификации структуры катализатора позволяют управлять уровнем стерео- и региодефектов в полипропилене, что напрямую ведет к созданию полимеров с заданными свойствами.

Ключевая особенность металлоценового полипропилена – узкое ММР, что является прямым следствием гомогенности структуры катализатора. Это отличает их от полипропилена, произведенного с использованием катализаторов Циглера-Натта.

Контроль тактичности – ключевая цель при проектировании структур металлоценов для полипропилена. Управление тактичностью достигается одним из двух механизмов: через хиральность каталитического центра или хиральность, возникающую при встраивании последнего мономера. Первый подход более эффективен, поэтому, как и в случае катализаторов Циглера-Натта, акцент сделан на управление тактичностью полипропилена через стереохимическое окружение металлоценового катализатора [17].

Металлоцены состоят из переходного металла, связанного с одним или

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		24

двумя (замещенными) циклопентадиенильными (далее – ЦП) лигандами, а также дополнительными лигандами. ЦП-лиганд координируется с металлом через ароматическую  $\pi$ -систему в пента-гапто-режиме  $\eta^5$ . В случае немодифицированного ЦП-лиганда кольцо обычно свободно вращается вокруг оси, проходящей через центр кольца и металл. Однако если два ЦП-лиганда связаны с металлом через мостик из одного или двух атомов, образуется жесткая или ограниченная структура. Такие соединения называют анса-металлоценами. В зависимости от структуры они могут быть хиральными, причем хиральность локализована в металлическом центре.

Схематичное изображение активированного анса-металлоцена представлено на рисунке 1.5 [17].

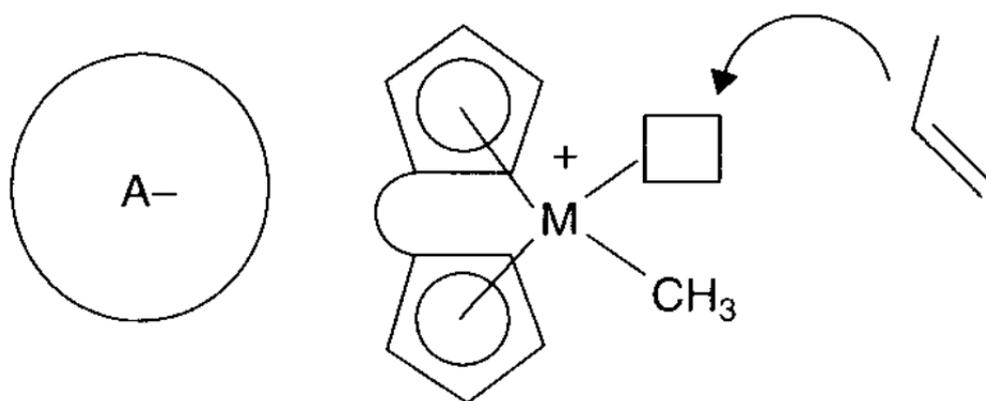


Рисунок 1.5 – Схематичное изображение активированного анса-металлоцена

Большинство промышленно значимых анса-металлоценов для производства полипропилена относятся к металлам группы 4: Ti, Zr и Hf. Они находятся в формальной степени окисления +4, обычно в катионной (или частично катионной) форме, связанной с объемным, слабокоординирующим анионом. Для активации металлического центра требуются два лабильных лиганда: один замещается алкилирующим агентом или растущей полимерной цепью, а другой – входящим мономером. То есть металлический комплекс должен содержать как минимум два координационных центра, доступных для активации: один для образования металло-алкильной связи, другой – для координации олефина. Как

правило, предполагается, что эти центры расположены в цис-положении, что облегчает этап встраивания олефина.

### 1.5.3 Отечественное производство катализаторов

Одной из ключевых проблем российской нефтехимической отрасли остается полная зависимость от импорта катализаторов полимеризации пропилена, потребление которых достигает 54 т/год. Несмотря на широкое применение катализаторов Циглера-Натта и металлоценовых систем в производстве полипропилена, отечественные предприятия не обладают технологиями их серийного выпуска, что делает отрасль уязвимой к прекращению поставок. Ситуация усугубляется однократным использованием катализаторов в процессах, где их замена требует остановки мощностей, что напрямую угрожает стабильности крупных производств. В отличие от зарубежных аналогов, российские разработки в области каталитических систем, включая комплексы переходных металлов, пока не вышли на уровень промышленного масштабирования, что подчеркивает необходимость ускоренной локализации производства критически важных катализаторов [24].

Тем не менее, в 2025 году стартовал стратегический проект ПАО «СИБУР Холдинг» по созданию в Казани первого в России и СНГ многофункционального производства катализаторов, способного полностью закрыть потребности отрасли. Проект включает шесть технологических линий (хромовые, металлоценовые, титановые катализаторы Циглера-Натта и силикагель-носители) с объёмом выпуска свыше 1000 т/год, что в 20 раз превышает текущие потребности полипропиленового сегмента. Производство интегрировано с НИЦ СИБУРа и Центром пилотирования в Тобольске, обеспечивая полный цикл разработки – от лабораторных исследований до промышленного масштабирования с использованием технологий МГУ и РАН [25].

### 1.6 Методы производства полипропилена

Процессы промышленного производства полипропилена можно разделить на три поколения технологий [26]:

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		26

1. Технология первого поколения – суспензионная полимеризация;
2. Технологии второго поколения:
  - суспензионная полимеризация (без узла разложения катализатора);
  - полимеризация в массе или блочная полимеризация (без растворителя);
3. Технология третьего поколения – газофазная полимеризация (без узла разложения катализатора и без растворителя).

### 1.6.1 Суспензионный метод

Технология суспензионной полимеризации стала первым промышленным способом производства полипропилена и легла в основу первого поколения производственных процессов. За основу был взят метод, разработанный итальянской компанией Montecatini, которая первой в мире запустила промышленное производство полипропилена.

В суспензионном процессе используется автоклав, оснащенный мешалкой. Температурный режим в реакторе поддерживается в диапазоне от 50 °С до 80 °С при давлении около 1 МПа. Процесс осуществляется в среде инертного углеводородного растворителя (например, гексана или гептана), в котором ингибиторы полимеризации теряют свою активность [26].

Технология первого поколения предусматривает получение частиц полипропилена через несколько последовательных этапов: синтез, отделение непрореагировавшего пропилена, дезактивация катализатора (с применением спирта), водная промывка, центрифугирование, сушка, стабилизация и гранулирование. В ходе процесса также отделяется побочный продукт – атактический полимер, доля которого составляет около 10 %. Разделение основывается на способности атактического полимера растворяться в используемом растворителе.

Одним из недостатков суспензионного процесса первого поколения является его сложность и высокая стоимость, обусловленные необходимостью разделения и очистки значительных объемов спирта и воды, применяемых на стадии дезактивации катализатора, от растворителя.

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		27

Впоследствии, в рамках второго поколения суспензионного процесса, удалось исключить стадию дезактивации катализатора благодаря использованию высокоактивных катализаторов. Тем не менее, стадия отделения атактического полимера осталась. Для снижения доли побочного продукта требовались катализаторы, обеспечивающие высокую стереорегулярность полимера и повышенную активность в процессе полимеризации.

Достоинства и недостатки данного метода приведены в таблице 1.5 [13].

Таблица 1.5 – Достоинства и недостатки суспензионного метода

Достоинства	Недостатки
- Неширокое ММР	- Ограниченность использования
- Эффективный перенос тепла	- Дисперсию готовят механическим перемешиванием
- Простота переработки готового продукта	

### 1.6.2 Метод блочной полимеризации

Блочная полимеризация, или полимеризация в массе, осуществляется без применения дополнительных растворителей, таких как гексан или гептан. В качестве среды используется сжиженный пропилен, который одновременно выполняет функцию растворителя. Благодаря этому энергетические затраты на регенерацию растворителя, такие как производство пара и электроэнергии, существенно снижаются по сравнению с суспензионным методом. Этот способ относится к технологиям второго поколения и продолжает применяться параллельно с технологиями первого поколения. Даже при наличии современных технологий третьего поколения в некоторых случаях более ранние методы остаются предпочтительными для производства гомополимеров пропилена.

Типичные параметры проведения процесса включают температуру в диапазоне от 50 °С до 80 °С и давление, соответствующее давлению насыщенного пара пропилена, которое колеблется от 2 до 4 МПа в зависимости от температуры. Реакция протекает быстро, а время контакта сокращается благодаря тому, что сжиженный пропилен выступает в роли растворителя.

При одинаковой производительности размер реактора в данном процессе

может быть уменьшен по сравнению с другими методами за счет снижения коэффициента заполнения. Однако уменьшение размера реактора приводит к недостаточной площади теплообмена для эффективного отвода тепла реакции полимеризации. Для решения этой проблемы в аппаратах с мешалкой применяют выносные теплообменники, обеспечивающие контроль температуры. Также используют петлевые реакторы, где соотношение поверхности теплообмена к реакционному объему увеличивается [26].

Достоинства и недостатки данного метода приведены в таблице 1.6 [13].

Таблица 1.6 – Достоинства и недостатки метода блочной полимеризации

Достоинства	Недостатки
- Простота реализации процесса	- Вязкость реакционной системы увеличивается, что в итоге приводит к получению продукта с очень широким ММР
- Чистота получаемого продукта	- Автоускорение или гель-эффект

### 1.6.3 Газофазный метод

Газофазная полимеризация представляет собой разновидность блочной полимеризации, проводимой исключительно с неразбавленными мономерами. Однако, в отличие от традиционной полимеризации в массе, процесс осуществляется в присутствии газообразного пропилена, что обуславливает специфику протекания реакции. Газофазная технология существовала уже тогда, когда доминировали технологии первого поколения. В то время качество полимеров, полученных газофазным методом, уступало продуктам суспензионной полимеризации. Основной проблемой было отсутствие эффективных способов отделения большого количества побочного продукта – атактического полимера – от целевого продукта. Ситуация изменилась с появлением высокоактивных катализаторов, позволивших исключить стадии дезактивации катализатора и выделения атактического полимера.

Для производства блок-сополимеров требуется как минимум два реактора и линия подачи этилена – сомономера – во второй реактор. При этом получение гомополимеров возможно и с одним реактором. Типовые условия проведения

газофазной полимеризации: температура в диапазоне от 50 °С до 80 °С и давление от 1 до 2 МПа. Конструкция реакторов может варьироваться: используются аппараты с мешалкой или с псевдооживленным слоем. Однако эти различия практически не влияют на конечную стоимость продукта. Основное различие между производителями заключается в качестве получаемого полимера [26].

Достоинства и недостатки данного метода приведены в таблице 1.7 [13].

Таблица 1.7 – Достоинства и недостатки метода газофазной полимеризации

Достоинства	Недостатки
- Гибкость процесса	- Ограниченность использования
- Расширение ассортимента продукта	
- Меньше операций над полимером	

### 1.7 Основные процессы получения полипропилена

В промышленности производство полипропилена осуществляется с применением различных технологических процессов, отличающихся используемым оборудованием и режимами полимеризации. На сегодняшний день наиболее распространены следующие методы получения полипропилена [15]:

- процесс Spheripol, совмещающий жидкофазный процесс в растворе мономера и газофазный процесс;
- процесс Unipol с использованием псевдооживленного слоя, приведенный в исполнение компанией Union Carbide;
- методы получения в горизонтальном реакторе со смесителем, где наиболее важным является процесс Amoco Innovene;
- методы получения в вертикальном реакторе со смесителем, где наиболее важным является процесс BASF Novolene.

Современные российские предприятия по синтезу полипропилена, а также используемая ими технология полимеризации приведены в таблице 1.8 [15].

Таблица 1.8 – Технология, применяемая для полимеризации пропилена

Наименование предприятия	Применяемая технология	Объем производства, тыс. т/год
1	2	3
ООО «Ставролен»	Unipol PP	120
ООО «Томскнефтехим»	Innovene PP	150
ООО «НПП «Нефтехимия»	Spheripol	150

1	2	3
ПАО «Уфаоргсинтез»	Spheripol	128
ООО «Полиом»	Spheripol	208
ПАО «Нижекамскнефтехим»	Spheripol	220
ООО «ЗапСибНефтехим»	Innovene PP	1000

### 1.7.1 Spheripol-процесс

Spheripol-процесс представляет собой модульную технологию, объединяющую жидкофазную и газофазную полимеризацию, включающую четыре основных узла: подачу катализатора, полимеризацию в жидкой фазе, полимеризацию в газовой фазе и промывку полимерной массы [27].

Технологическая схема представлена на рисунке 1.6 [15]. Условия процесса: 1,5 – 3,3 МПа, 65 °С, катализатор состоит из высокоактивного  $TiCl_4$ , донора электронов,  $MgCl_2$  в качестве носителя и триэтилалюминия (далее – ТЭАЛ)  $Al(C_2H_5)_3$ .

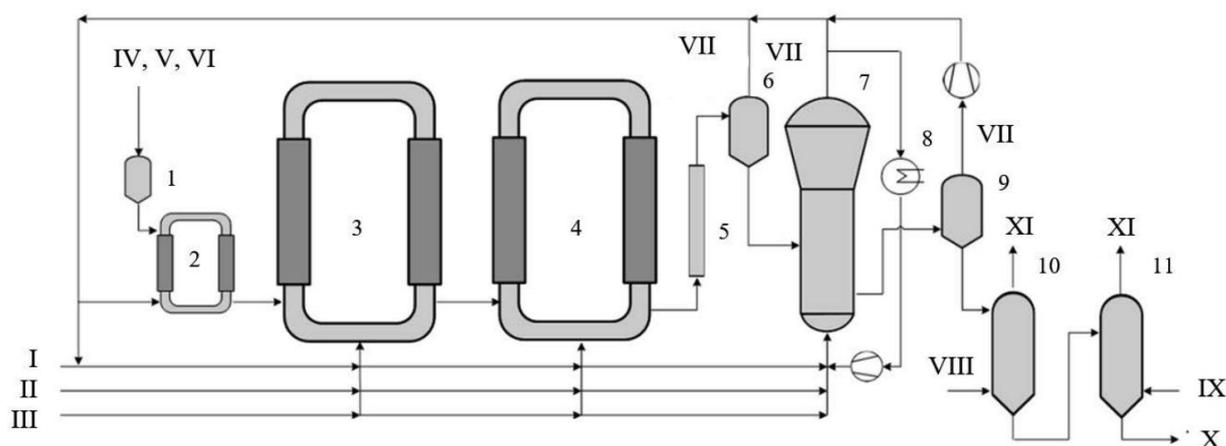


Рисунок 1.6 – Технологическая схема процесса Spheripol:

1 – смесительная емкость; 2 – малый петлевой реактор предполимеризации; 3, 4 – петлевые реакторы; 5 – узел высокотемпературной промывки; 6, 9 – узлы отдувки мономера; 7 – газофазный реактор; 8 – теплообменник; 10 – узел деактивации катализатора; 11 – узел очистки продукта; I – пропилен; II – этилен; III – водород; IV – катализатор; V – сокатализатор; VI – донор электронов; VII – возвратный пропилен; VIII – пар; IX – азот; X – ПП на гранулирование; XI – газы на восстановление

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

В данной промышленной технологии применяется трубчатый петлевой реактор, выполненный по принципу «труба в трубе». Реактор имеет круглую форму, характеризуется значительной высотой и относительно небольшим объемом. Он заполнен жидким пропиленом, в который непрерывно подаются катализатор и водород для контроля молекулярной массы полимера. Для производства ударных сополимеров дополнительно используется газофазный реактор, куда транспортируется полимер из петлевого реактора. В этом аппарате эластомер, образующийся при полимеризации этилена и пропилена, связывается с гомополимерной основой, полученной на первой стадии. При производстве статистических сополимеров также вводится сомономер (например, этилен).

Продолжительность пребывания реагентов в петлевом реакторе ниже, чем в других технологиях, благодаря высокой плотности мономера и повышенной активности катализатора. Полимеризация является экзотермическим процессом, и выделяющееся тепло отводится за счет циркуляции охлаждающей воды в рубашке реактора. Преимуществами петлевого реактора являются низкая стоимость, высокая эффективность теплообмена, а также обеспечение равномерного распределения температуры, давления и катализатора. Полученный полимер непрерывно выводится из реактора в емкость для дегазации первой ступени. Непрореагировавший пропилен отделяется, конденсируется и возвращается обратно в петлевой реактор.

По сравнению с полностью газофазными технологиями установка Spheripol позволяет на одной линии полимеризации производить самый широкий ассортимент продуктов: гомополимеры, статистические сополимеры, гетерофазные ударные и специальные сополимеры.

### 1.7.2 Unipol-процесс

Технологическая схема процесса представлена на рисунке 1.7 [15].

Условия процесса: давление 1,5 – 3,0 МПа, температура 70 °С, в качестве катализатора используется система Циглера-Натта IV поколения с носителем  $MgCl_2$  и внутренним донором электронов [27].

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		32



перерабатываются в гранулы, которые затем упаковываются для дальнейшего использования.

Этот процесс имеет следующие преимущества:

- низкая металлоемкость;
- процесс псевдооживления обеспечивает наилучшее перемешивание для поддержания однородного состава мономеров по длине реактора;
- низкое потребление энергии;
- процесс идеально подходит для удовлетворения колебаний спроса;
- место, необходимое для установки, довольно невелико;
- внутри реактора нет механически движущихся частей или оборудования для разделения твердых частиц, такого как циклон, эта уникальная особенность снижает стоимость строительства и значительно повышает надежность производства.

### 1.7.3 Innovene-процесс

В газофазной технологии Innovene применяется один или два идентичных вертикальных реактора с перемешиваемым слоем. Производство гомополимеров и статистических сополимеров может осуществляться как в одиночном реакторе, так и в каскадной системе из двух реакторов, в зависимости от требуемой производительности и ассортимента продукции. Альтернативно, два реактора могут функционировать параллельно для повышения производительности одной технологической линии или для выпуска бимодальных пластмасс.

Технологическая схема Innovene-процесса в последовательной конфигурации изображена на рисунке 1.8 [15].

Условия процесса: 2,0 – 4,0 МПа, 65 °С, катализатор Циглера-Нагта IV поколения. Сокатализатор – диэтилалюминийхлорид и этилбензоат, доноры электронов [27].

В первый реактор сверху подаются стереомодификаторы, катализатор и сокатализатор, а снизу – пропилен, сомономер и водород. Процесс полимеризации происходит в вертикальном реакторе, оснащенный смесителем, объем

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		34



производство под различные требования. Так, два вертикальных реактора могут работать как последовательно (в каскаде) для получения гомополимеров и статистических сополимеров, так и параллельно – для увеличения мощности или синтеза бимодальных пластмасс с двумя пиками молекулярной массы. Эта модульность обеспечивает возможность переключения между режимами без значительных изменений оборудования, что критически важно для предприятий, ориентированных на разнообразие продукции.

Во-вторых, технология обеспечивает широкий ассортимент выпускаемых материалов благодаря регулированию условий полимеризации в каждом реакторе. Использование катализаторов Циглера-Натта IV поколения с электронными донорами позволяет контролировать стереорегулярность и молекулярную массу полипропилена. Например, первый реактор может быть настроен на синтез высокомолекулярного гомополимера, а второй – на получение сополимера с этиленом для повышения ударопрочности. Бимодальные материалы, производимые при параллельной работе реакторов, сочетают свойства жесткости и эластичности, что расширяет области применения полипропилена в упаковке, автотопре и инженерной пластмассе.

### **1.8 Суспензионные технологии получения полипропилена**

В настоящее время среди суспензионных технологий синтеза полипропилена преобладают две: в растворителе и в мономере. Та или иная технология используются в зависимости от требований к качеству полимера, экономической эффективности и технологической сложности производства.

*- Суспензионная технология в растворителе.*

Схема получения полипропилена по данной технологии представлена на рисунке 1.9 [13].

Производство полипропилена осуществляется в жидкой фазе углеводородного растворителя (нефраса) с применением нанесенного титаномагниевого катализатора, модифицированного ТЭАЛ и донором. Регулирование молекулярной массы продукта обеспечивается добавлением водорода. Полученный

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		36

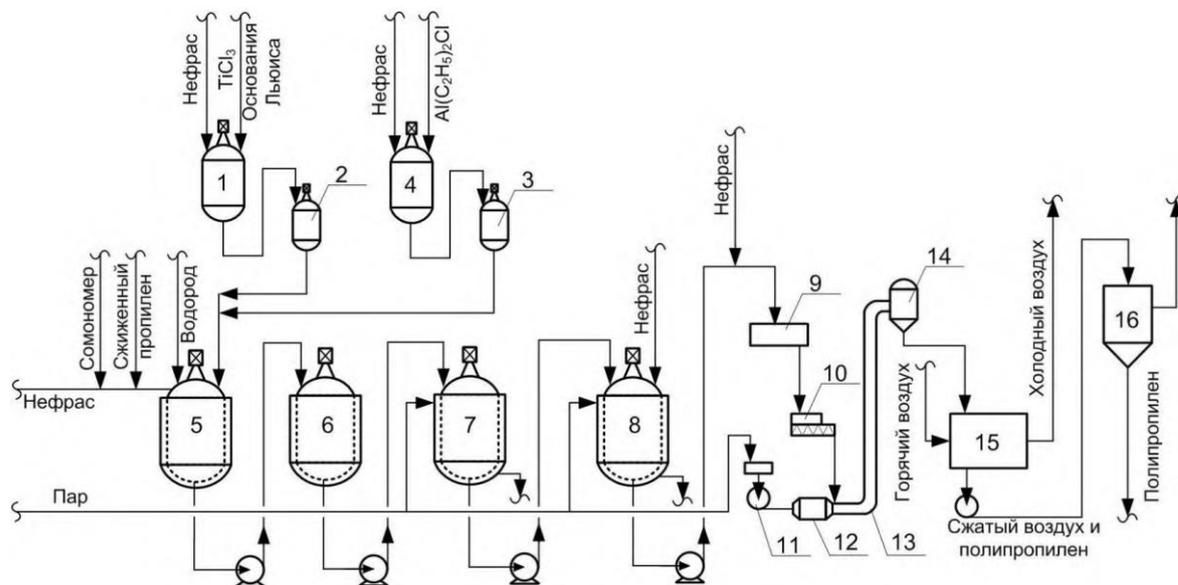


Рисунок 1.9 – Схема получения полипропилена по суспензионной технологии в растворителе: 1, 4 – смесители-диспергаторы; 2, 3 – мерники; 5 – форполимеризатор; 6, 7 – полимеризаторы; 8 – дегазатор; 9 – центрифуга; 10 – питатель; 11 – вентилятор; 12 – калорифер; 13 – труба-сушилка; 14 – бункер; 15 – сушилка в кипящем слое; 16 – промежуточная емкость

порошок отделяется центрифугированием, сушится нагретым азотом и направляется на гранулирование, а отработанный растворитель регенерируется и возвращается в цикл.

Технологическая схема предусматривает получение как гомополимера, так и этилен-пропиленового сополимера. Для подготовки каталитической системы в реактор последовательно подаются: регенерированный нефрас, раствор ТЭАЛ (выполняющий роль сокатализатора и осушителя), донор для контроля изотактичности и твердый титаномагниевоый катализатор. После введения пропилена в качестве инициатора образованная суспензия направляется в реакторы полимеризации.

Реакция протекает в двухступенчатой системе: начальная полимеризация происходит в форполимеризаторе, затем смесь перемешивается во вторичном реакторе и поступает в дегазаторы для удаления непрореагировавшего пропилена. Отделение газа достигается снижением давления до 0,04 МПа, при кото-

ром растворимость пропилена в нефрасе резко падает. Освобожденный от мономера растворитель возвращается в цикл. Температура в дегазаторах поддерживается в диапазоне 50 °С – 60 °С.

После центрифугирования влажный полимер отделяется от нефраса и атактических фракций. Очищенный растворитель возвращается в реакторы, а полимер подается на двухступенчатую сушку. Первая стадия – пневматическая сушка горячим азотом, где удаляется основная масса растворителя. Во второй ступени, выполненной в двухкамерной сушилке «кипящего слоя», окончательное обезвоживание проводится в замкнутом контуре циркуляции теплоносителя. Очищенный азот после скруббера возвращается в систему, а высушенный порошок перемещается пневмосистемой к месту гранулирования.

Для извлечения атактического полимера и сопутствующих примесей (непрореагировавший пропилен, вода, олигомеры) нефрас направляется в выпарные аппараты, где пары растворителя отделяются от тяжелых фракций. Дальнейшая очистка проводится в ректификационной колонне, обеспечивающей разделение нефраса на чистую фракцию и остаточный продукт, содержащий атактический полимер и высококипящие соединения.

В соответствии с [28], параметры проведения процесса следующие:

- Температура полимеризации: 10 °С – 90 °С.
- Давление пропилена: 0,1 – 3,0 МПа.
- Концентрация ТЭАЛ: 0,2 – 1,0 г/л.

Полимеризация в растворителе обеспечивает эффективный контроль температурного режима через теплообмен с жидкой фазой, равномерное распределение катализатора и мономера, что повышает однородность продукта, а также позволяет реализовать непрерывный процесс с высокой автоматизацией, получая полимер с высокой изотактичностью и узким ММР, однако требует отделения и регенерации растворителя, что увеличивает энергозатраты и усложняет производство, а также предполагает строгие требования к его экологичности и безопасности, влияющие на экономическую целесообразность метода.

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		38



непосредственно на поверхности катализатора. Это позволяет сформировать защитную оболочку вокруг частиц катализатора, предотвращающую их разрушение в дальнейших стадиях. Для каждой граммовой порции катализатора полимеризуется 200 – 300 г пропилена, после чего капсулированный катализатор поступает в петлевой реактор.

В петлевом реакторе протекает основная стадия синтеза гомополимера, статистического или тройного сополимера. Условия реакции зависят от типа продукта: для гомополимеров и статсополимеров температура поддерживается на уровне 70 °С, давление – в диапазоне от 3,4 до 4,3 МПа, время реакции – от 1 до 1,5 часа при концентрации суспензии 50 % – 60 % [29]. Для тройного сополимера снижают температуру до 60 °С из-за повышенной химической активности компонентов. При производстве сополимеров в реактор добавляют этилен (в газовой фазе) или бутен-1, предварительно смешанный с пропиленом.

Отвод тепла, выделяемого в ходе реакции, обеспечивается циркуляцией охлаждающей воды через рубашки реакторов и внешние теплообменники. Количество реакторов в схеме определяется производительностью установки и необходимым временем полимеризации. Все параметры строго контролируются для обеспечения стабильности процесса и получения полимера с заданными характеристиками – высокой изотактичностью, узким распределением молекулярных масс и однородной структурой перед подачей в систему.

Метод полимеризации в петлевом реакторе без использования дополнительного растворителя упрощает технологическую схему, снижает затраты на очистку и позволяет создать более компактную установку с меньшими капитальными вложениями, а высокая концентрация мономера обеспечивает интенсивную скорость реакции. Эффективное перемешивание и равномерное распределение температуры в петлевой системе способствуют получению однородного продукта, однако этот подход сопряжен с трудностями контроля теплового режима из-за сниженной теплоемкости среды, что повышает риск локального перегрева и образования дефектов в структуре полимера.

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		40

- Сравнение технологий.

Сопоставление параметров представленных технологий представлено в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Сравнительная характеристика суспензионных технологий

Параметр	Полимеризация в растворителе	Полимеризация в мономере
Контроль температуры	Хороший, за счет теплообмена с растворителем	Сложнее, из-за меньшей теплоемкости среды
Скорость полимеризации	Средняя, зависит от концентрации пропилена в растворе	Высокая, за счет высокой концентрации мономера
Степень автоматизации	Высокая	Средняя
Чистота продукта	Требуется очистка от растворителя	Не требует дополнительной очистки
Энергозатраты	Выше, из-за отделения и регенерации растворителя	Ниже, технологическая схема проще
Риск дефектов полимера	Ниже, из-за равномерного распределения температуры	Выше, так как возможны горячие точки
Масштабируемость	Ограничена конструкцией реактора	Хорошая
Капитальные затраты	Выше	Ниже

Таким образом, принимая во внимание заданную производительность установки, а также такие преимущества технологии полимеризации в мономере, как высокая скорость полимеризации, меньшие капитальные затраты, более простая схема, выбираем эту схему для дальнейшего расчета.

## 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Описание технологической схемы установки

На рисунке 2.1 представлена технологическая схема установки полимеризации пропилена мощностью 400 тыс. т/год с годовым рабочим временем 8000 ч. Технологический процесс осуществляется на одной реакторной линии, включающей два последовательных петлевых реактора, и может реализовать производство двух видов полипропиленовых продуктов: гомополимер и статистический сополимер. На схеме предусмотрены следующие секции:

- Секция очистки сырья;
- Секция жидкофазной полимеризации;
- Секция дегазации полимера с рециклом пропилена;
- Секция отпарки и сушки полимера.

Свежий жидкий пропилен поступает на установку с избыточным давлением от 1,8 до 3,3 МПа и температурой 43 °С, отделяется от капельной воды в сепараторе *C-1* и, нагревшись до температуры около 54 °С в сырьевых теплообменниках *T-1* и *T-2*, поступает в верх отпарной насадочной колонны *K-1* для удаления  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  и других легких примесей путем ректификации. Температура куба колонны поддерживается на уровне 55 °С паром из ребойлера *T-3*. Охлаждение верха осуществляется путем орошения флегмой из конденсатора *X-1*.

Остаток из куба колонны охлаждается с сырьевым потоком в *T-1* и оборотной водой в *X-2* до 40 °С и затем проходит снизу вверх адсорбер *Ад-1* для осушки и очистки от  $\text{CO}_2$  и обеспечения концентрации воды менее 0,0002 % по массе и  $\text{CO}_2$  менее 0,0001 % по массе. Удаление воды и двуокиси углерода обусловлено тем, что они вступают в реакцию с сокатализатором и значительным образом понижают производительность катализатора.

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>		<i>Диких Э.Л.</i>			<i>Разработка технологии получения полипропилена суспензионным методом производительностью 400 тыс. т/год</i>	<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>		<i>Охотникова Г.Г.</i>				<i>У</i>	42	94
<i>Н. контр.</i>		<i>Родина Т.А.</i>				<i>АМГУ ИКиИИ</i>		
<i>Зав. каф.</i>		<i>Гужель Ю.А.</i>				<i>1107-об</i>		

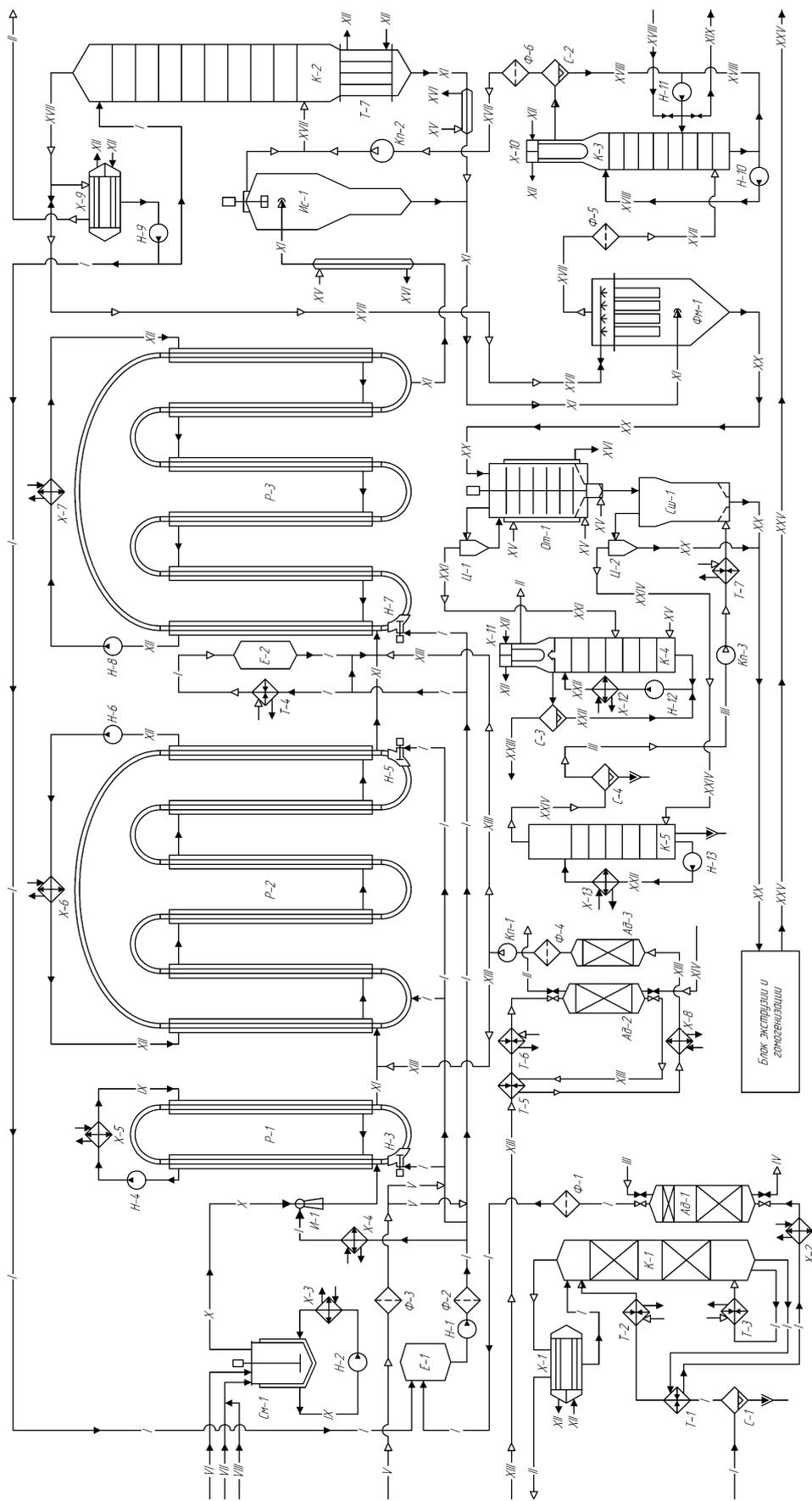


Рисунок 2.1 – Технологическая схема установки производства полипропилена суспензионным методом:

I – пропилен, II – отдувочный газ, III – азот, IV – отработанный газ, V – водород, VI – ТМК, VII – ТЭАЛ, VIII – донор-С, IX – НЗХ, X – кагализаторная система, XI – полимерный шлам, XII – оборотная вода, XIII – этилен, XIV – технический воздух, XV – пар НД, XVI – конденсат НД, XVII – пропилен-содержащий газ, XVIII – промывочная смесь, XIX – отработанная смесь, XX – порошок ПП, XXI – отработанный пар, XXII – промывочная вода, XXIII – углеводороды на утилизацию, XXIV – влажный азот, XXV – гранулят товарного ПП

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

ВКР.4.14.978.180301.ПЗ

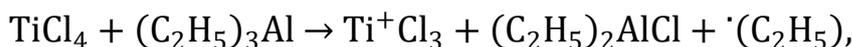
Аппарат имеет два слоя адсорбента: нижний – цеолит 3А – направлен на осушку газа, верхний – шарики из оксида алюминия – предназначен для удаления двуокси углерода. Регенерация адсорбера проводится при температуре 250 °С и избыточном давлении 0,3 МПа путем продувки аппарата сухим горячим азотом низкого давления.

Осушенный пропилен из адсорбера направляется через фильтр  $\Phi-1$  к емкости рециклового пропилена  $E-1$ , откуда вместе с возвратным пропиленом подается на полимеризацию насосом  $H-1$  через предохранительный фильтр  $\Phi-2$ .

Для проведения полимеризации используется катализаторная система, состоящая из трех компонентов:

- *Титан-магниевый катализатор*. Представляет собой кристаллическое твердое вещество, у которого хлорид магния является опорной структуроносителем, который образует очень хаотичную кристаллическую структуру, что обуславливает большое количество активных центров. Помимо этого, хлорид магния косвенно способствует образованию структур цепи благодаря взаимодействию с донором. Активной частью катализатора является тетрахлорид титана. В такой форме катализатор не активен и поэтому требует «активации».

- *Триэтилалюминий*. Нужен для активации катализатора по реакции:



$$\Delta H = 550,6 \text{ кДж/кг TiCl}_4$$

В дополнение к помощи в реакции полимеризации, ТЭАЛ также действует как поглотитель некоторых загрязнений мономеров, главным образом, воды. Поэтому ТЭАЛ добавляют в избытке.

- *Донор электронов*, или донор. Введение донора электронов в реакцию полимеризации существенным образом повышает регулярность, с которой молекулы олефина вводятся в полимерную цепь, образуя весьма пригодный к применению стереорегулярный (изотактический) полимер.

Катализатор, диспергированный в смеси белого и вазелинового масел, со-катализатор и донор электронов поступают в емкость предварительного смешения.

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		44

ния катализаторов *См-1* для образования активированной катализаторной системы. Данная емкость работает при избыточном давлении 4,9 МПа и температуре 10 °С. Она представляет собой небольшой, постоянно перемешиваемый сосуд объемом около 5 дм<sup>3</sup> с циркулирующим в рубашке при 2 °С низкотемпературным теплоносителем – раствором этиленгликоля в воде с концентрацией 60 % по массе. Охлаждение емкости требуется для лучшего диспергирования катализатора в смеси, а также для отвода тепла экзотермической реакции активации катализатора.

Катализаторная смесь, выходящая из емкости смешения катализаторов, инжектируется в *И-1* в поток охлажденного в холодильнике *Х-4* пропилена и затем подается в форполимеризатор *Р-1* для того, чтобы медленно инкапсулировать катализатор оболочкой из полипропилена. Если подать катализатор в основной реактор без инкапсулирования, частицы катализатора будут недостаточно прочными для получения полимера с длинной углеродной цепью.

Форполимеризатор представляет собой малый однопетлевой реактор, реакция полимеризации в котором проходит с небольшим временем выдержки от 10 до 15 минут при температуре 20 °С и избыточном давлении от 3,4 до 4,5 МПа. Тепло экзотермической реакции полимеризации снимается низкотемпературным теплоносителем, циркулирующим в рубашке реактора.

Из каждого грамма подаваемого катализатора полимеризовано будет только 200 – 300 г пропилена. Реактор работает при полном заполнении перегретым жидким пропиленом (давление превышает давление пара жидкости). Осевой циркуляционный насос *Н-3* реактора обеспечивает циркуляцию шлама в форполимеризаторе.

Полимерный шлам из форполимеризатора подается в два последовательно соединенных петлевых реактора *Р-2* и *Р-3*, где происходит основная реакция полимеризации. Рабочие параметры реакторов при производстве гомополимеров и статистических сополимеров в большинстве случаев следующие:

- Температура реакции от 70 °С до 73 °С;

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		45

- Избыточное давление от 3,4 до 4,3 МПа;
- Концентрация суспензии от 50 % до 60 % по массе;
- Концентрация инертных компонентов, преимущественно жидкого пропана, не более 40 % по массе;
- Общее время пребывания в двух реакторах от 1,0 до 1,5 ч.

Оба петлевых реактора выполнены в одинаковом конструктивном исполнении, циркуляция шлама в них обеспечивается осевыми циркуляционными насосами *H-5* и *H-7*. Эти циркуляционные насосы являются важнейшими средствами поддержания равномерной температуры и давления в реакторах.

Реакция полимеризации протекает с выделением тепла, которое отводится посредством циркуляции воды в рубашках реакторов.

Свежий пропилен перед подачей в реакторы разделяется на следующие потоки: два первых потока используются для уплотнения циркуляционных насосов, другие два – непосредственно в качестве сырья полимеризации, при этом 65 % подается в *P-2*, а остальные 35 % – в *P-3*.

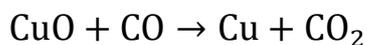
Для поддержания баланса давления и регулирования концентрации шлама предусмотрена система, состоящая из испарителя пропилена *T-4* и расширительной емкости *E-2*. Часть пропилена нагревается и испаряется при температуре 88 °С и избыточном давлении 4,9 МПа и поступает в емкость *E-2*, где за счет расширения охлаждается и частично конденсируется. Конденсат в емкости выполняет роль гидрозатвора. Повышенное давление над емкостью обеспечивает напор жидкого пропилена на линию полимерного шлама между петлевыми реакторами.

Давление в сосуде поддерживается на 0,4 МПа выше давления паров мономера при температуре реакторов полимеризации для того, чтобы избежать образования газа в реакторах и минимизировать риск возникновения кавитации в осевых насосах.

При производстве статистического сополимера установка предполагает подачу в петлевые реактора этилена в качестве сомономера. Газообразный эти-

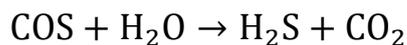
					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		46

лен поступает с границы установки при температуре 30 °С и избыточном давлении 2,8 МПа, подогревается в сырьевых теплообменниках *T-5* и *T-6* до 100 °С и проходит сверху вниз адсорбер СО *Ад-2*, заполненный окислительно-восстановительным катализатором, состоящим из CuO и ZnO. Окись углерода взаимодействует с оксидом меди по реакции:



Регенерация хемсорбента производится при избыточном давлении 0,2 МПа с использованием нагретого до температуры 120 °С – 150 °С воздуха, который затем сбрасывается в атмосферу.

Этилен с *Ад-2* охлаждается до 40 °С в *T-5* и *X-8*, после чего поступает в адсорбер COS *Ад-3* с одним слоем оксида алюминия, который выполняет роль как катализатора реакции гидролиза COS, так и адсорбента кислых газов. Срок службы адсорбента 4 года, в течение которого он не регенерируется. Гидролиз протекает по реакции:



Очищенный этилен проходит фильтр *Ф-4* для предотвращения уноса частиц адсорбента, компримируется *Кп-1* до избыточного давления 5,5 МПа, в результате чего он нагревается до 40 °С и затем направляется на полимеризацию, растворяясь в потоке полимерного шлама перед первым и вторым реакторами. Расход этилена зависит от марки, но обычно не превышает 3,0 % по молям в потоках питания реакторов.

Полимерный шлам из второго реактора, состоящий примерно из 53 % по массе полимера и 47 % по массе жидкости (смесь пропилена, пропана, олигомеров пропилена), смешивается с антистатиком (на схеме не показано) и поступает в линию мгновенного испарения, где за счет конденсации пара низкого давления в теплообменнике типа труба в трубе испаряется часть жидкости. Антистатик представляет собой жидкую антистатическую добавку, защищающую от накипи, а также уменьшающую остаточную высокую реакционную способность мелких фракций полимера, выходящих из петлевых реакторов,

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		47

которые могут стать причиной забивки трубопровода.

Смесь порошка полимера и углеводородного пара поступает в испарительную емкость *Ис-1* при температуре 80 °С, где за счет сниженного избыточного давления 1,8 – 1,85 МПа отделяется пар. Испарительная емкость представляет собой циклонный сепаратор, внутри которого полимер за счет центробежных сил уплотняется у стенок аппарата и под действием силы тяжести движется вниз. Углеводородный пар проходит через динамическое разделительное устройство вверху аппарата и затем подается вместе с пропиленом дегазации низкого давления в качестве питания скруббера *К-2*, предназначенного для очистки возвратного пропилена от унесенной пыли полипропилена.

Скруббер *К-2* работает по принципу тарельчатой ректификационной колонны; температура куба колонны равна 47,1 °С – 47,2 °С и поддерживается путем подачи горячей оборотной воды во встроенный ребойлер *Т-7*. Пар с верха колонны при температуре 45 °С частично конденсируется в конденсаторе *Х-9* с помощью холодной оборотной воды, а несконденсированный газ отводится с установки на факельную систему. Конденсат (пропилен с примесями пропана) частично возвращается в качестве орошения в скруббер *К-2*, а частично подается на полимеризацию. В целях предотвращения накопления пропана в рецикловом газе предусмотрена отдувка части его в факельную систему.

Порошок полипропилена с низа колонны *К-2* вместе с углеводородным конденсатом проходит испарительную линию, где испаряется жидкость, и затем вместе с порошком полипропилена из *Ис-1* подается в мешочный фильтр *Фм-1*, работающий при температуре 80 °С и низком избыточном давлении 0,05 – 0,08 МПа. Очистка фильтра происходит при остановке на ремонт установки автоматической обратно импульсной очисткой потоком пропилен-содержащего пара с *К-2*. Очищенный газ проходит предохранительный фильтр *Ф-5* и поступает в низ скруббера пропилена низкого давления *К-3*, назначение которого также, как и *К-2* – очистка возвратного пропилена.

Несколько выше ввода пропилен-содержащего газа подается промывочная

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		48

смесь из белого масла и антистатика в соотношении 2 : 1, соответственно, предназначенная для нейтрализации унесенного ТЭАЛ с выделением оксида алюминия и предотвращения его попадания в компрессор *Kn-2*. Температура в кубе колонны находится в пределах от 70 °С до 80 °С и поддерживается температурой подаваемого газа. Охлаждение колонны осуществляется встроенным конденсатором *X-10* с помощью оборотной воды. Избыточное давление в колонне 0,05 МПа.

Промывочная смесь с куба колонны подается насосом *H-10* на орошение. В случае превышения содержания алюминия в промывочной смеси выше 5 % по массе или по истечению 2 месяцев проводится замена отработанной промывочной смеси на новую.

Пропилен-содержащий газ вместе с унесенной промывочной смесью разделяется в сепараторе *C-2*, при этом жидкость подается насосом *H-11* обратно в колонну, а газ, пройдя через фильтр *Ф-6*, сжимается компрессором *Kn-2* до избыточного давления 1,8 МПа и вместе с газом с *Ис-1* поступает в скруббер *K-2* на очистку.

С фильтра *Фм-1* полимер, еще содержащий приблизительно 1 % по массе пропана с пропиленом, под действием гравитации поступает в аппарат обработки паром *От-1*. В низ аппарата поступает пар низкого давления для разложения и дезактивации катализатора, сокатализатора и донора, которые впоследствии остаются в структуре полимера, а также для отделения остатков непрореагировавшего мономера и образовавшихся олигомеров пропилена.

Так как разложение катализатора сопровождается выделением хлороводорода, аппарат снабжен паровой рубашкой в целях предотвращения конденсации воды на стенках и снижения коррозии аппарата. В аппарате поддерживается температура 105 °С при избыточном давлении 0,02 МПа.

Пар с верха аппарата подается в циклон *Ц-1*, чтобы уловить унесенный порошок полипропилена и вернуть назад в аппарат. Пар с верха циклона поступает в скруббер *K-4*, предназначенный для отделения углеводородов от воды.

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		49

Температура в кубе колонны (100 °С) поддерживается путем подачи пара низкого давления. Верх колонны охлаждается холодной оборотной водой в конденсаторе *X-11*. Конденсат накапливается на глухой тарелке с гидрозатвором, после чего подается в сепаратор органики *C-3*. Углеводородный слой, преимущественно состоящий из олигомеров пропилена, утилизируется, а водный, вместе с водой с куба колонны, нагнетается насосом *H-12* в холодильник *X-12*, где охлаждается до 87 °С, и подается в качестве орошения. Несконденсированный газ направляется на доочистку.

Выходящий из аппарата *Om-1* полимер содержит около 2,5 % по массе сконденсированной воды на своей поверхности, и поэтому для того, чтобы ее удалить, полимер подается в сушилку с псевдооживленным слоем *Cш-1*, работающую в замкнутом цикле циркуляции горячего азота. Псевдооживленный слой позволяет более эффективно передавать тепло и, соответственно, способствует лучшему испарению влаги с поверхности полипропилена до концентраций ниже 0,02 % по массе. Температура в аппарате поддерживается около 90 °С.

Азот, выходящий из сушилки, поступает в циклон *Ц-2* для отделения унесенного мелкого порошка полипропилена, который затем направляется в блок экструзии и грануляции. Влажный азот подается в низ скруббера *K-5*, в котором из него удаляется влага и унесенная полимерная пыль. Внизу колонны *K-5* предусмотрена сливная труба для отвода воды в бассейн отработанной воды. Вода со дна колонны нагнетается насосом *H-13* через холодильник *X-13* и возвращается в качестве холодного орошения для конденсации водяного пара.

Азот из верха *K-5* очищается от унесенных капель воды в сепараторе *C-4* и дожимается воздуходувкой *Kn-3* до около 40 кПа (изб.), нагревается паром низкого давления до 110 °С и затем подается на осушку полипропилена.

Осушенный полимерный порошок из *Cш-1* подается в блок экструзии и гомогенизации для смешения с добавками и усреднения показателя текучести расплава, после чего отводится для затаривания в мешки в качестве товарного

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		50

полипропилена.

## 2.2 Характеристика сырья и готовой продукции

В качестве сырья установки полимеризации принимаем пропилен полимерного качества, получаемый в результате разделения газов пиролиза углеводородного сырья и дальнейшей очистки пропиленового газа.

Характеристика сырья и прочих материалов, поступающих на секцию полимеризации пропиленового газа, представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика сырья и расходных материалов

Наименование	Основные свойства и показатели качества	Регламентированные показатели
1	2	3
<b>Сырье</b>		
Пропилен полимерного качества	Пропилен, % по объему, не менее	99,8
	Пропан, % по объему, не более	0,2
	Ацетилен, % по объему, не более	0,001
	Этилен, % по объему, не более	0,005
	Метан + этан, % по объему, не более	0,002
	Углекислый газ, % по объему, не более	0,0002
	Оксид углерода, % по объему, не более	0,00003
	Кислород, % по объему, не более	0,0001
	Вода, % по объему, не более	0,001
	Температура, °С	43
	Давление, МПа (изб.)	2,8
Этилен полимерного качества	Этилен, % по объему, не менее	99,9
	Метан + этан, % по объему, не более	0,1
	Водород, % по объему, не более	0,0005
	Оксид углерода, % по объему, не более	0,00001
	Серооксид углерода, % по объему, не более	0,00002
	Кислород, % по объему, не более	0,00001
	Вода, % по объему, не более	0,00001
	Температура, °С	30
	Давление, МПа (изб.)	3,6
Водород	Водород, % по объему, не менее	99,99
	Метан, % по объему, не более	0,01
	Прочие углеводороды C <sub>2+</sub> , % по объему, не более	0,002
	Кислород, % по объему, не более	0,00005
	Вода, % по объему, не более	0,00005
	Температура, °С	45
	Давление, МПа (изб.)	5,5
<b>Катализаторы и доноры</b>		
Катализатор	Общая характеристика	Твердое горючее вещество
	Титан, % по массе	2,5

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3
	Магний, % по массе	16,5
	Активность, (кг ПП)/(г катализатора)	60
Сокатализатор ТЭАЛ	Общая характеристика	Горючая жидкость
	Триэтилалюминий, % по массе	94,0
	Три-н-бутилалюминий, % по массе	6,0
Донор-С	Общая характеристика	Горючая жидкость
	Циклогексил-метил-диметоксисилан, % по массе	99,5
	Хлориды, % не более	0,0005
	Метанол, % по массе	0,04
	Вода, % по массе	0,01
Добавки и адсорбенты		
Антистатик Atmer 163	Общая характеристика	Горючая жидкость
	Содержание третичных аминов, % по массе, не более	98,0
	Содержание первичных и вторичных аминов, % по массе, не более	2,0
	Содержание воды, % по массе, не более	0,5
	Вода, % по массе, не более	0,5
Адсорбент LQ AA-01Z	Общая характеристика	Молекулярное сито на основе оксида алюминия
	Оксид алюминия, % по массе, не менее	88,0
	Оксид магния, % по массе, не менее	2,0
	Оксид кремния (IV), % по массе, не более	0,02
	Оксид железа, % по массе, не более	0,02
	Диаметр гранул, мм	3,2
Адсорбент LQ 3A-EPG	Общая характеристика	Алюмосиликат калия
	Диаметр частиц, мм	3,4
	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	649
Адсорбент ТСО-1	Общая характеристика	Материал на основе оксидов меди и цинка
	Диаметр частиц, мм	3,0
	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1600
Вспомогательные материалы		
Белое катализаторное масло MD-15	Общая характеристика	Горючая жидкость
	Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	835
	Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с	21,0
	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	25,0
Вазелиновое масло MX-300	Общая характеристика	Горючее вещество
	Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	890
	Вязкость кинематическая при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	58,0
	Вязкость кинематическая при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	8,0
	Температура застывания, °С	минус 8
	Температура вспышки в открытом тигле, °С	185

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ВКР.4.14.978.180301.ПЗ

Лист

52

Так как установка предполагает возможность производства сополимера пропилена и этилена, то в качестве конечного продукта принимаем марку полипропилена PP-R, характеристика которого приведена в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристика товарного полипропилена

Рабочие параметры полимеризации		
Показатель	Первый петлевой реактор	Второй петлевой реактор
Давление, МПа	3,5	3,5
Температура, °С	70	70
ТЭАЛ/Донор, кг/кг	20	–
Плотность шлама, кг/м <sup>3</sup>	560	560
Водород в питании, % по массе	0,02	0,10
Показатели качества конечного продукта		
Показатель текучести расплава, г/(10 мин)	1,8	
Растворимость в ксилоле, % по массе, не более	8	
Содержание этилена, % по массе	3,0	
Предел текучести при растяжении, МПа	25,0	
Относительное удлинение при текучести, %	14,0	
Модуль изгиба, ГПа	0,80	
Ударная вязкость по Шарпи образца с надрезом при 23 °С, кДж/м <sup>2</sup>	10,0	

### 2.3 Материальный баланс узла полимеризации

Исходные данные расчета представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Исходные данные для расчета материального баланса

Параметр	Величина
Производительность установки по ПП, $G$ , т/год	400000
Число рабочих часов в году, $z$ , ч	8000
Содержание пропилена в свежем пропилене, % по массе	99,8
Активность катализатора, $a$ , (кг ПП)/(кг катализатора)	60000
Содержание ТМК в катализаторной пасте, $\omega_{ТМК}$	0,20
Соотношение ТЭАЛ/Донор-С, $a_1$ , кг/кг	20
Соотношение мономер/полимер, $\alpha_3$ , кг/кг	2
Содержание этилена в полимере, $\omega_{этилен}$	0,03
Степень конверсии пропилена в форполимеризаторе, $x_1$ , %	40
Степень конверсии этилена, $x_2$ , %	98

Определяем часовую производительность установки по формуле:

$$G_{\text{ч}} = \frac{G}{z} \cdot 1000, \quad (2.1)$$

где  $G_{\text{ч}}$  – часовая производительность установки по полипропилену без

учета потерь, кг/ч;

$G$  – годовая производительность установки по ПП, т/год;

$z$  – число рабочих часов в году, ч.

$$G_{\text{ч}} = \frac{400000}{8000} \cdot 1000 = 50000 \text{ кг/ч}$$

Так как нам известна активность катализатора, то рассчитываем его количество по формуле:

$$G_{\text{ТМК}} = \frac{G_{\text{ч}}}{a}, \quad (2.2)$$

где  $G_{\text{ТМК}}$  – часовой расход ТМК, кг/ч;

$a$  – активность катализатора, (кг ПП)/(кг катализатора).

$$G_{\text{ТМК}} = \frac{50000}{60000} = 0,83 \text{ кг/ч}$$

Оптимальная массовая доля ТМК в катализаторной пасте равна 0,20. Тогда масса масла в катализаторной пасте:

$$G_{\text{масло}} = G_{\text{ТМК}} \cdot \frac{1 - \omega_{\text{ТМК}}}{\omega_{\text{ТМК}}}, \quad (2.3)$$

где  $G_{\text{масло}}$  – массовый расход масла, кг/ч;

$\omega_{\text{ТМК}}$  – массовая доля ТМК в катализаторной пасте.

$$G_{\text{масло}} = 0,83 \cdot \frac{1 - 0,2}{0,2} = 3,32 \text{ кг/ч}$$

Найдем количество подаваемого ТЭАЛ. Так как ТЭАЛ, помимо участия в полимеризации, является поглотителем некоторых загрязнителей мономеров, добавляем его в 12 раз больше, чем катализатора:

$$G_{\text{ТЭАЛ}} = 12 \cdot G_{\text{ТМК}}, \quad (2.4)$$

где  $G_{\text{ТЭАЛ}}$  – массовый расход сокатализатора, кг/ч.

$$G_{\text{ТЭАЛ}} = 12 \cdot 0,83 = 9,96 \text{ кг/ч}$$

Так как дано соотношение ТЭАЛ/Донор-С, то:

$$G_{\text{донор}} = \frac{G_{\text{ТЭАЛ}}}{\alpha_1}, \quad (2.5)$$

где  $\alpha_1$  – соотношение ТЭАЛ/Донор-С, кг/кг.

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		54

$$G_{\text{донор}} = \frac{9,96}{20} = 0,50 \text{ кг/ч}$$

Для поддержания суспензии на полимеризацию поступает избыток мономеров, этилена и пропилена. Тогда суммарно их поступает:

$$G_{\text{мономеры}} = G_{\text{ч}} \cdot \alpha_3, \quad (2.6)$$

где  $G_{\text{мономеры}}$  – суммарный расход мономеров, поступающих на секцию полимеризации, кг/ч;

$\alpha_3$  – соотношение мономер/полимер, кг/кг.

$$G_{\text{мономеры}} = 50000,00 \cdot 2 = 100000,00 \text{ кг/ч}$$

Исходя из рецептуры, на установку поступает этилена:

$$G_{\text{этилен}} = G_{\text{ч}} \cdot \omega_{\text{этилен}}, \quad (2.7)$$

где  $G_{\text{этилен}}$  – расход этилена на секцию полимеризации, кг/ч;

$\omega_{\text{этилен}}$  – содержание этилена в полимере.

$$G_{\text{этилен}} = 50000 \cdot 0,03 = 1500,00 \text{ кг/ч}$$

Тогда пропилен поступает на полимеризацию:

$$G_{\text{пропилен}} = G_{\text{мономеры}} - G_{\text{этилен}}, \quad (2.8)$$

где  $G_{\text{пропилен}}$  – расход пропилен на секцию полимеризации, кг/ч.

$$G_{\text{пропилен}} = 100000 - 1500 = 98500,00 \text{ кг/ч}$$

Составим материальный баланс реактора предварительной полимеризации, чтобы найти приход пропилен. В данный реактор поступают пропилен с примесями пропана, каталитическая система, состоящая из ТМК в масле, ТЭАЛ и донора-С. Согласно производственным рекомендациям, в реакторе на 1 кг катализатора образуется 200 – 260 кг полимера. Рассчитаем, сколько полимера должно образоваться результате реакции по формуле:

$$G_{\text{ПП}}^{1'} = 240 \cdot G_{\text{ТМК}}, \quad (2.9)$$

где  $G_{\text{ПП}}^{1'}$  – расход форполимеризатора по ПП, кг/ч.

$$G_{\text{ПП}}^{1'} = 240 \cdot 0,82 = 199,20 \text{ кг/ч}$$

С учетом того, что в массу полимера входят катализатор, сокатализатор и донор, находим количество пропилен, поступившего в реактор, принимая

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
						55
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

степень конверсии 40 %:

$$G_{\text{пропилен}}^1 = \frac{(G_{\text{ПП}}^{0'} - G_{\text{ТМК}} - G_{\text{ТЭАЛ}} - G_{\text{донор}}) \cdot 100}{x_1}, \quad (2.10)$$

где  $G_{\text{пропилен}}^1$  – приход пропилена в форполимеризатор, кг/ч;

$x_1$  – степень конверсии пропилена, %.

$$G_{\text{пропилен}}^1 = \frac{(199,20 - 0,83 - 9,96 - 0,50) \cdot 100}{40} = 469,78 \text{ кг/ч}$$

Тогда, в соответствии с характеристиками сырья, пропана поступает:

$$G_{\text{пропан}}^1 = G_{\text{пропилен}}^1 \cdot \frac{0,2}{99,8}, \quad (2.11)$$

где  $G_{\text{пропан}}^1$  – приход пропана в форполимеризатор, кг/ч.

$$G_{\text{пропан}}^1 = 469,78 \cdot \frac{0,2}{99,8} = 0,94 \text{ кг/ч}$$

С учетом степени конверсии, находим расход пропилена на выходе из реактора по формуле:

$$G_{\text{пропилен}}^{1'} = G_{\text{пропилен}}^1 \cdot \frac{(100 - x_1)}{100}, \quad (2.12)$$

где  $G_{\text{пропилен}}^{1'}$  – расход пропилена из форполимеризатора, кг/ч.

$$G_{\text{пропилен}}^{1'} = 469,78 \cdot \frac{(100 - 40)}{100} = 281,87 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс реактора предварительной полимеризации представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Материальный баланс форполимеризатора

Вещество	Приход		Расход		
	Массовый расход, кг/ч	Содержание, % по массе	Вещество	Массовый расход, кг/ч	Содержание, % по массе
Пропилен	469,78	96,796	Пропилен	281,87	58,078
ТМК	0,83	0,171	ПП	199,20	41,044
ТЭАЛ	9,96	2,052	Масло	3,32	0,684
Донор-С	0,50	0,103	Пропан	0,94	0,194
Масло	3,32	0,684			
Пропан	0,94	0,194			
Всего	485,33	100,000	Всего	485,33	100,000

Рассчитаем материальный баланс первого реактора полимеризации. В реактор приходит смесь из форполимеризатора, а также дополнительно пропилен, этилен, водород и инерты, в частности этан и пропан. Согласно производственным рекомендациям, нагрузка по мономерам распределяется между реакторами в соотношении 60 к 40. Находим приход мономеров в реактор по формулам:

$$G_{\text{пропилен}}^2 = G_{\text{пропилен}}^{1'} + (G_{\text{пропилен}} - G_{\text{пропилен}}^1) \cdot 0,60; \quad (2.13)$$

$$G_{\text{этилен}}^2 = G_{\text{этилен}} \cdot 0,60, \quad (2.14)$$

где  $G_{\text{пропилен}}^2$ ,  $G_{\text{этилен}}^2$  – приход в первый реактор пропилена и этилена соответственно, кг/ч.

$$G_{\text{пропилен}}^2 = 281,87 + (98500 - 469,78) \cdot 0,60 = 69259,34 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{этилен}}^2 = 1500 \cdot 0,60 = 900,00 \text{ кг/ч}$$

Находим количество пропана и этана:

$$G_{\text{пропан}}^2 = (G_{\text{пропилен}}^2 - G_{\text{пропилен}}^{1'}) \cdot \frac{0,2}{99,8} + G_{\text{пропан}}^{1'}, \quad (2.15)$$

$$G_{\text{этан}}^2 = G_{\text{этилен}}^2 \cdot \frac{0,1}{99,9}, \quad (2.16)$$

где  $G_{\text{пропан}}^2$ ,  $G_{\text{этан}}^2$  – приход инертов в первый реактор, кг/ч.

$$G_{\text{пропан}}^2 = (59100,00 - 281,87) \cdot \frac{0,2}{99,8} + 0,94 = 118,81 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{этан}}^2 = 900,00 \cdot \frac{0,1}{99,9} = 0,90 \text{ кг/ч}$$

Найдем количество водорода в приходе реактора. В соответствии с характеристикой марки, количество водорода в питании первого реактора составляет 0,02 %, тогда:

$$G_{\text{водород}}^2 = \frac{(G_{\text{ПП}}^{1'} + G_{\text{масло}} + G_{\text{пропилен}}^2 + G_{\text{этилен}}^2 + G_{\text{пропан}}^2 + G_{\text{этан}}^2) \cdot 0,02}{100 - 0,02}, \quad (2.17)$$

где  $G_{\text{водород}}^2$  – приход водорода в первый реактор, кг/ч.

$$G_{\text{водород}}^2 = \frac{(199,20 + 3,32 + 69259,34 + 900,00 + 118,81 + 0,90) \cdot 0,02}{100 - 0,02} = 12,07 \text{ кг/ч}$$

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		57

Находим количество полипропилена на выходе из первого реактора:

$$G_{\text{ПП}}^{2'} = (G_{\text{ч}} - G_{\text{ПП}}^{1'}) \cdot 0,60, \quad (2.18)$$

где  $G_{\text{ПП}}^{2'}$  – расход полипропилена на выходе из первого реактора, кг/ч.

$$G_{\text{ПП}}^{2'} = (50000,00 - 199,20) \cdot 0,60 = 29880,48 \text{ кг/ч}$$

Находим количество непрореагировавшего этилена:

$$G_{\text{этилен}}^{2'} = G_{\text{этилен}}^2 \cdot \frac{(100 - x_2)}{100}, \quad (2.19)$$

где  $G_{\text{этилен}}^{2'}$  – расход этилена, выходящего из первого реактора, кг/ч;

$x_2$  – степень конверсии этилена в реакторе, %.

$$G_{\text{этилен}}^{2'} = 900,00 \cdot \frac{(100 - 98,0)}{100} = 18,00 \text{ кг/ч}$$

Принимая, что весь водород прореагировал с пропиленом, находим расход пропана. Согласно формуле гидрирования пропилена, на 1 кг водорода образуется 22 кг пропана, тогда:

$$G_{\text{пропан}}^{2'} = G_{\text{пропан}}^2 + 22 \cdot G_{\text{водород}}^2, \quad (2.20)$$

где  $G_{\text{пропан}}^{2'}$  – выход пропана из первого реактора полимеризации, кг/с.

$$G_{\text{пропан}}^{2'} = 118,81 + 22 \cdot 12,07 = 384,35 \text{ кг/с}$$

Определим, сколько пропилена не полимеризовалось, по формуле:

$$G_{\text{пропилен}}^{2'} = G_{\text{пропилен}}^2 - (G_{\text{ПП}}^{2'} - G_{\text{ПП}}^2 - G_{\text{этилен}}^2 \cdot x_2 \cdot 0,01) - 21 \cdot G_{\text{водород}}^2, \quad (2.21)$$

где  $G_{\text{пропилен}}^{2'}$  – расход пропилена из первого реактора, кг/ч.

$$G_{\text{пропилен}}^{2'} = 69259,34 - (29880,48 - 199,20 - 900,00 \cdot 98,0 \cdot 0,01) - 21 \cdot 12,07 = 30047,25 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс первого реактора представлен в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Материальный баланс первого реактора полимеризации

Приход			Расход		
Вещество	Массовый расход, кг/ч	Содержание, % по массе	Вещество	Массовый расход, кг/ч	Содержание, % по массе
1	2	3	4	5	6
ПП	199,20	0,330	ПП	29880,48	49,525
Масло	3,32	0,006	Масло	3,32	0,006

1	2	3	4	5	6
Пропилен	59100,00	97,954	Пропилен	30047,25	49,801
Этилен	900,00	1,492	Этилен	18,00	0,030
Водород	12,07	0,020	Этан	0,90	0,001
Этан	0,90	0,001	Пропан	384,35	0,637
Пропан	118,81	0,197			
Всего	60334,30	100,000	Всего	60334,30	100,000

Рассчитаем материальный баланс второго петлевого реактора, в который поступает весь выход из первого реактора, но разбавленный мономерами и инертами. В реактор поступает следующее количество пропилена и этилена:

$$G_{\text{пропилен}}^3 = G_{\text{пропилен}}^{2'} + (G_{\text{пропилен}} - G_{\text{пропилен}}^1) \cdot 0,40; \quad (2.22)$$

$$G_{\text{этилен}}^3 = G_{\text{этилен}}^{2'} + G_{\text{этилен}} \cdot 0,40, \quad (2.23)$$

где  $G_{\text{пропилен}}^3$ ,  $G_{\text{этилен}}^3$  – массовый приход мономеров во второй реактор, кг/ч.

$$G_{\text{пропилен}}^3 = 30047,25 + (98500,00 - 469,78) \cdot 0,40 = 69259,34 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{этилен}}^3 = 18,00 + 1500,00 \cdot 0,40 = 618,00 \text{ кг/ч}$$

Определяем количество инертных примесей по формулам:

$$G_{\text{пропан}}^3 = (G_{\text{пропилен}}^3 - G_{\text{пропилен}}^{2'}) \cdot \frac{0,2}{99,8} + G_{\text{пропан}}^{2'}; \quad (2.24)$$

$$G_{\text{этан}}^3 = (G_{\text{этилен}}^3 - G_{\text{этилен}}^{2'}) \cdot \frac{0,1}{99,9} + G_{\text{этан}}^{2'}, \quad (2.25)$$

где  $G_{\text{пропан}}^3$ ,  $G_{\text{этан}}^3$  – приход инертнов во второй реактор, кг/ч.

$$G_{\text{пропан}}^3 = (69259,34 - 30047,25) \cdot \frac{0,2}{99,8} + 384,35 = 462,93 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{этан}}^3 = (618,00 - 18,00) \cdot \frac{0,1}{99,9} + 0,90 = 1,50 \text{ кг/ч}$$

С учетом заданной содержания водорода в приходе во второй реактор, равного 0,1 % по массе, находим приход водорода по формуле:

$$G_{\text{водород}}^3 = \frac{(G_{\text{ПП}}^{2'} + G_{\text{масло}} + G_{\text{пропилен}}^3 + G_{\text{этилен}}^3 + G_{\text{пропан}}^3 + G_{\text{этан}}^3) \cdot 0,1}{100 - 0,1}, \quad (2.26)$$

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
						59
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

где  $G_{\text{водород}}^3$  – приход водорода во второй реактор, кг/ч.

$$G_{\text{водород}}^3 = \frac{(29880,48 + 3,32 + 69259,34 + 618,00 + 462,93 + 1,50) \cdot 0,1}{100 - 0,1} = 100,33 \text{ кг/ч}$$

Находим количество непрореагировавшего этилена:

$$G_{\text{этилен}}^{3'} = G_{\text{этилен}}^3 \cdot \frac{(100 - x_2)}{100}, \quad (2.27)$$

где  $G_{\text{этилен}}^{3'}$  – расход этилена, выходящего из второго реактора, кг/ч.

$$G_{\text{этилен}}^{3'} = 618,00 \cdot \frac{(100 - 98,0)}{100} = 12,36 \text{ кг/ч}$$

Принимая, что весь водород прореагировал с пропиленом, находим выход пропана:

$$G_{\text{пропан}}^{3'} = G_{\text{пропан}}^3 + 22 \cdot G_{\text{водород}}^3, \quad (2.28)$$

где  $G_{\text{пропан}}^{3'}$  – выход пропана из второго реактора полимеризации, кг/с.

$$G_{\text{пропан}}^{3'} = 462,93 + 22 \cdot 100,33 = 2670,19 \text{ кг/с}$$

Определим, сколько пропилена не полимеризовалось, по формуле:

$$G_{\text{пропилен}}^{3'} = G_{\text{пропилен}}^3 - \left( G_{\text{ПП}}^{3'} - G_{\text{ПП}}^3 - G_{\text{этилен}}^3 \cdot \frac{x_2}{100} \right) - 21 \cdot G_{\text{водород}}^3, \quad (2.29)$$

где  $G_{\text{пропилен}}^{3'}$  – расход пропилена из второго реактора, кг/ч.

$$G_{\text{пропилен}}^{3'} = 69259,34 - \left( 50000 - 29880,48 - 618 \cdot \frac{98,0}{100} \right) - 21 \cdot 90,54 = 47638,53 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс второго реактора представлен в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Материальный баланс первого реактора полимеризации

Приход			Расход		
Вещество	Массовый расход, кг/ч	Содержание, % по массе	Вещество	Массовый расход, кг/ч	Содержание, % по массе
1	2	3	4	5	6
ПП	29880,48	29,783	ПП	50000,00	49,838
Масло	3,32	0,003	Масло	3,32	0,003
Пропилен	69259,34	69,034	Пропилен	47638,53	47,484
Этилен	618,00	0,616	Этилен	12,36	0,012
Водород	100,33	0,100	Этан	1,50	0,001

1	2	3	4	5	6
Этан	1,50	0,002	Пропан	2670,19	2,662
Пропан	462,93	0,462			0,000
Всего	100325,90	100,000	Всего	100325,90	100,000

## 2.4 Тепловой баланс реакторов полимеризации

Исходные данные для расчета теплового баланса, включая характеристики сырья и продуктов по [30], представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Исходные данные для расчета теплового баланса

Параметр	Реактор Р-1	Реактор Р-2	Реактор Р-3
Температура в реакторе, $t_p$ , °С	20	70	70
Температура сырья, $t_{сыр}$ , °С	10	20	65
Давление в реакторе, $p_p$ , МПа	3,6	3,5	3,5
Температура хладагента, $t_{хл}$ , °С	на входе, $t_{хл}^{вх}$	34	34
	на выходе, $t_{хл}^{вых}$	16	56
Давление хладагента, $p_{хл}$ , МПа	0,65	1,15	1,15
Теплоемкость пропилена, $C_p^{пропилена}$ , кДж/(кг·°С)	2,474	3,526	3,526
Теплоемкость пропана, $C_p^{пропана}$ , кДж/(кг·°С)	2,650	3,576	3,576
Теплоемкость этилена, $C_p^{этилена}$ , кДж/(кг·°С)	–	2,101	2,101
Теплоемкость этана, $C_p^{этана}$ , кДж/(кг·°С)	–	2,370	2,370
Теплоемкость водорода, $C_p^{водорода}$ , кДж/(кг·°С)	–	14,486	14,486
Теплоемкость ПП, $C_p^{ПП}$ , кДж/(кг·°С)	1,926	1,926	1,926
Теплоемкость катализатора, $C_p^{кат}$ , кДж/(кг·°С)	0,828	–	–
Теплоемкость ТЭАЛ, $C_p^{ТЭАЛ}$ , кДж/(кг·°С)	2,226	–	–
Теплоемкость хладагента, $C_p^{хл}$ , кДж/(кг·°С)	3,548	4,174	4,178
Удельная теплота полимеризации, $q_p$ , кДж/кг	2000,951	2000,951	2000,951

Проведем расчет теплового баланса форполимеризатора. Приход и расход тепла с веществом находится по формуле:

$$Q_i^n = G_i^n \cdot C_{pn}^i \cdot t^n, \quad (2.30)$$

где  $Q_i^n$  – приход или расход тепла вещества  $i$  в реактор  $n$ , кДж/ч;

$C_{pn}^i$  – удельная теплоемкость вещества  $i$  при рабочих условиях реактора  $n$ , кДж/(кг·°С);

$t^n$  – температура вещества, °С.

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
						61
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Теплота реакции полимеризации находится по уравнению:

$$Q_p^n = (G_{ПП}^{n'} - G_{ПП}^n) \cdot q_p, \quad (2.31)$$

где  $Q_p^n$  – теплота реакции полимеризации, кДж/ч;

$G_{ПП}^{n'}$  – массовый расход полипропилена на выходе из реактора  $n$ , кг/ч;

$G_{ПП}^n$  – массовый расход полипропилена на входе в реактор  $n$ , кг/ч;

$q_p$  – удельная теплота полимеризации, кДж/кг.

Проведем расчет теплового баланса форполимеризатора. В реактор приходит тепло:

- С пропиленом:

$$Q_{\text{пропилен}}^1 = 469,78 \cdot 2,474 \cdot 10 = 11622,36 \text{ кДж/ч}$$

- С пропаном:

$$Q_{\text{пропан}}^1 = 0,94 \cdot 2,650 \cdot 10 = 24,91 \text{ кДж/ч}$$

- С катализатором:

$$Q_{\text{кат}}^1 = 0,83 \cdot 0,828 \cdot 10 = 6,87 \text{ кДж/ч}$$

- С ТЭАЛ:

$$Q_{\text{ТЭАЛ}}^1 = 9,96 \cdot 2,226 \cdot 10 = 221,71 \text{ кДж/ч}$$

- В результате реакции:

$$Q_p^1 = 199,20 \cdot 2000,951 = 398589,44 \text{ кДж/ч}$$

Из реактора отводится тепло:

- С непрореагировавшим пропиленом:

$$Q_{\text{пропилен}}^{1'} = 281,87 \cdot 2,474 \cdot 20 = 13946,93 \text{ кДж/ч}$$

- С пропаном:

$$Q_{\text{пропан}}^{1'} = 0,94 \cdot 2,650 \cdot 20 = 49,82 \text{ кДж/ч}$$

- С полипропиленом:

$$Q_{\text{ПП}}^{1'} = 199,20 \cdot 1,926 \cdot 20 = 7673,18 \text{ кДж/ч}$$

- С низкотемпературным хладагентом по формуле:

$$Q_{\text{хл}}^{n'} = \sum Q_i^n - \sum Q_i^{n'}, \quad (2.32)$$

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		62

где  $Q_{\text{хл}}^{n'}$  – теплота, уходящая с хладагентом из реактора  $n$ , кДж/ч;

$\Sigma Q_i^n$  – суммарный приход тепла в реактор  $n$ , кДж/ч;

$\Sigma Q_i^{n'}$  – суммарный выход тепла из реактора  $n$  за исключением тепла хладагента, кДж/ч.

$$Q_{\text{хл}}^1 = (11622,36 + 24,91 + 6,87 + 221,71 + 398589,44) - (13946,93 + 49,82 + 7673,18) = 388795,36 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс форполимеризатора приведен в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Тепловой баланс форполимеризатора

Приход		Расход	
Источник	Тепловой поток, кДж/ч	Источник	Тепловой поток, кДж/ч
Пропилен	11622,36	Пропилен	13946,93
Пропан	24,91	Пропан	49,82
Катализатор	6,87	ПП	7673,18
ТЭАЛ	221,71	НЗХ	388795,36
Теплота реакции	398589,44		
Всего	410465,29	Всего	410465,29

Найдем расход хладагента по формуле:

$$G_{\text{хл}}^n = \frac{Q_{\text{хл}}^{n'}}{C_{pn}^{\text{хл}} \cdot (t_{\text{хл}}^{\text{вх } n} - t_{\text{хл}}^{\text{вых } n})}, \quad (2.33)$$

где  $G_{\text{хл}}^n$  – расход хладагента в реактор  $n$ , кг/ч;

$C_{pn}^{\text{хл}}$  – удельная теплоемкость хладагента при рабочих условиях реактора  $n$ , кДж/(кг·°С);

$t_{\text{хл}}^{\text{вх } n}$ ,  $t_{\text{хл}}^{\text{вых } n}$  – температура хладагента на входе в реактор и выходе из него соответственно, °С.

$$G_{\text{хл}}^1 = \frac{388795,36}{3,548 \cdot (16 - 2)} = 7827,25 \text{ кг/ч}$$

Найдем площадь теплопроводящей поверхности по формуле:

$$F_n = \frac{Q_{\text{хл}}^{n'}}{K \cdot \Delta t_{\text{ср}}^n}, \quad (2.34)$$

где  $F_n$  – площадь теплопроводящей поверхности реактора  $n$ , м<sup>2</sup>;

$K$  – коэффициент теплопередачи, кДж/(ч·м<sup>2</sup>·°С);

$\Delta t_{\text{ср}}^n$  – средняя разность температур в рубашке реактора  $n$ , °С.

Среднюю разность температур находим по формуле:

$$\Delta t_{\text{ср}}^n = [(t_{\text{п}}^n - t_{\text{ХЛ}}^{\text{ВХ } n}) - (t_{\text{п}}^n - t_{\text{ХЛ}}^{\text{ВЫХ } n})] \cdot \left[ \ln \frac{(t_{\text{п}}^n - t_{\text{ХЛ}}^{\text{ВХ } n})}{(t_{\text{п}}^n - t_{\text{ХЛ}}^{\text{ВЫХ } n})} \right], \quad (2.35)$$

где  $t_{\text{п}}^n$  – температура в реакторе  $n$ , °С.

Тогда:

$$\Delta t_{\text{ср}}^1 = [(20 - 2) - (20 - 16)] \cdot \left[ \ln \frac{(20 - 2)}{(20 - 16)} \right] = 9,31 \text{ °С}$$

Согласно [31], коэффициент теплопередачи от жидкости к жидкости составляет от 432 до 972 кДж/(ч·м<sup>2</sup>·°С). Принимаем 972 кДж/(ч·м<sup>2</sup>·°С), тогда площадь теплопроводящей поверхности для форполимеризатора составляет:

$$F_1 = \frac{388795,36}{972 \cdot 9,31} = 42,96 \text{ м}^2$$

Проведем расчет теплового баланса первого петлевого реактора. В реактор приходит тепло:

- С пропиленом:

$$Q_{\text{пропилен}}^2 = 59100,00 \cdot 3,526 \cdot 20 = 4167732,00 \text{ кДж/ч}$$

- С пропаном:

$$Q_{\text{пропан}}^2 = 118,81 \cdot 3,576 \cdot 20 = 8497,29 \text{ кДж/ч}$$

- С этиленом:

$$Q_{\text{этилен}}^2 = 900,00 \cdot 2,101 \cdot 20 = 37818,00 \text{ кДж/ч}$$

- С этаном:

$$Q_{\text{этан}}^2 = 0,90 \cdot 2,370 \cdot 20 = 42,66 \text{ кДж/ч}$$

- С водородом:

$$Q_{\text{водород}}^2 = 12,07 \cdot 14,486 \cdot 20 = 3496,92 \text{ кДж/ч}$$

- С полипропиленом:

$$Q_{\text{ПП}}^2 = 199,20 \cdot 1,926 \cdot 20 = 7673,18 \text{ кДж/ч}$$

- В результате реакции:

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		64

$$Q_p^2 = (29880,48 - 199,20) \cdot 2000,951 = 59390786,90 \text{ кДж/ч}$$

Из реактора отводится тепло:

- С непрореагировавшим пропиленом:

$$Q_{\text{пропилен}}^{2'} = 30047,25 \cdot 3,526 \cdot 70 = 7416262,25 \text{ кДж/ч}$$

- С пропаном:

$$Q_{\text{пропан}}^{2'} = 384,35 \cdot 2,101 \cdot 70 = 96210,49 \text{ кДж/ч}$$

- С непрореагировавшим этиленом:

$$Q_{\text{этилен}}^{2'} = 18,00 \cdot 2,101 \cdot 70 = 2647,26 \text{ кДж/ч}$$

- С этаном:

$$Q_{\text{этан}}^{2'} = 0,90 \cdot 2,370 \cdot 70 = 149,31 \text{ кДж/ч}$$

- С полипропиленом:

$$Q_{\text{ПП}}^{2'} = 29880,48 \cdot 1,926 \cdot 70 = 4028486,31 \text{ кДж/ч}$$

- С хладагентом:

$$Q_{\text{хл}}^{2'} = (4167732,00 + 8497,29 + 37818,00 + 42,66 + 3496,92 + 7673,18 + \\ + 59390786,90) - (7416262,25 + 96210,49 + 2647,26 + \\ + 149,31 + 4028486,31) = 52072291,33 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс первого петлевого реактора приведен в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Тепловой баланс первого петлевого реактора

Приход		Расход	
Источник	Тепловой поток, кДж/ч	Источник	Тепловой поток, кДж/ч
Пропилен	4167732,00	Пропилен	7416262,25
Пропан	8497,29	Пропан	96210,49
Этилен	37818	Этилен	2647,26
Этан	42,66	Этан	149,31
Водород	3496,92	ПП	4028486,31
ПП	7673,18	Вода	52072291,33
Теплота реакции	59390786,90		
Всего	63616046,95	Всего	63616046,95

Найдем расход хладагента в рубашке реактора:

$$G_{\text{хл}}^2 = \frac{52072291,33}{4,174 \cdot (54 - 24)} = 415846,44 \text{ кг/ч}$$

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		65

Определяем среднюю разность температур:

$$t_{\text{ср}}^2 = [(70 - 24) - (70 - 54)] \cdot \left[ \ln \frac{(70 - 24)}{(70 - 54)} \right] = 28,41 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Тогда, принимая коэффициент теплопередачи  $972 \text{ кДж}/(\text{ч}\cdot\text{м}^2\cdot^\circ\text{C})$ , находим площадь теплопроводящей поверхности первого петлевого реактора:

$$F_2 = \frac{52072291,33}{972 \cdot 28,41} = 1885,69 \text{ м}^2$$

Проведем расчет теплового баланса второго петлевого реактора. В реактор приходит тепло:

- С пропиленом:

$$Q_{\text{пропилен}}^3 = 69259,34 \cdot 3,526 \cdot 70 = 17094590,30 \text{ кДж/ч}$$

- С пропаном:

$$Q_{\text{пропан}}^3 = 462,93 \cdot 3,576 \cdot 70 = 115880,64 \text{ кДж/ч}$$

- С этиленом:

$$Q_{\text{этилен}}^3 = 618,00 \cdot 2,101 \cdot 70 = 90889,26 \text{ кДж/ч}$$

- С этаном:

$$Q_{\text{этан}}^3 = 1,50 \cdot 2,370 \cdot 70 = 248,85 \text{ кДж/ч}$$

- С водородом:

$$Q_{\text{водород}}^3 = 100,33 \cdot 14,486 \cdot 70 = 101736,63 \text{ кДж/ч}$$

- С полипропиленом:

$$Q_{\text{ПП}}^3 = 29880,48 \cdot 1,926 \cdot 70 = 4028486,31 \text{ кДж/ч}$$

- В результате реакции:

$$Q_{\text{р}}^3 = (50000,00 - 29880,48) \cdot 2000,951 = 40258173,66 \text{ кДж/ч}$$

Из реактора отводится тепло:

- С непрореагировавшим пропиленом:

$$Q_{\text{пропилен}}^{3'} = 47638,53 \cdot 3,526 \cdot 70 = 11758141,97 \text{ кДж/ч}$$

- С пропаном:

$$Q_{\text{пропан}}^{3'} = 2670,19 \cdot 2,101 \cdot 70 = 668401,96 \text{ кДж/ч}$$

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		66

- С непрореагировавшим этиленом:

$$Q_{\text{этилен}}^{3'} = 12,36 \cdot 2,101 \cdot 70 = 1817,79 \text{ кДж/ч}$$

- С этаном:

$$Q_{\text{этан}}^{3'} = 1,50 \cdot 2,370 \cdot 70 = 248,85 \text{ кДж/ч}$$

- С полипропиленом:

$$Q_{\text{ПП}}^{3'} = 50000,00 \cdot 1,926 \cdot 70 = 6741000,00 \text{ кДж/ч}$$

- С хладагентом:

$$Q_{\text{хл}}^{3'} = (17094590,30 + 115880,64 + 90889,26 + 248,85 + 101736,63 + 4028486,31 + 40258173,66) - (11758141,97 + 668401,96 + 1817,79 + 248,85 + 6741000,00) = 42520395,08 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс второго петлевого реактора приведен в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Тепловой баланс второго петлевого реактора

Приход		Расход	
Источник	Тепловой поток, кДж/ч	Источник	Тепловой поток, кДж/ч
Пропилен	17094590,30	Пропилен	11758141,97
Пропан	115880,64	Пропан	668401,96
Этилен	90889,26	Этилен	1817,79
Этан	248,85	Этан	248,85
Водород	101736,63	ПП	6741000,00
ПП	4028486,31	Вода	42520395,08
Теплота реакции	40258173,66		
Всего	61690005,65	Всего	61690005,65

Найдем расход хладагента в рубашке реактора:

$$G_{\text{хл}}^3 = \frac{42520395,08}{4,178 \cdot (56 - 34)} = 462600,58 \text{ кг/ч}$$

Определяем среднюю разность температур:

$$t_{\text{ср}}^3 = [(70 - 34) - (70 - 56)] \cdot \left[ \ln \frac{(70 - 34)}{(70 - 56)} \right] = 23,29 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Тогда, принимая коэффициент теплопередачи 972 кДж/(ч·м<sup>2</sup>·°C), находим площадь теплопроводящей поверхности второго петлевого реактора:

$$F_3 = \frac{42520395,08}{972 \cdot 23,29} = 1878,29 \text{ м}^2$$

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		67

## 2.5 Технологический расчет основного оборудования

### 2.5.1 Расчет реакторов полимеризации

Определяем площадь поперечного сечения форполимеризатора из уравнения расхода:

$$F_n = \frac{W_n}{\omega_n}, \quad (2.36)$$

где  $F_n$  – площадь поперечного сечения реактора  $n$ , м<sup>2</sup>;

$W_n$  – объемная скорость потока, м<sup>3</sup>/с;

$\omega_n$  – скорость течения среды, м/с.

Объемная скорость потока рассчитывается по следующей формуле:

$$W_n = \frac{\sum G_i^n}{\rho_n} \cdot \frac{1}{3600}, \quad (2.37)$$

где  $\sum G_i^n$  – суммарный массовый расход в реакторе  $n$ , кг/ч;

$\rho_n$  – плотность шлама в реакторе, кг/м<sup>3</sup>.

Принимаем плотность 30 кг/м<sup>3</sup>, тогда:

$$W_1 = \frac{485,33}{30} \cdot \frac{1}{3600} = 0,00449 \text{ м}^3/\text{с}$$

Принимаем скорость 0,2 м/с, тогда:

$$F_1 = \frac{0,00449}{0,2} = 0,022 \text{ м}^2$$

Находим диаметр реактора по формуле:

$$D_n = \sqrt{\frac{4 \cdot F_n}{\pi}}, \quad (2.38)$$

где  $D_n$  – диаметр реактора, м.

$$D_1 = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,022}{3,14}} = 0,167 \text{ м}$$

Длину реакционной зоны реактора определяем по формуле:

$$L_n = \frac{W_n \cdot \tau_n}{F_n}, \quad (2.39)$$

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		68

где  $L_n$  – длина реакционной зоны реактора  $n$ , м;

$\tau_n$  – среднее время реакции, с.

Принимаем среднее время реакции 400 с, тогда:

$$L_1 = \frac{0,00449 \cdot 400}{0,022} = 81,71 \text{ м}$$

Проводим поверочный расчет обечайки форполимеризатора. Определяем расчетную толщину обечайки по формуле:

$$S_n = \frac{p_p^n \cdot D_n}{2 \cdot \varphi \cdot \sigma_p - p_p^n} + C_1 + C_2, \quad (2.40)$$

где  $S_n$  – толщина обечайки, мм;

$p_p^n$  – давление в реакторе  $n$ , МПа;

$\varphi$  – коэффициент прочности продольного шва. Принимается равным 0,8;

$\sigma_p$  – допускаемое напряжение при растяжении, Н/мм<sup>2</sup>. Принимаем равным 163,5 Н/мм<sup>2</sup>.

$C_1, C_2$  – прибавка на коррозию и возможное отклонение толщины листа, мм. Принимаем 2 мм и 0 мм, соответственно.

$$S_1 = \frac{3,6 \cdot 167}{2 \cdot 0,8 \cdot 163,5 - 3,6} + 2 = 4,33 \text{ мм}$$

Принимаем толщину обечайки 5 мм.

Определяем диаметры штуцеров по формуле:

$$d_{шт}^n = 1,13 \sqrt{\frac{\sum G_i^n}{3600 \cdot \rho_n \cdot \omega_{шт}}}, \quad (2.41)$$

где  $d_{шт}^n$  – диаметр штуцера, м;

$\omega_{шт}$  – скорость потока, проходящего через штуцер, м/с. Принимаем 4 м/с.

$$d_{шт}^1 = 1,13 \sqrt{\frac{485,33}{3600 \cdot 30 \cdot 4}} = 0,038 \text{ м}$$

По рассчитанному значению принимаем стандартный диаметр, равный 40 мм, в соответствии с АТК 24.218.06-90 «Штуцера для сосудов и аппаратов стальных сварных. Типы, основные параметры, размеры и общие технические

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		69

требования» [32].

Проводим расчет первого петлевого реактора полимеризации. Объемная скорость потока равна:

$$W_n = \frac{60334,30}{560} \cdot \frac{1}{3600} = 0,02993 \text{ м}^3/\text{с}$$

При скорости 0,3 м/с площадь поперечного сечения равна:

$$F_2 = \frac{0,02993}{0,3} = 0,299 \text{ м}^2$$

Находим диаметр реактора:

$$D_2 = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,299}{3,14}} = 0,617 \text{ м}$$

Принимаем среднее время реакции 2700 с, тогда длина реакционной зоны:

$$L_2 = \frac{0,02993 \cdot 2700}{0,299} = 270,25 \text{ м}$$

Определяем расчетную толщину обечайки первого петлевого реактора:

$$S_2 = \frac{3,5 \cdot 617}{2 \cdot 0,8 \cdot 163,5 - 3,5} + 2 = 10,39 \text{ мм}$$

Принимаем толщину обечайки 11 мм.

Определяем диаметры штуцеров:

$$d_{\text{шт}}^2 = 1,13 \sqrt{\frac{60334,30}{3600 \cdot 560 \cdot 4}} = 0,098 \text{ м}$$

По рассчитанному значению принимаем стандартный диаметр, равный 100 мм, в соответствии с АТК 24.218.06-90.

### 2.5.2 Расчет испарительной емкости

Испарительная емкость представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с конической нижней частью. Аппарат предназначен для отделения возвратного пропилена от полипропиленового порошка. Температура в ис-

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		70

парительной емкости поддерживается около 80 °С, давление – около 1,9 МПа.

Для расчетов будем рассматривать лишь потоки пропилена и полипропилена. В испарительную емкость поступает смесь, состоящая из:

- а) полипропилена,  $G_{ПП} = 50000,00$  кг/ч;
- а) возвратного пропилена,  $G_{П} = 47638,53$  кг/ч.

В соответствии с [33] принимаем следующие физические параметры пропилена и полипропилена при рабочих условиях аппарата:

$$\begin{aligned}\rho_{п} &= 33,78 \text{ кг/м}^3 \\ \rho_{ПП} &= 910,00 \text{ кг/м}^3 \\ \mu_{п} &= 11,5 \cdot 10^{-6} \text{ (Н} \cdot \text{с)/м}^2\end{aligned}$$

Определяем объем пропилена и полипропилена в рабочих условиях по формуле:

$$V_i = \frac{G_i}{\rho_i}, \quad (2.42)$$

где  $V_i$  – объемный расход вещества  $i$ , м<sup>3</sup>/ч;

$G_i$  – массовый расход вещества  $i$ , кг/ч;

$\rho_i$  – плотность вещества  $i$ , кг/м<sup>3</sup>.

$$\begin{aligned}V_{п} &= \frac{47638,53}{33,78} = 1410,26 \text{ м}^3/\text{ч} \\ V_{ПП} &= \frac{50000,00}{910,00} = 54,95 \text{ м}^3/\text{ч}\end{aligned}$$

Тогда общий объем реакционной смеси:

$$V = V_{п} + V_{ПП} \quad (2.43)$$

$$V = 1410,26 + 54,95 = 1465,21 \text{ м}^3/\text{ч} = 0,407 \text{ м}^3/\text{с}$$

Рассчитываем скорость движения смеси в патрубке аппарата и в самой испарительной емкости по формулам:

$$W_{пат} = \frac{V}{\pi \cdot 0,25 \cdot d_{пат}^2}; \quad (2.44)$$

$$W = \frac{V}{\pi \cdot 0,25 \cdot d_{вн}^2}, \quad (2.45)$$

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		71

где  $W_{\text{пат}}$  – скорость движения смеси в патрубке, м/с;

$d_{\text{пат}}$  – диаметр патрубка, м. Принимаем равным 0,150 м;

$W$  – скорость движения смеси в испарительной емкости, м/с;

$d_{\text{вн}}$  – внутренний диаметр аппарата, м. Принимаем равным 2,000 м.

$$W_{\text{пат}} = \frac{0,407}{3,14 \cdot 0,25 \cdot 0,150^2} = 23,04 \text{ м/с}$$

$$W = \frac{0,407}{3,14 \cdot 0,25 \cdot 2,000^2} = 0,13 \text{ м/с}$$

Критерий Архимеда при минимальном диаметре улавливаемых частиц в аппарате, равном 70 мкм:

$$Ar = \frac{d_{\text{min}}^3 \cdot (\rho_{\text{ПП}} - \rho_{\text{п}}) \cdot \rho_{\text{п}} \cdot g}{\mu_{\text{п}}^2}, \quad (2.46)$$

где  $d_{\text{min}}$  – минимальный диаметр улавливаемых частиц, м;

$g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;

$\mu_{\text{п}}$  – вязкость пропилена, (Н·с)/м<sup>2</sup>.

$$Ar = \frac{(70 \cdot 10^{-6})^3 \cdot (910,00 - 33,78) \cdot 33,78 \cdot 9,81}{(11,5 \cdot 10^{-6})^2} = 753,08$$

Критерий Рейнольдса для предусмотренного режима:

$$Re = \left( \frac{Ar}{13,9} \right)^{1,4} \quad (2.47)$$

$$Re = \left( \frac{753,08}{13,9} \right)^{1,4} = 267,52$$

Определяем скорость осаждения частиц полипропилена по формуле:

$$W_{\text{ос}} = \frac{Re \cdot \mu_{\text{п}}}{d_{\text{min}} \cdot \rho_{\text{п}}}, \quad (2.48)$$

$W_{\text{ос}}$  – скорость осаждения частиц полипропилена, м/с.

$$W_{\text{ос}} = \frac{267,52 \cdot (11,5 \cdot 10^{-6})}{(70 \cdot 10^{-6}) \cdot 33,78} = 1,301 \text{ м/с}$$

Проводим расчет времени пребывания пропилена и полипропилена в ис-

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		72

парительной емкости по формулам:

$$\tau_{\Pi} = \frac{\pi \cdot 0,25 \cdot d_{\text{ВН}}^2}{V_{\Pi}} \cdot (H_{\text{ВН}} - h_{\text{ПП}}) \cdot 3600; \quad (2.49)$$

$$\tau_{\text{ПП}} = \frac{\pi \cdot 0,25 \cdot d_{\text{ВН}}^2}{V_{\text{ПП}}} \cdot h_{\text{ПП}} \cdot 3600, \quad (2.50)$$

где  $\tau_{\Pi}$ ,  $\tau_{\text{ПП}}$  – время пребывания пропилена и полипропилена в испарительной емкости, с;

$H_{\text{ВН}}$  – рабочая высота аппарата, м; принимаем равной 3,000 м;

$h_{\text{ПП}}$  – уровень полипропилена в отделителе, м; принимаем равным 0,750 м.

$$\tau_{\Pi} = \frac{3,14 \cdot 0,25 \cdot 2,0^2}{1410,26} \cdot (3,000 - 0,750) \cdot 3600 = 18,03 \text{ с}$$

$$\tau_{\text{ПП}} = \frac{3,14 \cdot 0,25 \cdot 2,0^2}{54,95} \cdot 0,750 \cdot 3600 = 154,29 \text{ с}$$

Скорость осаждения частиц полипропилена под действием силы тяжести больше скорости движения смеси по сечению отделителя, поэтому все частицы полипропилена с размерами 70 мкм и более будут отделяться от возвратного пропилена.

### 2.5.3 Моделирование ректификационной колонны очистки пропилена

Проведем моделирование ректификационной колонны очистки пропилена от каталитических ядов, преимущественно кислорода и углекислого газа, с использованием специального программного обеспечения.

Необходимые данные по сырью представлены в таблице 2.1. Жидкий пропилен поступает на ректификацию в верхнюю секцию колонны при температуре 54 °С и давлении 2,26 МПа, а выходит из куба при температуре 54,76 °С и давлении 2,28 МПа. Ректификационная колонна – насадочная, в качестве насадок применяются кольца Рашига диаметром 35 мм. Температура верха поддерживается пропиленом из водяного конденсатора, низа – пропиленом из парового ребойлера.

Модель ректификационной колонны представлена на рисунке 2.2.

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		73



Материальный поток: Propylene

Таблица | Вложения | Динамика

	Мольные доли	Паровая фаза	Жидкая фаза
Propene	0,9983	0,9971	0,998
Propane	0,0014	0,0013	0,001
Hydrogen	0,0000	0,0000	0,000
Oxygen	0,0001	0,0008	0,000
CO2	0,0002	0,0008	0,000
CO	0,0000	0,0000	0,000
Итого	1,00000		

Правка... | Просмотр свойств... | Базис... | ОК

Рисунок 2.4 – Компонентный состав сырья полимеризации после ректификации

Как видно из рисунков, содержание кислорода и углекислого газа снижено до регламентированных значений.

В соответствии с производственными рекомендациями было принято 8 секций ректификации с высотой слоя насадки 3 м каждая. По расчетам программы основные размеры колонны представлены на рисунке 2.5.

Колонна: C-1 / COL1Пакет мод: Basis-1 / Peng-Robinson

Производительность

Сводка по внутренним устр

Количество ступеней	8
Общая высота [m]	24,00
Общее падение напора [mm]	4458
Общее падение давления [mbar]	196,7
Количество секций	8
Количество диаметров	8
Падение давления в поддоне [k]	<пусто>

Сводка по секция

Секция	Начать	Конец	Диаметр [m]	Высота [m]	Внутре Тип	Тарелка или Тип	Секционный перепад [mbar]	Приближение к зат [%]	Ограничен Ступень
CS-1	1_Main Tower	1_Main Tower	1,364	3,000	Packed	PALL	24,44	80,00	1_Main Tower
CS-2	2_Main Tower	2_Main Tower	1,360	3,000	Packed	PALL	24,42	80,00	2_Main Tower
CS-3	3_Main Tower	3_Main Tower	1,356	3,000	Packed	PALL	24,39	80,00	3_Main Tower
CS-4	4_Main Tower	4_Main Tower	1,352	3,000	Packed	PALL	24,36	80,00	4_Main Tower
CS-5	5_Main Tower	5_Main Tower	1,347	3,000	Packed	PALL	24,33	80,00	5_Main Tower
CS-6	6_Main Tower	6_Main Tower	1,342	3,000	Packed	PALL	24,30	80,00	6_Main Tower
CS-7	7_Main Tower	7_Main Tower	1,337	3,000	Packed	PALL	24,26	80,00	7_Main Tower
CS-8	8_Main Tower	8_Main Tower	1,526	3,000	Packed	PALL	26,18	80,00	8_Main Tower

Удалить | Среда колонны... | Выполнить | Сброс | Сведено

Рисунок 2.5 – Основные размеры ректификационной колонны

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

ВКР.4.14.978.180301.ПЗ

Лист

75

Характеристика конденсатора и ребойлера колонны представлены на рисунке 2.6.

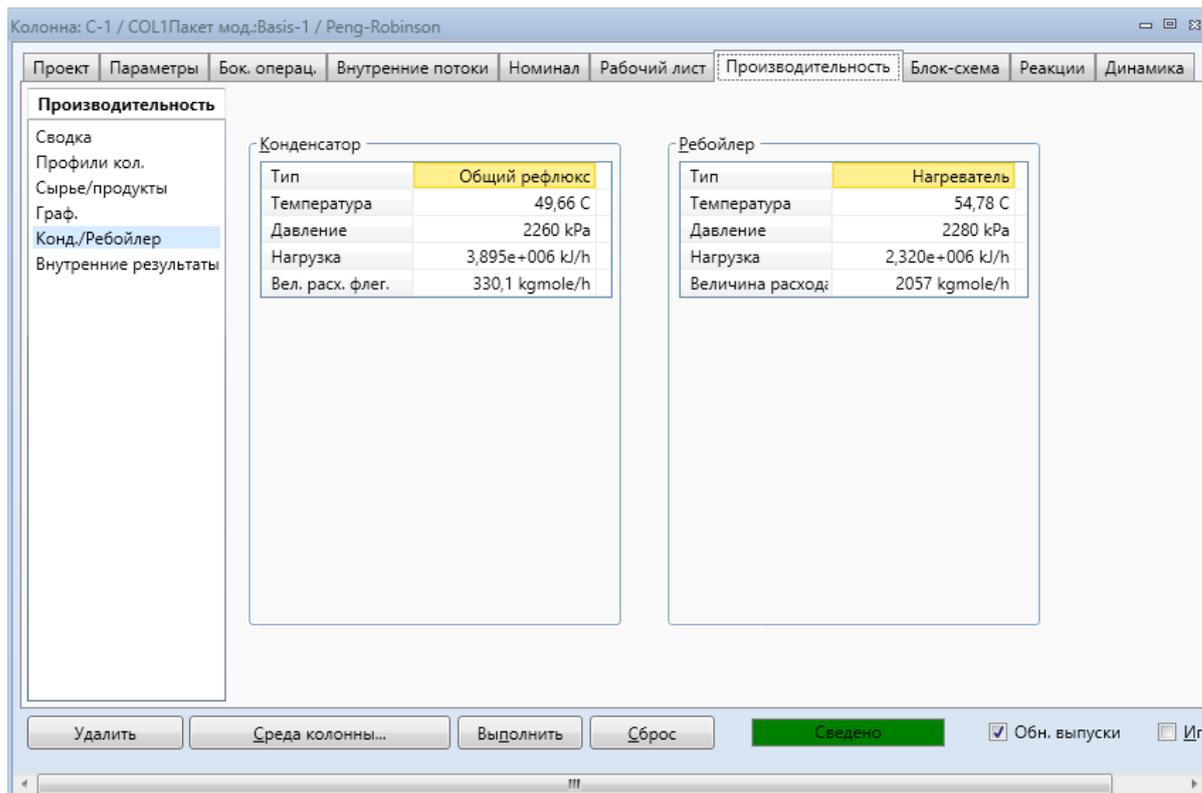


Рисунок 2.6 – Характеристика работы конденсатора и ребойлера

Таким образом, насадочная ректификационная колонна имеет 8 секций колец Рашига высотой по 3 метра каждая, диаметр колонны принимаем стандартный – 1500 мм. Расстояние между секциями составляет 0,55 м. Принятые параметры оборудования обосновывают технологическую реализуемость схемы в оптимальных условиях проведения процесса.

### 3 БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА

Разработанная установка по получению полипропилена производительностью 400 тыс. т/год, в соответствии с Федеральным законом «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» от 21.07.1997 г. № 116-ФЗ и приложениям 1 и 2 к данному закону [34], относится к опасным производственным объектам. На объекте реализуются следующие опасные факторы:

- *Обращение с воспламеняющимися газами.* В технологическом процессе используются пропилен, этилен и водород, максимальная реализация которых может достигать 90 т/ч. Утечка этих газов при нарушении герметичности оборудования или аварии может привести к образованию взрывоопасных смесей, возгоранию или детонации, сопровождающимся значительным материальным ущербом и риском для жизни персонала.

- *Обращение с материалами, склонными к накоплению статического электричества.* Полипропиленовый порошок способен накапливать статический заряд. Это может спровоцировать искрообразование внутри оборудования, преимущественно в реакторе, или на открытых пространствах при аварийных утечках, что влечет за собой риск взрыва или пожара.

- *Обращение с горючими жидкостями.* На установке применяются белое и вазелиновое масло, антистатик, донор-С, сжиженный пропилен, ТЭАЛ. При их утечках возможно воспламенение от источников зажигания, что может привести к распространению огня на значительные площади и загрязнению окружающей среды.

- *Обращение с экологически опасными веществами.* Антистатик и донор-С, используемые в процессе, при попадании в атмосферу, почву или водоемы способны нанести вред экосистемам. Их неконтролируемый выброс может

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>	<i>Диких Э.Л.</i>				<i>Разработка технологии получения полипропилена суспензионным методом производительностью 400 тыс. т/год</i>	<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Охотникова Г.Г.</i>					<i>У</i>	<i>77</i>	<i>94</i>
<i>Н. контр.</i>	<i>Родина Т.А.</i>					<i>АМГУ ИКиИИ</i>		
<i>Зав. каф.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>					<i>1107-об</i>		

вызвать долгосрочное загрязнение и нарушение экологического баланса.

- *Использование оборудования под избыточным давлением более 0,07 МПа.* Отдельные секции установки (очистка сырья, полимеризация, часть секции дегазации) работают под повышенным давлением. Повреждение трубопроводов или аппаратов нарушит герметичность системы, что может привести к выбросу горючих веществ в окружающую среду, а также к механическим травмам персонала.

- *Наличие оборудования с вращающимися и движущимися частями.* Насосы, компрессоры и мешалки создают риск механических повреждений при неправильной эксплуатации или выходе из строя защитных устройств. Удары, захват одежды или тела вращающимися элементами могут привести к серьезным травмам.

- *Работа с электросиловым оборудованием.* Электрооборудование установки при нарушении изоляции или отказе системы заземления становится источником поражения электрическим током, что может вызвать ожоги, остановку дыхания или фибрилляцию желудочков сердца.

- *Использование газообразного азота.* В контуре сушки полимера азот подается в компрессор, расположенный в помещении. При утечке газа снижается концентрация кислорода в воздухе, что создает угрозу удушья для персонала, обслуживающего данную секцию.

- *Работы на высоте.* Обслуживание реакторов полимеризации, колонн и адсорберов требует выполнения работ на значительной высоте. Неправильное использование средств индивидуальной защиты или ошибки при монтаже могут привести к падению работников или инструментов, что может привести к травмам или летальному исходу.

Исходя из имеющихся данных, считаю необходимым обратить внимание на пожаровзрывоопасность на установке, так как данный фактор сочетает в себе высокую вероятность возникновения аварии, масштабные последствия для персонала и оборудования, а также экологический ущерб, что делает его крити-

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		78

чески важным для обеспечения безопасности на производственной площадке.

### 3.1 Пожаровзрывоопасность на объекте

Согласно Федеральному закону «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» от 22.07.2008 г. № 123-ФЗ [35], пожаровзрывоопасность веществ – это способность веществ и материалов к образованию горючей среды, характеризуемая их физико-химическими свойствами и (или) поведением в условиях пожара. В соответствии с ГОСТ 12.1.010 «ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования» [36], способность вещества к образованию взрывоопасной среды характеризуют температура вспышки, концентрационные пределы воспламенения, температура самовоспламенения и другие параметры.

Характеристики веществ, тем или иным образом активизирующих указанный опасный фактор, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристика пожароопасных веществ

Вещество	Общая характеристика	Температура, °С		Концентрационные пределы воспламенения, % по объему	
		самовоспламенения	вспышки	нижний	верхний
Пропилен	Горючий газ или горючий сжиженный газ	455	–	2,4	11,1
Этилен	Горючий газ	435	–	2,3	36,0
Водород	Горючий газ	510	–	4,0	77,0
ТЭАЛ	Горючая жидкость, пирофорное вещество	минус 61	минус 61	1,9	13,1
Донор-С	Горючая жидкость	235	76	6,0	36,0
Антистатик	Горючая жидкость	290	174	–	–

Анализ приведенных данных позволяет сделать вывод о том, что одним из наиболее опасных веществ, обращающихся на установке, с точки зрения пожароопасности является ТЭАЛ – металлоорганическое пирофорное соединение, являющееся жидким нестабильным веществом, которое воспламеняется на воздухе и бурно реагирует с водой со взрывом.

Наибольшую опасность ТЭАЛ имеет на стадии приготовления и дозирования катализаторной системы, так как в связи с человеческим фактором возможны утечки или разливы, которые при контакте с воздухом мгновенно воспламеняются, а при взаимодействии с влагой, даже небольшими следами воды на оборудовании или в среде, происходят бурные экзотермические реакции, сопровождающиеся взрывообразным выделением тепла и горючих газов. Это создает риск возникновения пожара или взрыва в помещении, особенно с учетом крайне низкой температуры самовоспламенения в минус 61 °С и низких концентрационных пределов воспламенения, 1,9 % – 13,1 %, что делает любые отклонения от технологического процесса потенциально катастрофическими.

Другой опасный фактор – циркуляция горючих веществ, преимущественно пропилена, в больших количествах по установке. Пропилен при нормальных условиях – горючий газ, однако на установке он реализуется в сжиженном виде, поэтому при нарушении герметизации он испаряется с образованием газоздушного горючего облака.

Проведем определение категории наружных установок по пожарной опасности для рассматриваемого объекта, в соответствии с методиками, приведенными в [37, 38].

Рассмотрим аварийные сценарии, связанные с разгерметизацией реактора полимеризации и его циркуляционного насоса.

Массовая скорость истечения сжиженного газа определяется по формуле:

$$G_V = \mu \cdot A_{hol} \cdot \left[ \left( \frac{P_c M}{RT_c} \right) \cdot P_c \cdot (0,167 \cdot P_R^5 + 0,534 \cdot P_R^{1,95}) \right]^{0,5}, \quad (3.1)$$

где  $\mu$  – коэффициент истечения; принимаем равным 0,8.

$G_V$  – массовая скорость истечения газообразного пропилена, кг/с;

$A_{hol}$  – площадь теоретического отверстия, м<sup>2</sup>. Принимаем отверстие малого диаметра (12,5 мм), тогда площадь теоретического отверстия равна:

$$A_{hol} = \frac{3,14 \cdot (12,5 \cdot 10^{-3})^2}{4} = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$$

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		80

$P_c = 4,6 \cdot 10^6$  Па – критическое давление сжиженного газа;

$M = 42,08 \cdot 10^{-3}$  кг/моль – молярная масса, кг/моль;

$R = 8,31$  Дж/(К · моль) – универсальная газовая постоянная.

$T_c = 364,55$  К – критическая температура сжиженного газа.

$P_R$  – безразмерное давление сжиженного газа. Определяется по формуле:

$$P_R = \frac{P_V}{P_c}, \quad (3.2)$$

где  $P_V = 3,6 \cdot 10^6$  Па – давление сжиженного газа в резервуаре.

$$P_R = \frac{3,6 \cdot 10^6}{4,6 \cdot 10^6} = 0,7826$$

$$G_V = 0,8 \cdot 1,23 \cdot 10^{-4} \cdot \left[ \frac{4,6 \cdot 10^6 \cdot 42,08 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 364,55} \right] \cdot 4,6 \cdot 10^6 \times \\ \times (0,167 \cdot 0,7826^5 + 0,534 \cdot 0,7826^{1,95})]^{0,5} = 1,04 \text{ кг/с}$$

Тогда массовая скорость истечения жидкой фазы:

$$G_L = G_V \cdot \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_V} \cdot P_R} \cdot \left( 1,22 \cdot T_R^{\frac{3}{2}} \right)^{-1}, \quad (3.3)$$

где  $G_L$  – массовая скорость истечения сжиженного пропилена, кг/с;

$\rho_L = 421,41$  кг/м<sup>3</sup> – плотность жидкой фазы при рабочих условиях реактора, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_V = 92,34$  кг/м<sup>3</sup> – плотность паровой фазы при рабочих условиях реактора, кг/м<sup>3</sup>;

$T_R$  – безразмерная температура сжиженного газа. Находим по формуле:

$$T_R = \frac{T}{T_c}, \quad (3.4)$$

где  $T = 343,15$  К – температура сжиженного газа в реакторе.

$$T_R = \frac{343,15}{364,55} = 0,9413$$

$$G_L = 1,04 \cdot \sqrt{\frac{421,41}{92,34} \cdot 0,7826} \cdot \left( 1,22 \cdot 0,9413^{\frac{3}{2}} \right)^{-1} = 1,76 \text{ кг/с}$$

Принимаем время истечения 3600 с. Тогда масса пропилена, ушедшая в окружающую среду:

$$m_{\Gamma} = G_L \cdot \tau, \quad (3.5)$$

где  $m_{\Gamma}$  – масса пропилена, ушедшего в окружающую среду, кг;

$\tau$  – время истечения, с.

$$m_{\Gamma} = 1,76 \cdot 3600 = 6336 \text{ кг}$$

Проводим расчет размеров зоны загазованности по формулам:

$$R_{\text{НКПР}} = 7,8 \cdot \left( \frac{m_{\Gamma}}{\rho_{\Gamma} \cdot C_{\text{НКПР}}} \right)^{0,33}; \quad (3.6)$$

$$Z_{\text{НКПР}} = 0,26 \cdot \left( \frac{m_{\Gamma}}{\rho_{\Gamma} \cdot C_{\text{НКПР}}} \right)^{0,33}, \quad (3.7)$$

где  $R_{\text{НКПР}}$  – радиус зоны загазованности, м;

$\rho_{\Gamma} = 1,50 \text{ кг/м}^3$  – плотность пропилена при температуре 70 °С и атмосферном давлении, кг/с<sup>3</sup>;

$C_{\text{НКПР}} = 2,40 \%$  – нижний концентрационный предел распространения пламени пропилена;

$Z_{\text{НКПР}}$  – высота зоны загазованности, м.

$$R_{\text{НКПР}} = 7,8 \cdot \left( \frac{6336}{1,50 \cdot 2,40} \right)^{0,33} = 91,86 \text{ м}$$

$$Z_{\text{НКПР}} = 0,26 \cdot \left( \frac{6336}{1,50 \cdot 2,40} \right)^{0,33} = 3,06 \text{ м}$$

Определим параметры волны давления при сгорании газоздушного облака на расстоянии 30 м от его центра. Находим эффективный энергозапас горючей смеси по формуле:

$$E = \begin{cases} M_{\Gamma} \cdot E_{\text{уд}}, & C_{\Gamma} \leq C_{\text{ст}} \\ M_{\Gamma} \cdot E_{\text{уд}} \cdot \frac{C_{\text{ст}}}{C_{\Gamma}}, & C_{\Gamma} > C_{\text{ст}} \end{cases}, \quad (3.8)$$

где  $E$  – эффективный энергозапас горючей смеси, Дж;

$M_{\Gamma}$  – масса пропилена, содержащегося в облаке, с концентрацией между нижним и верхним концентрационным пределом распространения пламени, кг.

Принимаем равной одной десятой от всей массы пропилена в смеси;

$C_{\Gamma}, C_{\text{CT}}$  – концентрация пропилена в смеси и стехиометрическая концентрация пропилена с воздухом соответственно, % по объему. Принимаем их одинаковыми;

$E_{\text{уд}}$  – удельная теплота сгорания горючего вещества, Дж. Определяется по формуле:

$$E_{\text{уд}} = \beta \cdot E_{\text{уд}0}, \quad (3.9)$$

где  $\beta = 1$  – корректировочный параметр для пропилена;

$E_{\text{уд}0} = 44 \cdot 10^6$  Дж – удельная теплота сгорания типичных углеводородов.

$$E_{\text{уд}} = 1 \cdot 44 \cdot 10^6 = 44 \cdot 10^6 \text{ Дж}$$

$$E = 0,1 \cdot 6336 \cdot 44 \cdot 10^6 = 27878,40 \cdot 10^6 \text{ Дж}$$

Определяем режим сгорания. Так как пропилен относится ко 2 классу горючих веществ, а также принимая II класс загроможденности пространства, то в соответствии с [37] ожидается 2 класс режима сгорания, которому соответствует дефлаграция со скоростью фронта пламени от 300 до 500 м/с. Видимая же скорость фронта пламени определяется по формуле:

$$u = 43 \cdot m_{\Gamma}^{1/6}, \quad (3.10)$$

где  $u$  – видимая скорость фронта пламени, м/с.

$$u = 43 \cdot 6336^{1/6} = 184,97 \text{ м/с}$$

Проводим расчет избыточного давления и импульса фазы сжатия. Определяем безразмерное расстояние по формуле:

$$R_x = R \cdot \left( \frac{E}{P_0} \right)^{-1/3}, \quad (3.11)$$

где  $R_x$  – безразмерное расстояние;

$R = 30$  м – расстояние от центра облака;

$P = 101325$  Па – атмосферное давление.

$$R_x = 30 \cdot \left( \frac{27878,40 \cdot 10^6}{101325} \right)^{-1/3} = 0,46$$

Рассчитываем величины безразмерного давления и импульса фазы сжатия по формулам:

$$P_{x1} = \left(\frac{u^2}{C_0^2}\right) \cdot \left(\frac{\sigma - 1}{\sigma}\right) \cdot \left(\frac{0,83}{R_x} - \frac{0,14}{R_x^2}\right); \quad (3.12)$$

$$P_{x2} = \exp [-0,9278 - 1,5415 \cdot \ln(R_x) + 0,1953 \cdot \ln(R_x)^2 - 0,4818 \cdot \ln(R_x)^3]; \quad (3.13)$$

$$I_{x1} = W \cdot (1 - 0,4 \cdot W) \cdot \left(\frac{0,06}{R_x} + \frac{0,01}{R_x^2} - \frac{0,0025}{R_x^3}\right); \quad (3.14)$$

$$I_{x2} = \exp [-3,3228 - 1,3689 \cdot \ln(R_x) - 0,9057 \cdot \ln(R_x)^2 - 0,4818 \cdot \ln(R_x)^3], \quad (3.15)$$

где  $P_{x1}, P_{x2}$  – безразмерное давление;

$C_0 = 340$  м/с – скорость звука в воздухе;

$\sigma$  – степень расширения продуктов сгорания. Принимается равным 7;

$I_{x1}, I_{x2}$  – безразмерный импульс фазы сжатия;

$W$  – коэффициент, определяемый по формуле:

$$W = \frac{u}{C_0} \cdot \left(\frac{\sigma - 1}{\sigma}\right) \quad (3.16)$$

$$W = \frac{184,97}{340} \cdot \left(\frac{7 - 1}{7}\right) = 0,4663$$

$$P_{x1} = \left(\frac{184,97^2}{340^2}\right) \cdot \left(\frac{7 - 1}{7}\right) \cdot \left(\frac{0,83}{0,46} - \frac{0,14}{0,46^2}\right) = 0,2899$$

$$P_{x2} = \exp [-0,9278 - 1,5415 \cdot \ln(0,46) + 0,1953 \cdot \ln(0,46)^2 - 0,4818 \cdot \ln(0,46)^3] = 1,8452$$

$$I_{x1} = 0,4663 \cdot (1 - 0,4 \cdot 0,4663) \cdot \left(\frac{0,06}{0,46} + \frac{0,01}{0,46^2} - \frac{0,0025}{0,46^3}\right) = 0,0577$$

$$I_{x2} = \exp [-3,3228 - 1,3689 \cdot \ln(0,46) - 0,9057 \cdot \ln(0,46)^2 - 0,4818 \cdot \ln(0,46)^3] = 0,0757$$

Принимаем меньшие из двух значений для безразмерного давления и безразмерного импульса фазы сжатия соответственно. Тогда размерные величины избыточного давления и импульса фазы сжатия определяются по формулам:

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
						84
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

$$\Delta P = P_x \cdot P_0; \quad (3.17)$$

$$I^+ = I_x \cdot P_0^{2/3} \cdot \frac{E^{1/3}}{C_0}, \quad (3.18)$$

где  $\Delta P$  – размерное избыточное давление, Па;

$I^+$  – размерный импульс фазы сжатия, Па·с.

$$\Delta P = 0,2899 \cdot 101325 = 29374,12 \text{ Па}$$

$$I^+ = 0,0577 \cdot 101325^{2/3} \cdot \frac{(27878,40 \cdot 10^6)^{1/3}}{340} = 1118,40 \text{ Па} \cdot \text{с}$$

Согласно [37], рассчитанное избыточное давление достаточно, чтобы нанести средние повреждения соседнему оборудованию, расположенному на расстоянии 30 м от реактора.

В соответствии с [38] определим условную вероятность поражения человека избыточным давлением при сгорании газовой смеси. Для этого находим величину пробит-функции по формуле:

$$Pr = 5 - 0,26 \cdot \ln V, \quad (3.19)$$

где  $Pr$  – пробит-функция;

$V$  – коэффициент, определяемый по формуле:

$$V = \left(\frac{17500}{\Delta P}\right)^{8,4} + \left(\frac{290}{I^+}\right)^{9,3} \quad (3.20)$$

$$V = \left(\frac{17500}{29374,12}\right)^{8,4} + \left(\frac{290}{1118,40}\right)^{9,3} = 0,0129$$

$$Pr = 5 - 0,26 \cdot \ln 0,0129 = 6,13$$

Согласно [38], найденной пробит-функции соответствует условная вероятность поражения избыточным давлением при сгорании газовой смеси, равная 87 %.

Определяем величину пожарного риска по формуле:

$$P(a) = \sum Q_{aj}(a) \cdot Q_j, \quad (3.21)$$

где  $P(a)$  – величина потенциального пожарного риска на расстоянии 30 м от центра газовой смеси, год<sup>-1</sup>;

$Q_{aj}(a)$  – условная вероятность поражения человека. Принимаем одинаковой для реактора и насоса;

$Q_j$  – частота разгерметизации оборудования, год<sup>-1</sup>. Согласно [37], для реактора и насоса при диаметре истечения, равном 12,5 мм, равна соответственно:

$$Q_p = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ год}^{-1}$$

$$Q_n = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ год}^{-1}$$

$$P(a) = 0,87 \cdot (1,0 \cdot 10^{-5} + 6,1 \cdot 10^{-4}) = 5,39 \cdot 10^{-4} \text{ год}^{-1}$$

Таким образом, в соответствии с [38], установка относится к категории АН по пожарной опасности, т.е. к установке повышенной взрывопожароопасности, так как в ней присутствуют горючие газы, легковоспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки менее 28 °С, а также так как величина пожарного риска при возможном возгорании горючих веществ, в том числе и пропилена, с образованием волн давления превышает одну миллионную в год на расстоянии 30 м от установки.

### 3.2 Требования безопасности при эксплуатации установки

В соответствии с ГОСТ 12.1.004-91 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования» [39] и ПБ 09-540-03 «Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств» [40], на разработанной технологии должны обеспечиваться следующие требования безопасности при эксплуатации:

- Предупреждение образования горючей среды в области рабочей зоны с использованием газоанализаторов, срабатывающих при концентрациях горючего вещества от 10 % от нижнего концентрационного предела воспламенения при нормальных условиях работы и от 5 % – при ведении ремонтных работ с использованием открытого пламени;

- Исключение источников зажигания через применение оборудования, соответствующего пожароопасным зонам, и поддержание температуры поверхно-

стей ниже 80 % от температуры самовоспламенения;

- Обеспечение противопожарной защиты посредством автоматических систем сигнализации, пожаротушения и своевременного оповещения персонала;
- Организация безопасной эвакуации с учетом времени завершения эвакуации до наступления предельно допустимых значений опасных факторов пожара;
- Применение средств коллективной и индивидуальной защиты для обеспечения безопасности персонала в течение всего времени действия опасных факторов.

Работа с ТЭАЛ учитывает его пирофорные и реакционные свойства в среде атмосферного воздуха. Все емкости, резервуары и трубопроводы в системе обращения с ТЭАЛ должны поддерживаться под постоянным давлением азота, что полностью исключает попадание воздуха в оборудование при нормальной эксплуатации. Оборудование для приема и дозирования ТЭАЛ должно быть размещено в специальном железобетонном боксе, что обеспечивает изоляцию горючей среды согласно нормативным требованиям. Локализация возможных проливов ТЭАЛ должна обеспечиваться установкой контейнеров в специальные поддоны с уклоном в сторону гравийной траншеи. Гравийная засыпка затрудняет доступ кислорода, необходимого для горения, а направленный уклон обеспечивает отвод пролива в приямок для безопасного сжигания. В случае возгорания ТЭАЛ в качестве первичных средств пожаротушения должны быть предусмотрены порошковые огнетушители и ящики с песком, снабженные лопатами.

Для обеспечения безопасности реакторного оборудования должна быть предусмотрена многоуровневая система защиты и автоматического управления. При возникновении аварийных ситуаций, таких как большая утечка пропилена или отказ циркуляционного насоса, реакторы автоматически отключаются и изолируются от остальной установки, что реализует принцип устройства аварийного отключения и переключения установок, регламентированный стандар-

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		87

том [40].

Система экстренного отключения предусматривает инъекцию смеси оксида углерода, разбавленной азотом, в нижнюю часть циркуляционных реакторов для быстрой остановки реакции. Активация может осуществляться как автоматически через систему блокировок, так и вручную из помещения управления. В случае неэффективности экстренного отключения предусмотрен сброс содержимого реакторов в емкость сброса высокого давления, где реакция прекращается вследствие изменения термобарических условий.

Дополнительная защита реализована через предохранительные клапаны, установленные на верхних коленах петлевых реакторов и соединенные с системой сброса высокого давления. Такая конфигурация обеспечивает применение устройств защиты производственного оборудования от аварий и установку отсекающих устройств, что соответствует требованиям по предотвращению образования горючей среды [39].

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		<i>88</i>

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения бакалаврской работы проведен анализ научно-технической и патентной литературы, посвящённой промышленным методам производства полипропилена. Рассмотрены основные технологические схемы получения полипропилена, их преимущества и ограничения. Представлены и обоснованы преимущества суспензионного метода получения полипропилена в среде мономера как наиболее подходящего для достижения проектных целей – производства 400 тыс. т/год полипропилена с возможностью гибкого регулирования свойств конечного продукта.

Предложена технологическая схема установки полимеризации пропилена, включающая два последовательных петлевых реактора, обеспечивающих получение как гомополимера, так и статистического сополимера. В рамках проведенных расчетов определены массовые расходы сырья и продуктов реакции, проведены тепловые расчёты узла полимеризации, рассчитаны габаритные размеры реакторов полимеризации. Также в специальном программном обеспечении смоделирована ректификационная очистка пропилена. Указанные расчет и моделирование обосновывают технологическую реализуемость схемы в оптимальных условиях проведения процесса.

Изучены ключевые производственные риски, связанные с обращением горючих и пирофорных веществ. Расчетным методом определен класс пожаро-взрывоопасности установки. Предложены меры предотвращения аварийных ситуаций, включая использование инертной среды азота, герметизацию систем, автоматическое отключение и дренаж, применение защитных сооружений при работе с опасными реагентами, а также соблюдение требований пожарной и промышленной безопасности.

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>		
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>			
<i>Разраб.</i>	<i>Диких Э.Л.</i>				<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Охотникова Г.Г.</i>				<i>У</i>	<i>89</i>	<i>94</i>
<i>Н. контр.</i>	<i>Родина Т.А.</i>				<i>АМГУ ИКиИИ 1107-од</i>		
<i>Зав. каф.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>						
					<i>Разработка технологии получения полипропилена суспензионным методом производительностью 400 тыс. т/год</i>		

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Горячкина, К. В. Полипропилен, как современный полимерный материал / К. В. Горячкина // Приоритетные научные направления : от теории к практике. – 2016. – № 33. – С. 169-172.

2 ГОСТ 26996-86. Полипропилен и сополимеры пропилена. Технические условия. – введ. 1988-01-01. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2002. – 34 с.

3 Абдукаримова, С. А. Особенности модификации полипропилена / С. А. Абдукаримова, Н. Х. Бозорова, Э. Р. Тураев // Universum : технические науки. – 2022. – № 1. – С. 80-84.

4 Белокурова, А. П. Химия и технология получения полиолефинов : учебное пособие / А. П. Белокурова, Т. А. Агеева ; под ред. О. И. Койфмана. – Иваново, 2011. – 126 с.

5 Малькова, А. Е. Виды полипропилена и их эксплуатационные свойства / А. Е. Малькова, Е. С. Михайличенко // Вестник Науки. – 2022. – Т. 4. – № 5. – С. 210-212.

6 Волкова, А. В. Рынок крупнотоннажных полимеров [Электронный ресурс] / А. В. Волкова. – М. : ВШЭ, 2020. – 74 с. – Режим доступа : <https://surl.li/sbcpiiv/>. – 10.02.2025.

7 Сименцова, И. И. Пластиковые материалы из полиэтилена и полипропилена как дополнительный источник нефтепродуктов / И. И. Сименцова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2020. – № 12. – С. 29-42.

8 Ярославов, А. А. Одноразовая полимерная упаковка : проблема без решения? / А. А. Ярославов, М. С. Аржаков, А. Р. Хохлов // Вестник РАН. – Т. 92. – № 10. – С. 961-970.

9 Слямов, Е. Ж. Технология полимеризации полипропилена / Е. Ж.

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>	<i>Диких Э.Л.</i>				<i>Разработка технологии получения полипропилена суспензионным методом производительностью 400 тыс. т/год</i>	<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Охотникова Г.Г.</i>					<i>У</i>	<i>90</i>	<i>94</i>
<i>Н. контр.</i>	<i>Родина Т.А.</i>					<i>АМГУ ИКуИИ</i>		
<i>Зав. каф.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>					<i>1107-од</i>		

Слямов, С. Р. Масакбаева // The scientific heritage. – 2021. - № 67. – С. 8-12.

10 Глебов, Л. С. Нефтехимия. Технология и экономика производства / Л. С. Глебов, С. Л. Глебов. – М. : Недра, 2018. – 587 с. : ил.

11 Влияние условий полимеризации на процесс синтеза полипропилена в среде жидкого мономера / А. З. Батыршин [и др.] // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 2. – С. 159-165.

12 Зависимость кинетических параметров процесса полимеризации пропилена на титан-магниевом катализаторе от температуры / Г. В. Мануйко [и др.] // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24. – № 12. – С. 48-55.

13 ИТС 32-2022. Производство полимеров, в том числе биоразлагаемых. – М. : Бюро НДТ, 2022. – 401 с.

14 ГОСТ 25043-2013. Пропилен. Технические условия. – Взамен ГОСТ 25043-87 ; введ. 2015-01-01. – М. : Стандартинформ, 2019. – 9 с

15 Сергеев, И. М. История и современное состояние индустрии производства полипропилена в России / И. М. Сергеев // НефтеГазоХимия. – 2022. - № 3. С. 34-39.

16 Soares, João B. P. Polyolefin Reaction Engineering / João B. P. Soares, Timothy F. L. McKenna. – Weinheim : Wiley-VCH, 2012. – 328 p.

17 Dennis B. Malpass Introduction to Industrial Polypropylene: Properties, Catalysts Processes / B. Malpass Dennis, I. Band Elliot. – Beverly : Scrivener Publishing LLC, 2012. – 346 p.

18 Промышленные испытания новой модификации титан-магниевого катализатора полимеризации пропилена / А. Р. Ионов [и др.]. // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 110-115.

19 Ti-Mg-катализаторы полимеризации пропилена : эффект доноров / Г. Д. Букатов [и др.] // Катализ в промышленности. – 2011. – № 1. – С. 14-19.

20 Эксперты IPG поделились мнением о мифах вокруг бесфталатного полипропилена [Электронный ресурс] // Plastinfo.ru : офиц. сайт. – 20.09.2024. – Режим доступа : [plastinfo.ru/information/news/54009\\_20.09.2024](http://plastinfo.ru/information/news/54009_20.09.2024). – 26.04.2025.

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		91

21 Abdulrahman Albeladi. Studies on propylene gas phase polymerization modifiers. Chemical Engineering / Albeladi Abdulrahman. – Lyon I : Claude Bernard University, 2022. – 170 p.

22 Optimized Ziegler-Natta Catalysts for Bulk PP Processes [Электронный ресурс] // LyondellBasell : офиц. сайт. – Режим доступа : <https://www.lyondellbasell.com/globalassets/products-technology/technology/bulk-pp-processes.pdf>. – 26.04.2025.

23 Моделирование кинетики жидкофазной полимеризации пропилена на титан-магниевоом катализаторе / Р. Ю. Петрушина [и др.] // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27. – № 9. – С. 60-64.

24 Носков, А. С. Научно-технический уровень исследований и перспективы импортозамещения в области промышленных катализаторов / А. С. Носков // Вестник РАН. – Т. 92. – № 10. – С. 940-949.

25 СИБУР определил сроки строительства катализаторной фабрики в Казани [Электронный ресурс] // СИБУР : офиц. сайт. – 21.02.2025. – Режим доступа : <https://www.sibur.com/ru/press-center/news-and-press/sibur-opredelil-srokistroitelstva-katalizatornoy-fabriki-v-kazani>. – 26.04.2025.

26 Полиолефины : монография / Н. Е. Кашапова [и др.] ; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2021. – 92 с.

27 Future of technology of polymerization production (Polypropylene) / Sonja K. [et al.] // Contemporary materials. – 2019. – September. – P. 231-241.

28 Пат. 2535483 Российская Федерация, МПК В01J 8/00, С08F 10/06, С08F 2/18, С08F 2/01. Установка полимеризации пропилена и сополимеризации пропилена с этиленом и способ получения полипропилена и сополимеров пропилен с этиленом / А. Р. Ионов [и др.]. – № 2012102725/04 ; Заявл. 26.01.2012 ; Оpubл. 10.12.2014, Бюл. № 34.

29 Пат. 2805209 Российская Федерация, МПК С08F 2/01, С08F 2/02, С08F 10/06, В01J 19/24. Полимеризация пропилен / Б. М. Гарнер, Э. О. Паркер. – № 2022114655 ; Заявл. 09.12.2020 ; Оpubл. 12.10.2023, Бюл. № 29.

					ВКР.4.14.978.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		92

30 Справочник химика / ред. коллегия : чл.-кор АН СССР Б.П. Никольский [и др.]. – М. : Химия, 1966. – Т. 1. – 1071 с.

31 Основные процессы и аппараты химической технологии : пособие по проектированию / Г. С. Борисов [и др.]. ; Под ред. Ю. И. Дытнерского. – М. : Химия, 1991. – 496 с.

32 АТК 24.218.06-90. Штуцера для сосудов и аппаратов стальных сварных. Типы, основные параметры, размеры и общие технические требования [Электронный ресурс]. – введ. 1995-12-01. – Режим доступа : <https://soiuzdsk.ru/upl/gost/АТК-24.218.06-90.pdf> – 04.05.2025.

33 Термодинамические и транспортные свойства этилена и пропилена. – М. : Стандарт, 1971. – 183 с.

34 Федеральный закон от 21 июля 1997 г. № 116-ФЗ (в ред. ФЗ от 11.06.2021 № 208-ФЗ) «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» // Собр. законодательства Российской Федерации. – 1997. № 30. ст. 3588 ; 2021. № 24 (1 ч.). ст. 4188.

35 Федеральный закон от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ (в ред. ФЗ от 30.04.2021) «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» // Собр. законодательства Российской Федерации. – 2008. № 30. ст. 3577; 2021. № 27 (1 ч.). ст. 4769.

36 ГОСТ 12.1.010-76. Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования. – введ. 1978-01-01. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 6 с.

37 Приказ МЧС России от 26 июня 2024 г. № 533 «Об утверждении методики определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах» [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/409515151/> – 04.05.2025.

38 СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности. – введ. 2009-03-25. – М. : МЧС России, 2009. – 28 с.

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		93

39 ГОСТ 12.1.004-91. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования. – Взамен 12.1.004-85 ; введ. 1992-07-01. – М. : Стандартиформ, 2006. – 67 с.

40 ПБ 09-540-03. Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств. – введ. 2003-05-05. – М. : НПО ОБТ, 2004. – 104 с.

					<i>ВКР.4.14.978.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
						94
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		

