

СУЮНОВ РАМИЛЬ РАВИЛЬЕВИЧ

**ИСТОРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОРГАНИЗАЦИИ И РАЗВИТИЯ
КРУПНОТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА
СИНТЕТИЧЕСКОГО ГЛИЦЕРИНА
(на примере Стерлитамакского промышленного узла)**

**(Специальности: 02.00.13 – Нефтехимия,
07.00.10 – История науки и техники)**

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа 2001

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте малотоннажных химических продуктов и реактивов (НИИ Реактив) Минобразования РФ

Научные руководители: д.т.н., профессор А. И. Габитов
к.т.н., с.н.с Е. А. Удалова

Официальные оппоненты: д.т.н., профессор С. С. Злотский
к.т.н. Н. С. Теплов

Ведущее предприятие: Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста (НИТИГ), г. Уфа

Защита диссертации состоится 21 декабря 2001г. в 15³⁰ час на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 в Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан 21 ноября 2001г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
профессор

А. М. Сыркин

Актуальность темы.

В последние годы наблюдается тенденция к расширению использования глицерина и его производных в медицине и во многих приоритетных отраслях науки и техники.

По-видимому, этим следует объяснить повышенный интерес ряда известных научных школ и промышленных предприятий к проблеме разработки новых высокотехнологичных и экономичных методов синтеза и расширения масштабов потребления глицерина.

Увеличение спроса на глицерин на мировом рынке вызывает необходимость строительства новых цехов по производству этого продукта и реконструкции и модернизации установок действующих производств в направлении повышения их производительности.

Производство синтетического глицерина из пропилена хлорным методом на Стерлитамакском химическом заводе осуществлено по современной технологии и ныне имеет самые лучшие технико-экономические показатели среди известных технологических приемов. Поэтому Стерлитамакская технология производства глицерина в ряде случаев может выступить эталоном сравнения при разработке новых методов получения глицерина.

В этой связи исследование исторических аспектов строительства, этапов модернизации и реконструкции, путей достижения высоких технико-экономических показателей производства синтетического глицерина из нефтехимического сырья на Стерлитамакском химическом заводе (ныне ЗАО «Каустик») является актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с научно-технической программой Минобразования РФ «Научные исследования Высшей школы в области химии и химических продуктов» (в соответствии с Приказом Минобразования РФ от 08.02.2000 г., № 391) и тематическим планом НИР НИИРеактив на 1999-2001гг.

Цель работы:

- изучение предпосылок возникновения, а также этапов становления и развития производства синтетического глицерина на примере ЗАО «Каустик»;
- анализ особенностей строительства производства глицерина и этапы творческого решения проблем вывода цеха на проектную мощность;
- анализ состояния производства глицерина и этапов реконструкции и модернизации технологических цехов производства глицерина;
- анализ путей достижения высоких технико-экономических показателей производства глицерина на ЗАО «Каустик»;
- освещение роли руководителей, передовиков производства, изобретателей и рационализаторов в деле становления и развития производства синтетического глицерина.

Научная новизна.

Впервые изучены и систематизированы данные по областям потребления и применения синтетического глицерина в мировой практике.

Впервые собраны и обобщены материалы по истории строительства и эксплуатации крупнотоннажного производства синтетического глицерина на примере ЗАО «Каустик».

Впервые проанализирована совместная деятельность проектных, строительных, строительного-монтажных организаций, учреждений и коллектива завода, направленная на своевременный ввод в эксплуатацию и достижение высоких показателей крупнотоннажного производства синтетического глицерина на примере ЗАО «Каустик».

Практическая значимость.

Материалы диссертационного исследования используются при чтении лекций студентам специальности «Химическая технология органических веществ» Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Анализ технико-технологических особенностей производства синтетического глицерина и его производных используется на ЗАО «Каустик» при подготовке специалистов для цехов производства этих продуктов, а также при реконструкции и модернизации действующих установок.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены на XIV Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (6-9 июня 2001 г., г. Уфа); I Всероссийской научно-практической конференции «История науки и техники-2000» (22-24 ноября 2000 г., г. Уфа); Международной научной конференции «Молодежь и химия» (1999г., Красноярск); Международном Симпозиуме «TECHNOMAT'98», (10-12 сентября 1998г., Болгария).

Публикации.

По теме диссертации опубликована 1 монография, 3 статьи, 3 тезиса докладов.

Объем и структура работы.

Диссертация изложена на 118 стр. машинописного текста, включая 12 табл., 14 рис. и состоит из введения, 3-х глав, выводов и списка литературы.

Первая глава включает анализ мирового производства и потребления глицерина. **Вторая глава** посвящена исследованию исторических аспектов строительства, становления и развития производства синтетического глицерина из нефтехимического сырья на ЗАО «Каустик». В **третьей главе** приведен анализ технико-технологических особенностей производства синтетического глицерина и его производных на ЗАО «Каустик».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА I. Способы получения и области применения глицерина

В настоящее время наблюдается тенденция возрастания роли глицерина и его полигетерофункциональных производных в органическом синтезе и расширения областей их практического применения. Рассматриваемый многоатомный спирт используется в более чем 2000 направлениях народного хозяйства, медицины, науки, техники и т.д.

В мире наблюдается заметный рост потребности в глицерине. Гигроскопичность глицерина (он может поглотить из воздуха до 40% влаги от своей массы) позволяет использовать его в технике осушки газов.

Глицерин является растворителем веществ неорганического происхождения: едкого калия или натрия, хлорида натрия, сульфата и гидроксида кальция, солей ряда тяжелых металлов.

Водные растворы глицерина при охлаждении замерзают при температуре ниже нуля. Раствор, состоящий из 66,7% глицерина, замерзает при температуре $(-46,5)^{\circ}\text{C}$, что используется для приготовления антифризов.

Глицерин является одним из главных продуктов метаболизма липидов в живом организме и принимает непосредственное участие в протекании важнейших биохимических процессов. Установлено, что производное глицерина – эпихлоргидрин используется клетками микроорганизмов в качестве ростового субстрата. Найдены различные штаммы, осуществляющие конверсию эпихлоргидрина с большей скоростью, чем протекание его гидролиза под действием химических реагентов.

Большое значение имеет глицерин и его производные для создания эффективных лекарственных препаратов и других биологически активных соединений. Глицерин используется в качестве необходимого компонента при изготовлении противомикробных мазей, гелей, кремов, аэрозолей для предотвращения интоксикаций, вызываемых укусами насекомых или ядовитыми растениями, лечения аллергических дерматитов, трихофитии и т.д., а также антисептических составов, не раздражающих кожу и обладающих высокой бактерицидной активностью. Выявленная росторегулирующая активность производных глицерина определяет их перспективу использования в сельском хозяйстве.

Следует отметить, что во всем мире спрос на глицерин находится на высоком уровне. Однако особенность потребления глицерина подразумевает использование в основном продукта, получаемого из жиров и масел. При этом глицерин получают совместно с жирными кислотами и спиртами, потребление которых растет менее динамично, чем потребление глицерина. Этот фактор и обуславливает ограниченное предложение натурального глицерина при повышенном спросе на него.

В настоящее время глицерин в США получают в основном из натурального сырья как сопутствующий продукт при получении жирных кислот и спиртов, единственный производитель синтетического глицерина – «Do & Chemical Co».

Мощности по глицерину среди фирм США в 1995 г. распределялись следующим образом (табл. 1).

Фирмы-производители глицерина

Фирма	Мощность, тыс.т/год
Colgate (Индиана)	9,1
Dial	15,9
Dow (Техас)	63,6
Henkel (Огайо, Калифорния)	29,6
Lonza (Огайо)	4,6
Marietta (Миссури)	1,1
Procter & Gamber (Огайо)	68,2
Unileven (Чикаго)	27,03
Witco (Теннесси, Нью-Джерси)	18,2
ИТОГО	237,33

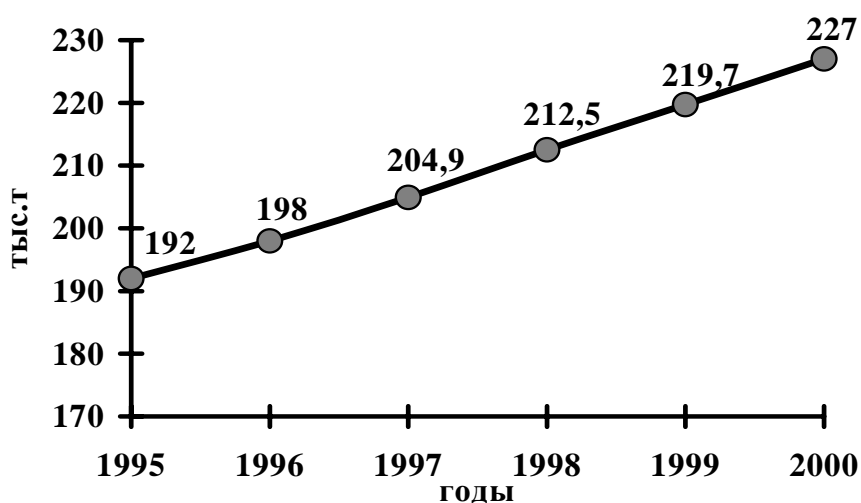
По данным 1995 г. (табл. 2), основное количество вырабатываемого в США глицерина используется для производства лекарств, парфюмерии, косметических средств, пищевых продуктов.

Таблица 2

Области использования глицерина в США в 1995 г.

Области применения глицерина	%
Лекарства, парфюмерия, косметика	43
Пищевые продукты, напитки	17
Табачная промышленность	14
Производство полиуретанов	10
Антифризы, эмульгаторы, смазки и др.	8
Алкидные смолы	6
Взрывчатые вещества	1
Целлофан	1

Динамика потребности США в глицерине выглядит следующим образом (рис. 1).

**Рис. 1. Потребность в глицерине в 1995-2000 гг. в США**

Большую перспективу имеют ненасыщенные эфиры глицерина в качестве мономеров для создания новых полимерных материалов.

Для изготовления линз, призм и основ оптических дисков используют композиции с повышенной термостойкостью, в состав которых в качестве ингредиента входят насыщенные или ненасыщенные эфиры глицерина.

Неполные эфиры олигоглицеринов и жирных кислот нашли применение в качестве диспергаторов пигментов в производстве лакокрасочных материалов. В Индии, например, планируется получение ряда технически важных продуктов (ПАВ, присадки к смазкам, пластификаторы и стабилизаторы к полимерным материалам и др.) с использованием продуктов переработки жиров и масел, в том числе глицерина.

Следует отметить, что синтетические возможности глицерина и его производных практически неисчерпаемы, и их использование приведет к получению веществ с практически ценным комплексом свойств.

До разработки синтетических методов получения этот триол получали омылением жиров и масел. И в настоящее время во многих развитых странах мира (США, Япония и др.) основную долю производимого глицерина составляет продукт, получаемый из природного сырья, несмотря на то, что на выработку 1 т глицерина расходуется 10-12 т жира. Производство глицерина из натурального сырья основано на совместном получении его с жирными кислотами или продуктами восстановления последних – спиртами. Однако потребление их растет менее динамично, чем потребление глицерина.

Для удовлетворения растущей потребности были начаты интенсивные поиски путей получения синтетического глицерина. Первые попытки получения глицерина с использованием гидролиза 1,2,3-трихлорпропана не давали желаемого результата, так как получение самого исходного продукта было связано с определенными трудностями из-за невысокой избирательности процесса. Гидролиз *симм.*-1,2,3-трихлорпропана приводил к образованию в качестве основного продукта 2,3-дихлорпропена.

В 1938 г. американский исследователь Э. Вильямс предложил оригинальный способ получения хлористого аллила, основанный на высокотемпературном заместительном хлорировании пропилена с сохранением двойной связи. Первая промышленная установка по синтезу глицерина с использованием реакции Вильямса была пущена в США в 1948 г.

Процесс состоял в первоначальном получении аллилхлорида из пропилена, перевода его путем гипохлорирования в дихлоргидрин глицерина и дегидрохлорирования последнего с образованием эпихлоргидрина. Гидролиз последнего приводил к получению глицерина. Этот метод получения синтетического глицерина, так называемый «хлорный», получил затем большое распространение и в других странах, в том числе в бывшем СССР.

Несмотря на то, что в настоящее время разработан ряд методов получения глицерина без использования хлора, данный способ синтеза остается доминирующим. Это объясняется масштабами использования промежуточного продукта этого процесса – эпихлоргидрина в органическом синтезе и в получении новых лекарственных средств, а также в производстве эпоксидных смол.

ГЛАВА II. Исторические аспекты строительства, становления и развития крупнотоннажного производства синтетического глицерина из нефтехимического сырья на примере ЗАО «Каустик»

1. Первые шаги по организации крупных химических производств на территории Республики Башкортостан.

Уральский регион с далеких времен был известен как богатейший источник природных ресурсов. Однако серьезное внимание правительственных органов с точки зрения размещения на Урале предприятий большой и малой химии было обращено только в конце 1920-х гг. ЦК ВКП(б) 29 августа 1929 г. принял постановление «О деятельности Северного химического треста». Хотя, на первый взгляд, этот документ в своем названии касается судьбы лишь одного предприятия, но на самом деле это постановление явилось развернутой программой в области химизации народного хозяйства в период социалистического строительства. В планах развития народного хозяйства СССР на первую пятилетку (1929-1934 гг.) на развитие химических производств в Уральском регионе было предусмотрено направить 22,1% всех капитальных вложений (табл. 3).

Таблица 3

Планируемый в первой пятилетке объем капитальных вложений в развитие химических производств в СССР

Регион	Капитальные вложения, млн. руб (в ценах 1930-х гг.)	Удельный вес
Украинский	350	33,7
Центральный	240	23,1
Уральский	230	22,1
Северо-Западный	80	7,7
Сибирский	70	6,7
Среднеазиатский	70	6,7

После Великой Отечественной войны среди приоритетных направлений развития народного хозяйства предпочтение отдавалось ускоренным темпам создания новых мощностей химической промышленности. Такая постановка задачи и ее решение было обоснованным и оправдывалось тем, что без успешного развития этой важнейшей отрасли нельзя было представлять дальнейший прогресс и вывод на качественно новый уровень всех других отраслей промышленности, науки и техники.

Особая роль в развитии химической промышленности страны принадлежит Майскому (1958 г.) Пленуму ЦК КПСС, принявшему программу создания и развития большой химии в Башкирской АССР, в частности, в г. Стерлитамаке, втором после г. Уфы, индустриальном и культурном центре Республики Башкортостан.

Для создания и успешного развития мощных химических производств в г. Стерлитамаке были к этому времени определенные предпосылки. Это относится также к истории становления и развития такого гиганта химической индустрии,

как Стерлитамакский химический завод, ныне именуемый ЗАО «Каустик».

История создания этого крупного предприятия переплетается с социально-экономическими и культурными преобразованиями, которые произошли в этом одном из богатейших сырьевых и промышленных регионов страны.

В настоящее время Стерлитамакский промышленный район является высоко развитым индустриальным центром, где сосредоточены крупнейшие предприятия химии и нефтехимии, машиностроения, бытовой химии, станкостроения, строительных материалов и др.

2. Исторические аспекты организации Стерлитамакского химического завода

Строительство этого важнейшего химического комплекса началось в марте 1956 г. и завершилось в августе 1964 г., когда Государственная комиссия под председательством М. В. Хрулева подписала акт о приеме в эксплуатацию цеха по производству каустической соды и хлора на оборудовании фирмы «Кребс» (Франция).

В день пуска в строй действующих вошли также производства хлористого этилена, дихлорэтана, хлористого водорода. В эксплуатацию также были приняты азотно-кислородная станция, биологические очистные сооружения (БОС), комплекс вспомогательных цехов, складов, инженерных сетей и сооружений.

После успешного пуска завода один за другим вступают в строй новые цехи и производства. Большинство из выпускаемых продуктов были впервые освоены в масштабе Советского Союза. К ним относятся: чешуируванный каустик, стиромаль, винилхлорид, полученный методом каталитического дегидрохлорирования дихлорэтана, поливинилхлорид, двухосновная соль гипохлорита кальция, металлхлорид, ацетилен и этилен, получаемые методом пиролиза легких газовых фракций.

3. Исторические аспекты организации в составе Стерлитамакского химического завода производства синтетического глицерина

После успешного пуска в эксплуатацию в составе комплексного проектного задания Стерлитамакского химзавода было запроектировано производство синтетического глицерина на отечественном оборудовании мощностью 10000 т/год. В связи с растущей потребностью народного хозяйства в синтетическом глицерине и отсутствием комплексно отработанного отечественного процесса для промышленного внедрения в текущем пятилетии, было принято решение закупить по импорту процесс и оборудование для производства синтетического глицерина на мощность 20 000 т/год.

В связи с этим возникла необходимость в изменении первоначального проекта, и было разработано проектное задание реконструкции производства синтетического глицерина, а также переработки отходов его производства в тетрапер (четырёххлористый углерод + перхлорэтилен).

Производство синтетического глицерина мощностью 20 тыс. т в год в составе Стерлитамакского химзавода планировалось осуществлять на базе оборудования, закупленного у фирмы «Конструксьон Металлик де Прованс» (Фран-

ция) по технологическому процессу, разработанному фирмой «Сольвей» (Бельгия).

Следует отметить, что фирма «Сольвей» была основана в конце XVIII в. талантливым инженером, разработчиком и создателем производства кальцинированной соды без применения железа. Созданные им «Сольвеевские» тарелки послужили прообразом современных ректификационных колонн во всем мире.

В соответствии с контрактом поставка включала комплексные установки по производству синтетического глицерина, эпихлоргидрина, трихлорпропана, хлористого водорода, нематоцидной смеси, четыреххлористого углерода, перхлорэтилена и аллилового спирта.

Строительство комплекса производства глицерина предполагалось завершить и ввести в эксплуатацию в 1970 г. Однако по объективным причинам сроки были перенесены на июль 1972 г. Производство глицерина было рассчитано на возможность выпуска товарной продукции в двух вариантах:

- получение только глицерина в количестве 20000 т/год;
- получение эпихлоргидрина в количестве 24000 т/год;
- получение обоих продуктов одновременно.

Выбор варианта работы производства определялся в зависимости от конъюнктуры потребности в том или в другом продукте.

Производство глицерина планировалось разместить в центральной части стройплощадки Стерлитамакского химзавода, на месте ранее проектируемого производства глицерина по отечественному методу.

4. К проблеме выбора технологии промышленного производства глицерина на Стерлитамакском химическом заводе

К моменту начала проектирования в промышленных масштабах получали глицерин с применением хлора и без него.

Хлорный метод производства глицерина заключался в хлорировании пропилена до хлористого аллила, гипохлорировании последнего до дихлоргидринов, омыляемых затем в эпихлоргидрин, который в свою очередь омылялся до глицерина.

В этом процессе, как и во всех процессах замещенного хлорирования, выделяется значительное количество хлористого водорода из-за низкой селективности основных реакций, и образуются значительные количества кубовых остатков и побочных продуктов, требующих специальной переработки или уничтожения.

Существенным недостатком хлорного синтеза глицерина является также наличие стоков, загрязненных хлоридами кальция и натрия, а также необходимость применения коррозионно-устойчивой аппаратуры из дорогостоящих металлов и сплавов вследствие агрессивности реакционных сред некоторых стадий.

Основным достоинством хлорного метода является возможность одновременного получения эпихлоргидрина, требующегося в достаточно больших количествах в производстве эпоксидных смол.

К бесхлорным методам получения глицерина относятся окислительный метод через акролеин и способ, основанный на изомеризации хлорной окиси про-

пилена. В мировой практике того времени прямая окись пропилена не выпускалась, и производство глицерина было ориентировано на хлорную окись пропилена (полухлорный метод).

Несомненный интерес представлял также каталитический метод получения глицерина из непищевого растительного сырья.

Основные технико-экономические показатели различных методов промышленного производства глицерина, учтенные при составлении проектного задания, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Сравнительная характеристика методов производства глицерина

Наименование	Хлорный метод (с переработкой кубовых остатков)	Полухлорный метод	Бесхлорный метод		Из непищевого сырья
			Через окись пропилена	Через акролеин	
Основное сырье:					
1. Хлоргаз, т	1,17	1,64	-	-	-
2. Хлор испаренный, т	3,11	1,62	-	-	-
3. Пропилен, т	0,96	1,13	3,23	1,74	-
4. Пергидроль, т	-	1,6	1,6	1,69	-
5. Сахар гексозный, т	-	-	-	-	1,32
Материальный индекс, т/т	7,8	5,1	4,7	3,0	5,325
Расход топлива, т/т	11,7	8,5	16,8	10,56	4,5
Сопряженные кап. вложения, руб/т	2233,5	1372,4	3720,8	1396,8	968,3
Себестоимость 1 т глицерина с учетом списания отходов, руб.	430,4	345,0	403,2	276,0	318,0
Приведенные затраты, руб.	765,4	551,0	962,2	485,5	463,2

5. Становление производства синтетического глицерина на Стерлита-макском химическом заводе.

5.1. Общие проблемы строительства.

В 1970 г. началось интенсивное строительство этого важного объекта. Это был сложный, многоступенчатый комплекс, потребляющий большое количество хлора, что было экономически очень выгодным заводу, т. к. большие количества хлора выделялись в качестве побочного продукта в производстве каустической соды, что избавляло от транспортировки его по железнодорожной дороге, связанной с определенной опасностью для людей и окружающей среды.

Важность строительства этого комплекса заключалась в том, что с вводом в действие этого производства в стране решалась задача обеспечения различных отраслей народного хозяйства синтетическим глицерином.

В сентябре 1968 г. группа специалистов была командирована во Францию для приемки предварительного проекта производства глицерина. В Париже для рассмотрения французскими специалистами были представлены замечания за-

водских специалистов по предварительному проекту.

К осени 1969 г. в соответствии с согласованными сроками договора на завод поступила от фирмы техническая документация окончательного проекта, и группа советских специалистов–проектировщиков принимала участие в его приемке в Париже. Здесь же находилась другая группа специалистов, занимающихся приемом оборудования, работа которых шла очень интенсивно, и отгрузка оборудования в адрес химзавода осуществлялась строго по графику.

5.2. Строительство и монтаж оборудования в цехе производства глицерина.

В 1970 г. развернулось полномасштабное строительство производства глицерина. Сюда были стянуты большие силы строительных и монтажных организаций Стерлитамака и других городов, в том числе из Уфы.

В монтаже оборудования принимали участие также и французские специалисты. Темпы строительства и монтажа постоянно нарастали.

Инженерно-технический персонал осуществлял контроль за монтажом оборудования, трубопроводов, занимался составлением эксплуатационной технической документации, обучением рабочих.

Согласно первоначальному отечественному проекту по строительству комплекса производства глицерина к этому времени уже была выполнена некоторая часть работы, были готовы фундаменты будущих корпусов. Однако по французскому проекту многое пришлось заново переделывать, а что-то вообще убрать. Но строительство шло по намеченному графику и было закончено к 1970г.

5.3. Приемка в эксплуатацию цеха глицерина.

К началу 1972 г. все основные корпуса, входящие в состав комплекса глицерина, были построены, и в них было смонтировано оборудование. За сравнительно короткий срок выросли десятки производственных и вспомогательных корпусов. Наряду с ними сооружено огромное количество наружных эстакад и межцеховых трубопроводов, проложены сотни километров силовых электрокабелей. Такие темпы строительства и объемы выполняемых строительномонтажных работ за столь короткий срок (практически в течение двух лет), можно сравнить только с периодом строительства и пуска в строй объектов связанных с хлорным производством фирмы «Кребс».

Группа специалистов завода побывали на стажировке на действующем производстве глицерина фирмы «Сольвей». Некоторые специалисты из этой группы, закончив приемку окончательного проекта, побывали на действующем заводе по производству глицерина, расположенном в местечке Тово недалеко от города Доля. Специалисты завода убедились в том, что это производство, построенное по технологии той же фирмы «Сольвей» функционирует нормально, а продукция ее пользуется спросом на мировом рынке.

5.4. Пусконаладочные работы.

Даже в самые морозные январские дни 1972 г., когда столбик термометра опускался до (35-40)°С ниже нуля, пусконаладочные работы не были прекращены ни на минуту.

В первую очередь был намечен пуск головного цеха производства – цеха хлористого аллила и эпихлоргидрина.

В феврале 1972 г. ТАСС сообщало, что на Стерлитамакском химическом заводе идет подготовка к пуску цехов по производству глицерина. Наступила самая напряженная и ответственная пора для всего коллектива – приближалось время ввода в строй действующих производств хлористого аллила и эпихлоргидрина.

В результате огромнейших усилий рабочего коллектива 4 апреля 1972 г. в корпус 31 были приняты хлор и пропилен, 7 апреля был получен хлористый аллил-ректификат, а спустя два дня – эпихлоргидрин.

Одновременно велись работы по освоению цеха глицерина, и в канун праздника «Дня химика» 22 мая 1972 г. был получен первый отечественный синтетический глицерин. Первый товарный продукт получен сменами цеха №17 Н. Н. Кузнецовой и Р. Н. Хисматуллиной.

31 мая 1972 г. был введен в эксплуатацию цех по производству тетрапера (этот термин образован из суффиксов названий двух органических соединений тетрахлорметана и перхлорэтилена), а также аллилового спирта.

Первые тонны товарного эпихлоргидрина оказались такого высокого качества, что специалисты «Сольвей» не поверили своим химикам-аналитикам, находящимся в г. Стерлитамаке. Контрольные пробы товара были отправлены в Брюссель и Париж на более тщательный анализ и пришло подтверждение, что эпихлоргидрин такой высокой чистоты фирма до сих пор (т.е. до 1972 г.) не получала никогда.

5.5. О некоторых трудностях освоения производства глицерина.

Создание и освоение нового производства было делом нелегким. При налаживании технологических процессов приходилось преодолевать часто возникающие трудности и проблемы. Еще в начале монтажа оборудования специалистами завода были выявлены крупные технологические недочеты в проекте фирмы «Сольвей», на установках ректификации хлористого аллила, эпихлоргидрина и перхлорэтилена. Причиной этого было, по-видимому, то, что технические руководители «Сольвей» на своих заводах уделяли недостаточное внимание автоматизации и регулированию сложных технологических процессов. По требованию союзных «Гипрохлора» и «ГНИИХП» вопросы автоматизации решались с привлечением специализированной и квалифицированной фирмы «Комсип». В итоге совместной разработки проекта специалистами двух фирм – «Сольвей» и «Комсип» и определенного несоответствия идей и технических решений между ними были допущены недочеты, выявленные затем советскими специалистами. Непроизводительными оказались контуры регулирования уровней в кубах колонн, товарный продукт (хлористый аллил, эпихлоргидрин и перхлорэтилен) из которых отбирался в виде паров с одной из нижних тарелок (второй или третьей).

Специалисты из «Комсип» имели твердо устоявшееся представление о регулировании уровня в кубах ректификационных колонн отбором жидкого товарного продукта из них.

На колонах товарных продуктов строящегося производства кубовая жидкость отбиралась в минимальных количествах только для того, чтобы вывести следовые количества полимерных примесей. Любое изменение потока паров товарного продукта напрямую никак не сказывалось на уровне жидкости в соответствующей колонне.

Для решения этих проблем специалистами Стерлитамакского химического завода были предложены схемы автоматизации, базирующиеся на стабильности расходов товарных продуктов.

При пуске первой установки синтеза хлористого аллила было выявлено несовершенство узла изотермической абсорбции. В гидравлических расчетах специалисты фирмы, по всей вероятности, перепутали противоточное движение продуктов между аппаратами с прямоточным внутри них. В результате пропускная способность абсорбции по хлористому водороду и пропилену, а также соляной кислоте, потоки которых двигались навстречу друг другу между аппаратами, оказалась равной 30-36% от проекта. В то же время смесители хлорирования пропилен не могли эксплуатироваться продолжительное время при нагрузках ниже 60% от проекта. На малых скоростях смешения хлора и пропилен они забивались. Специалисты завода предложили пересчитать необходимую поверхность теплообмена изотермических абсорберов и при возможности уменьшить их высоту. В результате было демонтировано 60% установленных графитовых блоков, произведена переобвязка линий соляной кислоты и паров. На оставшихся 40% блоков таким образом были решены вопросы гидравлики, и пропускная способность узлов абсорбции выросла до 120% от проектной.

В течение первого года эксплуатации эмалированного оборудования на «тетрапере» также появилось много пропусков, так как гарантийный срок эксплуатации эмали фирмой-изготовителем также составлял один год. Специалистами завода было предложено сухое переиспарение хлорорганических отходов, без применения водяного пара.

Замена оборудования, реконструкция узлов, налаживание автоматического регулирования и другие нововведения с целью улучшения технологического процесса на комплексе получения синтетического глицерина привело к тому, что все цеха и отделения стали работать на проектной мощности.

5.6. Отдельные технико-экономические показатели деятельности Стерлитамакского химического завода.

Таблица 5

Стоимость 1 т продукции (в рублях) комплекса производства глицерина на Стерлитамакском ЗАО «Каустик» в 1980-1999 гг.

Наименование продукции	1980 г.	1990 г.	1991 г.	1995 г.	1999 г.
Эпихлоргидрин	1600	2000	2160	4700000	30000
Хлористый аллил	-	-	640	2200000	9500
Аллиловый спирт	1350	1750	2890	-	-
Перхлорэтилен	350	520	750	500000	5000
Глицерин	-	2870	3160	680000	35000



Рис. 2. Производство глицерина и эпихлоргидрина на СХЗ в 1972-1980 гг.



Рис. 3. Производство глицерина и эпихлоргидрина на СХЗ в 1981-1990 гг.

Изменение статуса Стерлитамакского химического завода

Годы	Название предприятия
1956	Стерлитамакский строящийся химический завод
1964	Стерлитамакский химический завод
1977	Стерлитамакское производственное объединение «Каустик» (приказ Минхимпрома СССР № 867 от 8.12.1977 г., приказ по заводу № 12 от 6.01.1978 г.).
1991	Стерлитамакское арендное предприятие «Каустик» (приказ по СПО «Каустик» №63 от 24.01.1991 г.).
1992	Акционерное общество «Каустик» (приказ по САПО «Каустик» №995 от 25.12.1991 г.)
1996	Закрытое акционерное общество «Каустик» (приказ по АО «Каустик» № 673 от 13.09.1996г.)



Рис. 4. Производство глицерина и эпихлоргидрина на СХЗ в 1991-1999 гг.

Таблица 7

Руководство Стерлитамакского химического завода

Годы руководства	Директор	Годы руководства	Главный инженер
05.1956-12.1959	Ш. З. Минияров	1956-1958	И. А. Анисимов
01.1960-11.1960	В. Г. Свистунов	1958-1960	Н. Л. Володин
12.1960-03.1967	Н. Л. Володин	1960-1962	Э. М. Пирнавский
03.1967-09.1975	Г. Н. Нагимов	1962-1968	С. П. Черных
09.1975-01.1982	А. С. Ихсанов	1968-1974	Г. Г. Гарифзянов
01.1082-09.1985	Н. М. Садыков	1974-1983	В. П. Васильев
09.1985-01.1989	Г. А. Трутнев	1983-1987	Ю. Д. Морозов
01.1989-05.2001 г.	Я. М. Абдрашитов	1987-1989	Я. М. Абдрашитов
05.2001 по н. вр.	С. Г. Хисматуллин	1989-1993	А. З. Исламшин
		1993-1997	Ф. В. Биктемиров
		1997 по н. вр.	Ю. К. Дмитриев

Глава III. Особенности технологии производства синтетического глицерина и его производных на ЗАО «Каустик».

Получение глицерина путем последовательных синтезов из пропилена в промышленном масштабе по хлорному методу состоит из нескольких основных технологических процессов, каждый из которых включает несколько технологических стадий.

Имеются также ряд вспомогательных стадий, обеспечивающих подготовку сырья и материалов, переработку или обезвреживание отходов производства. Общая последовательность технологических операций показана на рис. 5.

Производство глицерина состоит из следующих основных стадий:

1. Высокотемпературное хлорирование пропилена с получением хлористого аллила.
2. Гипохлорирование хлористого аллила с получением смеси α -, β -дихлоргидринов глицерина.
3. Синтез эпихлоргидрина дегидрохлорированием α -, β -дихлоргидринов.
4. Синтез глицерина гидролизом эпихлоргидрина.
5. Получение «тетрапера», т. е. тетрахлоуглерода или четыреххлористого углерода, и перхлорэтилена с использованием хлорорганических отходов производства хлористого аллила.

1. Производство хлористого аллила.

При взаимодействии пропилена с хлором при температуре $(490 \div 525)^\circ\text{C}$, давлении $(1,5 \div 1,8) \text{ кгс/см}^2$ и молярном соотношении пропилена и хлора от 3:1 до 5:1 происходит реакция прямого замещения водорода метильной группы хлором, в результате чего преимущественно образуется хлористый аллил:



Хлористый аллил-сырец с массовой долей основного вещества 50-80% путем ректификации доводится до хлористого аллила-ректификата с массовой долей не менее 97,2%. Хлорирование пропилена осуществляется в двух параллельно работающих нитках - А и В. На схеме (рис. б) приведена только одна нитка. Отделение подготовки пропилена приведено в виде принципиальной схемы.

2. Получение эпихлоргидрина.

2.1. Гипохлорирование хлористого аллила с получением смеси α - и β -дихлоргидринов глицерина.

Получение дихлоргидринов глицерина осуществляется взаимодействием хлористого аллила и раствора хлорноватистой кислоты в реакторе гипохлорирования – роторно-пульсационном аппарате.

Полученный после ректификации хлористый аллил, реагируя с хлорноватистой кислотой, образует смесь α - и β -дихлоргидринов глицерина. Процесс протекает по схеме:

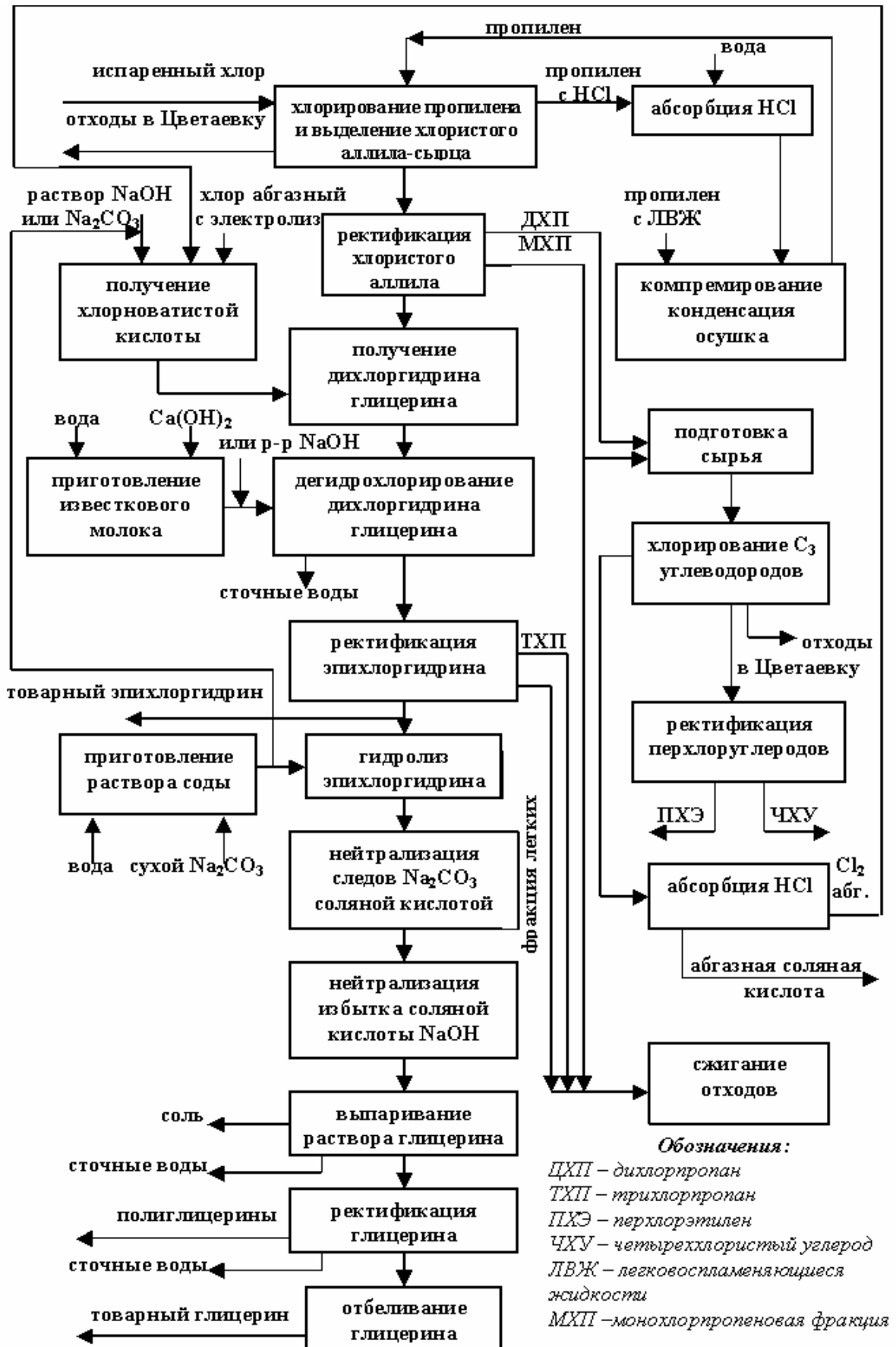


Рис. 5. Схема промышленного производства синтетического глицерина хлорным методом на Стерлитамакском ЗАО «Каустик»

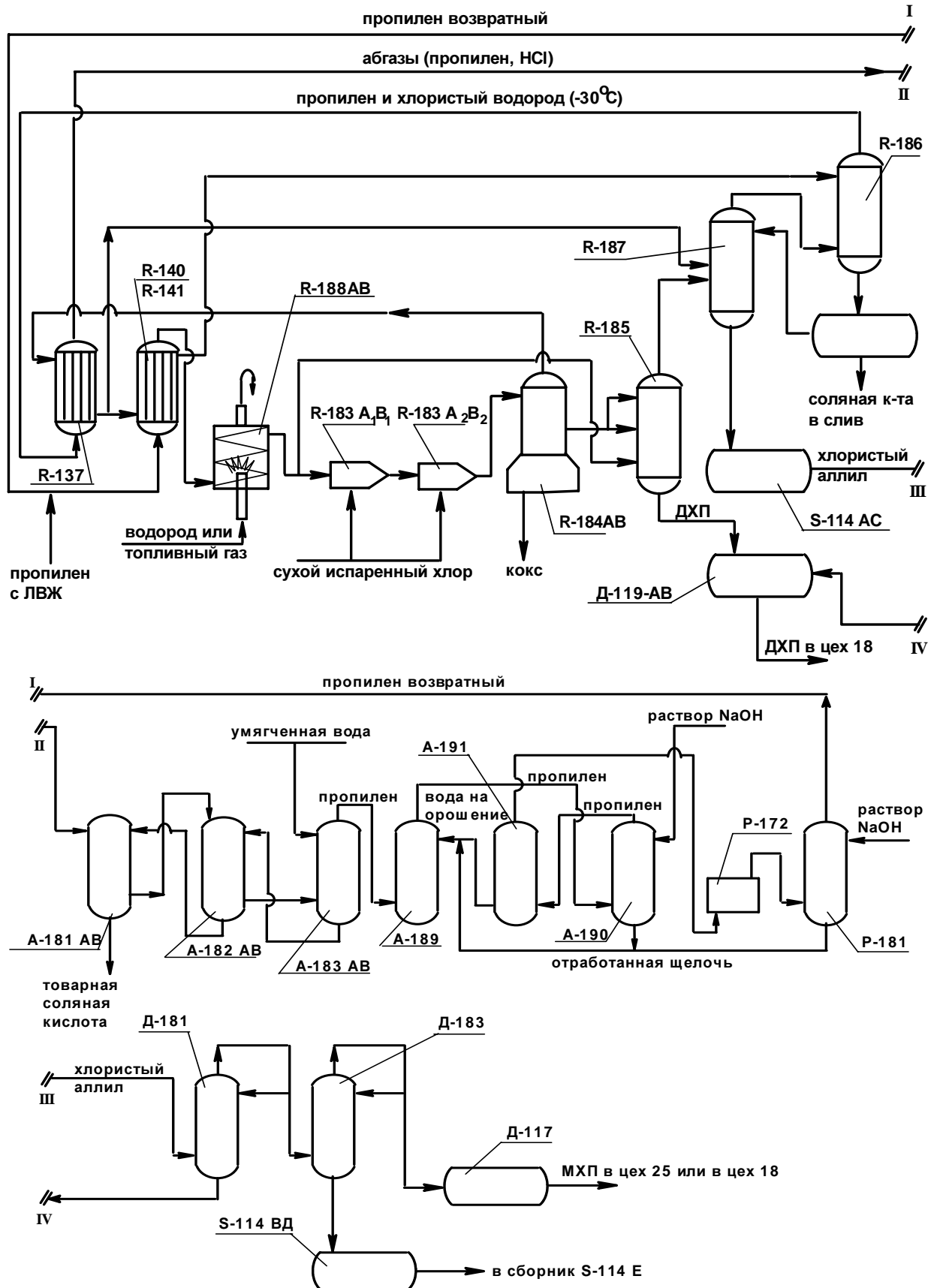
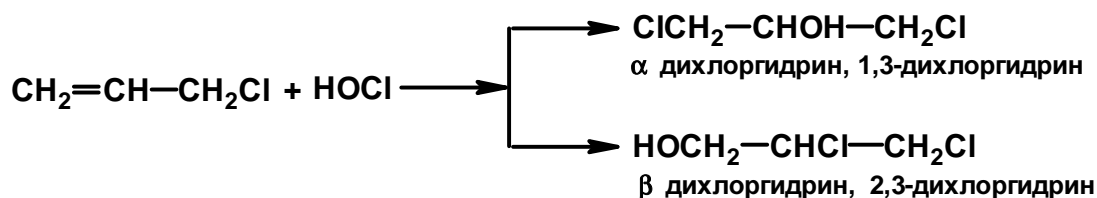
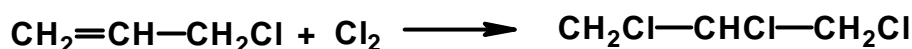


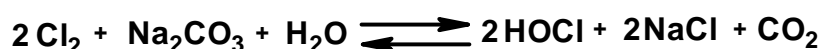
Рис. 6. Принципиальная технологическая схема производства хлористого аллила:
*R-183 A₁B₁, R-183 A₂B₂ – смесители; R-140, R-141 – испарители-конденсаторы;
 R-137 – конденсатор; R-188 AB – трубчатая печь; R-184 AB – колонна закалки; R-185 –
 отпарная колонна; R-186 – конденсационная колонна; S-114 AC, S-114 E, D-117, D-119 AB –
 емкости; A-181 A₁B₁, A-181-A₂B₂ – абсорберы; A-183 AB, A-189, A-190, A-191, P-181 –
 скрубберы; D-181, D-183 – ректификационные колонны; P-172 – компрессор.*



В процессе получения дихлоргидринов протекает также побочная реакция, приводящая к образованию 1,2,3-три-хлорпропана в результате присоединения хлора к хлористому аллилу по двойной связи:



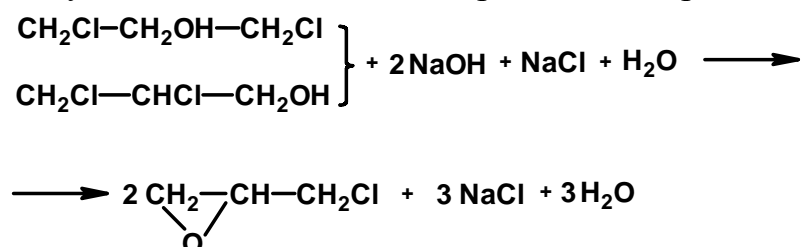
Для осуществления процесса получения α, β -ди-хлоргидринов предварительно готовят раствор хлорноватистой кислоты хлорированием раствора щелочного агента (соды или каустика) в насадочной колонне:



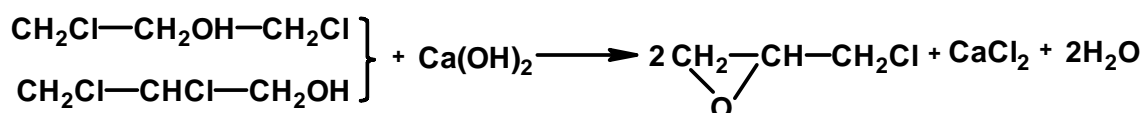
2.2. Синтез эпихлоргидрина дегидрохлорированием дихлоргидринов.

Получение эпихлоргидрина осуществляется дегидрохлорированием (омылением) дихлоргидринов глицерина щелоками (смесь NaOH, NaCl, и воды, поступающей с диафрагменного электролиза) или известковым молоком (водная суспензия гидроксида кальция). При необходимости применения известкового молока в качестве агента дегидрохлорирования, его получают путем гашения обожженной извести (оксида кальция) водой.

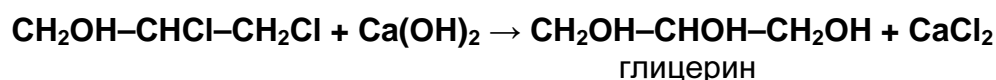
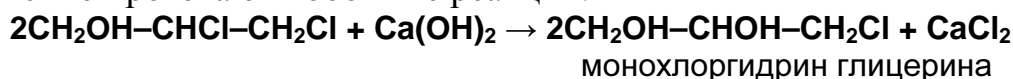
В случае использования электрощелоков протекает следующая реакция:



Проведение дегидрохлорирования с применением известкового молока осуществляется протеканием следующей реакции:



Одновременно протекают побочные реакции:



Синтез эпихлоргидрина осуществляется в трех нитках омыления.

Принципиальная технологическая схема получения эпихлоргидрина приведена на рис. 7.

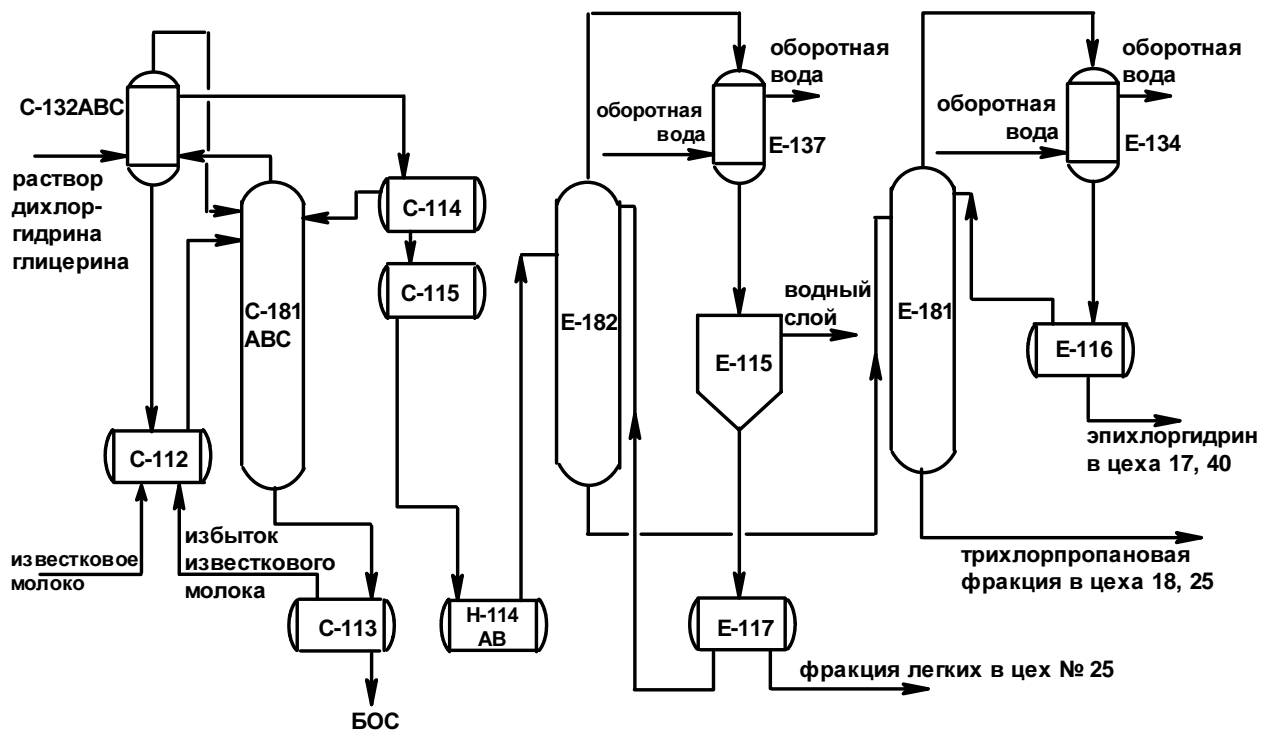


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема получения эпихлоргидрина:
C-132ABC – теплообменник; C-112 – C-115, H-114AB; E-117, E-116 – емкости;
C-181ABC, E-182, E-181 – ректификационные колонны; E-115 – отстойник;
E-137, E-134 – конденсаторы

3. Производство синтетического глицерина.

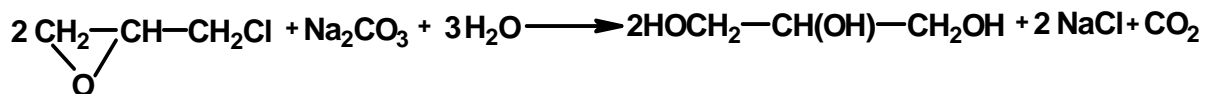
Производство синтетического глицерина включает следующие технологические линии:

- а) гидролиз эпихлоргидрина и нейтрализация глицеринового раствора.
- б) концентрирование глицеринового раствора.
- в) ректификация концентрированного глицеринового раствора.
- г) очистка глицерина-сырца от примесей и отбелка.

За время эксплуатации производство синтетического глицерина реконструкции не подвергалось, но в технологическую схему был внесен ряд изменений с переобвязкой аппаратов и контрольно-измерительных приборов. С целью улучшения качества глицерина смонтирован узел жидкой выгрузки кальцинированной соды и узел вывода органической фазы с узла гидролиза. В 1976 г. синтетическому глицерину был присвоен Знак качества.

4. Гидролиз эпихлоргидрина и нейтрализация глицеринового раствора.

Основная реакция гидролиза может быть представлена следующей схемой:



При гидролизе в щелочной среде протекают ряд побочных реакций, приводящих к образованию различных веществ.

Процесс гидролиза эпихлоргидрина сопровождается, особенно в начале ре-

акции, бурным выделением углекислого газа (диоксид углерода). Для достижения полноты реакции, гидролиз эпихлоргидрина раствором кальцинированной соды осуществляется в двух параллельно работающих системах, каждая из которых состоит из пяти последовательно работающих реакторов (ступеней), что обеспечивает общее время пребывания реакционной смеси около 12 часов. Реактора представляют собой вертикальные пустотелые аппараты. С целью упрощения на рис. 8 приведена только одна система.

Качество глицерина зависит от качества эпихлоргидрина; продолжительности процесса; избытка соды и ее качества; концентрации глицерина в полученном растворе; степени перемешивания реакционной массы.

Для достижения полноты реакции гидролиз эпихлоргидрина раствором кальцинированной соды осуществляется в пяти последовательно расположенных реакторах (ступенях). На первой ступени гидролизуется до 60% от поданного количества эпихлоргидрина. Это необходимо для уменьшения протекания побочных реакций и уменьшения объема выделяющегося углекислого газа. На второй ступени общее количество гидролизуемого эпихлоргидрина составляет 80%.

На первой и второй ступенях процесс гидролиза протекает с выделением тепла. На третьей ступени количество гидролизуемого эпихлоргидрина – 93%. После концентрирования проводится отбелка и дистилляция глицерина.

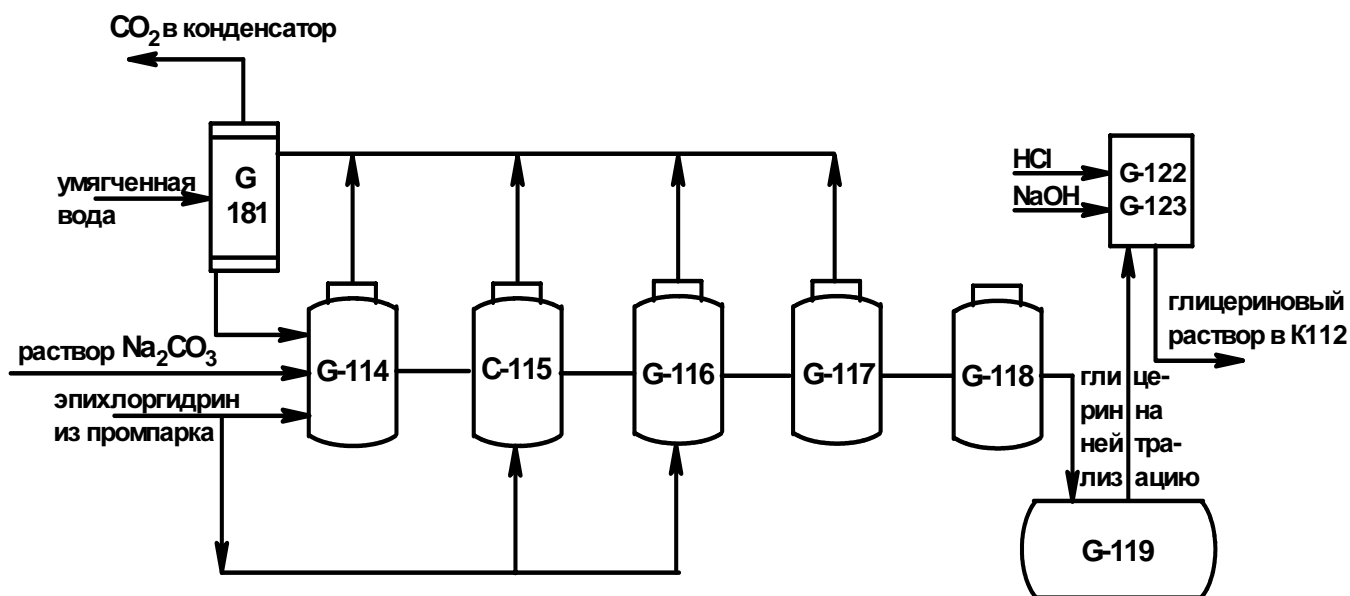


Рис. 9. Принципиальная технологическая схема гидролиза эпихлоргидрина:
G-181 – абсорбер; G-114 - G-118 – реакторы; G-122, 123 – емкость нейтрализации.

5. Производство перхлорэтилена и четыреххлористого углерода.

Производство четыреххлористого углерода и перхлорэтилена было введено в эксплуатацию в 1972 г. Мощность производства составляла 20000т/год на двух технологических нитках.

Производство четыреххлористого углерода и перхлорэтилена подвергалось реконструкции в течение 1972-1991 гг. с внесением ряда изменений в техноло-

гический процесс с заменой и реконструкцией отдельных аппаратов, технологических коммуникаций, переобвязки аппаратов и контрольно-измерительных приборов.

В первоначальном проекте бельгийской фирмы высокотемпературное хлорирование осуществлялось адиабатически в «кипящем» слое песка в реакторе хлорирования при мольном соотношении хлористого водорода, образующегося в процессе реакции, к хлору, не вступившему в реакцию, в пределах от 5 до 10, т. е. реакция хлорирования идет при избытке хлора. С целью снижения выхода ЧХУ соотношение реагентов составляет от 5 до 25. В настоящее время хлорирование хлорпроизводных пропана, этана, пропилена и этилена проводится при высоких температурах в полном реакторе с дальнейшей конденсацией и ректификацией продуктов хлорирования.

ВЫВОДЫ

1. Впервые с соблюдением хронологического порядка показаны этапы строительства и развития крупнотоннажного производства синтетического глицерина из пропилена на примере ЗАО «Каустик».
2. Впервые на основе анализа архивных материалов показано, что специалисты завода выявили крупные технологические недочеты в проекте фирмы «Сольвей» и внесли новые технологические решения, что позволило создать работоспособную и высокоэффективную технологию производства синтетического глицерина из нефтехимического сырья.
3. Впервые осуществлен анализ хода строительства и монтажа оборудования крупнотоннажного производства синтетического глицерина и его производных. Показано, что при этом были применены современные методы и приемы организации работ, позволившие выполнить в кратчайшие сроки все виды деятельности от проектирования до сдачи в эксплуатацию. Установлена роль руководителей, передовиков производства, рационализаторов и изобретателей на всех этапах работ, конечным результатом которых стало получение высококачественного глицерина и его производных.
4. Впервые на основе анализа архивных документов воссоздана реальная картина развития производства глицерина, эпихлоргидрина и некоторых других производных глицерина со дня пуска до настоящего времени. При этом показано, что до 1996 г. это производство развивалось динамично. Дано объективное объяснение причин спада производства глицерина и эпихлоргидрина в 1996-1998 гг., связанного с уменьшением спроса на эти продукты.
5. Впервые подробно проанализированы этапы реконструкции и модернизации всех цехов в составе производства синтетического глицерина как на уровне отдельных аппаратов, так и цехов в целом, позволившей в конечном счете производить на ЗАО «Каустик» самый высококачественный и дешевый синтетический глицерин.
6. Исследованы этапы рационализаторской и изобретательской деятельности, направленной на повышение производительности труда, повышение технико-экономических показателей, улучшение условий работы персонала и снижение объемов загрязнений окружающей среды.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1. Абдрашитов Я. М., Дмитриев Ю. К., Кимсанов Б. Х., Рахманкулов Д. Л., Суюнов Р. Р., Чанышев Р. Р. Глицерин. Методы получения, промышленное производство и области применения.- М.: Химия, 2001.- 168 с.
2. Суюнов Р. Р., Дмитриев Ю. К., Кимсанов Б. Х., Рахманкулов Д. Л. Исторические аспекты возникновения Стерлитамакского химического завода. // Башкирский химический журнал.- 2001.- Т. 8, № 1.- С. 74-76.
3. Кимсанов Б. Х., Суюнов Р. Р., Рахманкулов Д. Л., Дмитриев Ю. К. О некоторых проблемах освоения производства глицерина на Стерлитамакском химическом заводе. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Тезисы докладов XIV Междунар. научно-техн. конф. «Реактив-2001».- Уфа: изд-во «Реактив», 2001 г.- С. 143-145.
4. Суюнов Р. Р., Дмитриев Ю. К., Кимсанов Б. Х., Рахманкулов Д. Л. Исторические аспекты организации в составе Стерлитамакского химического завода производства синтетического глицерина. // «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела»: Материалы I Всеросс. науч.-практ. конф. – Уфа: Государст. изд-во науч.-техн. лит-ры «Реактив», 2001.- С. 36-39.
5. Кимсанов Б. Х., Рахманкулов Д. Л., Расулов С. А., Дмитриев Ю. К., Суюнов Р. Р. Способы получения и области применения глицерина. // Башкирский химический журнал.- 2000.- Т. 7, № 6.- С. 79-83.
6. Удалова Е. А., Семенов Б. Е., Суюнов Р. Р., Суюнов Р. Р. Новые прогрессивные химические материалы для приоритетных отраслей науки и техники. // Материалы Международной научной конференции «Молодежь и химия»: Тезисы докладов.- Красноярск, 1999.- С. 72.
7. Рахманкулов Д. Л., Латыпова Ф. Н., Суюнов Р. Р., Удалова Е. А., Чанышев Р. Р., Габитов А. И. Использование линейных и циклических ацеталей и их гетероаналогов в процессах добычи нефти и газа. // Тезисы Междунар. Симп. «TECHNOMAT'98», Болгария, 10-12 сентября, 1998.

Соискатель

Р. Р. Суюнов

Подписано к печати 18.11.2001г. Формат бумаги 60×84, 1/16. Бумага типографическая № 1.

Печать методом ризографии. Усл. печ. л. 2,0. Тираж 90 экз. Заказ № 178 .

Лиц. ПД № 00897 от 27.12.2000 г.

Отпечатано в Государственном издательстве научно-технической литературы «Реактив», г. Уфа, ул. Ульяновых, 75.