

合肥学院

Hefei University

《化工工艺学》课程设计



题 目:	3 万吨/年乙烯氧化制环氧乙烷反应系统设计
系 别:	化学材料与工程系
班 级:	
姓 名:	
学 号:	
队 别:	
队 员:	
教 师:	
日 期:	2015-01-20

目 录

1. 概述..... 3

 1.1. 化工工艺设计的意义和主要内容..... 3

 1.1.1. 意义 3

 1.1.2. 内容 3

 1.2 环氧乙烷基础知识和应用 4

 1.2.1. 环氧乙烷物理性质 4

 1.2.2. 环氧乙烷化学性质 4

 1.3. 本设计的主要思路及创新点..... 5

2. 工艺路线设计..... 6

 2.1. 氧化反应..... 6

 2.2. 二氧化碳脱除..... 7

 2.3. 反应过程分析..... 7

 2.4. 催化剂的选择..... 8

 2.5. 反应器及混合器的选择..... 9

 2.6. 工艺流程图..... 9

3. 物料衡算..... 10

 3.1 物性数据 10

 3.2 设计依据 10

 3.3 循环系统的物料衡算..... 11

 3.3.1. 计算依据 11

 3.3.2. 混合器 12

 3.3.3. 反应器 12

4. 热量衡算..... 16

5. 乙烯氧化固定床列管反应器计算..... 16

 5.1. 反应器设备计算 17

 5.2 确定氧化反应器的基本尺寸 17

 5.3 床层压力降的计算 18

 5.4 传热面积的核算 19

 5.5 反应器塔径的确定 20

6. 各组分吸收情况计算..... 21

 6.1. 环氧乙烷吸收塔 21

 6.2. CO2 的吸收系统 24

7. 总结..... 24

参考文献..... 25

1. 概述

1.1. 化工工艺设计的意义和主要内容

1.1.1. 意义

化工工艺设计是化工过程设计的核心，其目的是在于确定生产过程的工艺条件和相关设备的一系列工程技术问题。化工工艺设计是对产品的生产过程进行研究和规划，分析比较、选择最合适的方法，它包括原料路线和技术路线的选择、工艺流程设计、物料衡算、能量衡算、工艺设备的选型、非标设备的设计、车间平面及立面布置、化工管路设计等。

1.1.2. 内容

工艺设计的依据是经批准的可行性研究报告、总体设计、工程设计合同书及设计基础资料。制定相应的工艺流程，其原则是选择先进可靠的工艺技术路线，进行方案比较，对方案进行优化，确定合理的工艺流程方案，选取合适的工艺设备，在考虑工艺流程方案时，应同时考虑到对废物的综合利用方案和必要的治理措施。进行工艺物料和热量平衡计算、绘制工艺流程图(PFD)、编制工艺设备数据表和公用工程平衡图，确定公用工程、环保的设计原则和排出物治理的基本。

化工工艺设计的内容有：

- ①根据确定的方案，设计带控制点的工艺流程图；
- ②确定设计基准，进行物料衡算和热量衡算；
- ③进行设备的工艺计算、选型和实际布置；
- ④编制化工工艺设计说明书。

在工艺设计的过程中，工艺专业要和外专业互提条件，条件表作为重要的技术文件，是主导专业设计的初步成果，是接受专业的设计依据。

1.2 环氧乙烷基础知识和应用

1.2.1. 环氧乙烷物理性质

环氧乙烷（简称 EO），英文名称 epoxyethane，又被称为氧化乙烯，也称恶烷，分子式： C_2H_4 ，分子量：44.05，沸点：10.4℃，熔点：-112.2℃，蒸汽压：145.91kPa/20℃。相对密度(水)=1：0.87，相对密度(空气)=1：1.52。在常温下为无色气体，低温时为无色易流动液体，在空气中的爆炸限（体积分数）为 2.6%—100%，它易与水、醇、氨、胺、酚、卤化氢、酸及硫醇进行开环反应有乙醚的气味，其蒸气对眼和鼻粘膜有刺激性，有毒。环氧乙烷易自聚，尤其当有铁、酸、碱、醛等杂质或高温下更是如此，自聚时放出大量热，甚至发生爆炸，因此存放环氧乙烷的贮槽必须清洁，并保持在 0℃ 以下。

1.2.2. 环氧乙烷化学性质

环氧乙烷在一定条件下，可与水、醇、氢卤酸、氨及氨的化合物等发生加成反应，其中与水发生水合反应生成乙二醇，是制备乙二醇的主要方法。当用甲醇、乙醇、丁醇等低级醇与环氧乙烷作用时，分别生成乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙二醇一丁醚。

应用：

环氧乙烷可杀灭细菌（及其内孢子）、霉菌及真菌，因此可用于消毒一些不能耐受高温消毒的物品。环氧乙烷也被广泛用于消毒医疗用品诸如绷带、缝线及手术器具。

环氧乙烷有杀菌作用，对金属不腐蚀，无残留气味，因此可用材料的气体杀菌剂。主要用于制造各种溶剂(如溶纤剂等),稀释剂,非离子型表面活性剂,合成洗涤剂、抗冻剂、消毒剂、增韧剂和增塑剂等。与纤维素发生羟乙基化可合成得水溶性树脂(其环氧乙烷含量约 75%)。还可用作熏蒸剂、涂料增稠剂、乳化剂、胶黏剂和纸张上浆剂等。通常采用环氧乙烷-二氧化碳（两者之比为 90：10）或环氧乙烷-二氯二氟甲烷的混合物，主要用于医院和精密仪器的消毒。环氧乙烷用熏蒸剂常用于粮食、食物的保藏。例如，干蛋粉的贮藏中常因受细菌的作用而分解，用环氧乙烷熏蒸处理，可防止变质，而蛋粉的化学成分，包括氨基酸等都

不受影响。

环氧乙烷易与酸作用，因此可作为抗酸剂添加于某些物质中，从而降低这些物质的酸度或者使用其长期不产生酸性。例如，在生产氯化丁基橡胶时，异丁烯与异戊二烯共聚物的溶液在氯化前如果加入环氧乙烷，则成品即可完全不用碱洗和水洗。

由于环氧乙烷易燃及在空气中有广阔的爆炸浓度范围，它有时被用作燃料气化爆弹的燃料成份。环氧乙烷自动分解时能产生巨大能量，可以作为火箭和喷气推进器的动力，一般是采用硝基甲烷和环氧乙烷的混合物（60：40-95：5）。这种混合燃料燃烧性能好，凝固点低，性质比较稳定，不易引爆。总的来说，环氧乙烷的上述这等直接用途消费量很少，环氧乙烷作为乙烯工业衍生物仅次于聚乙烯，为第二位的重要产品。其重要性主要是以其为原料生产的系列产品。由环氧乙烷衍生的下游产品的种类远比各种乙烯衍生物多。环氧乙烷的毒性为乙二醇的27倍，与氨的毒性相仿。在体内形成甲醛、乙二醇和乙二酸，对中枢神经系统起麻醉作用，对粘膜有刺激作用，对细胞原浆有毒害作用。

大部分的环氧乙烷被用于制造其它化学品，主要是乙二醇。乙二醇主要的最终用途是生产聚酯聚合物，也被用作汽车冷却剂及防冻剂。其次用于生产乙氧基化合物、乙醇胺、乙二醇醚、亚乙基胺、二甘醇、三甘醇、多甘醇、羟乙基纤维素、氯化胆碱、乙二醛、乙烯碳酸酯等下游产品。

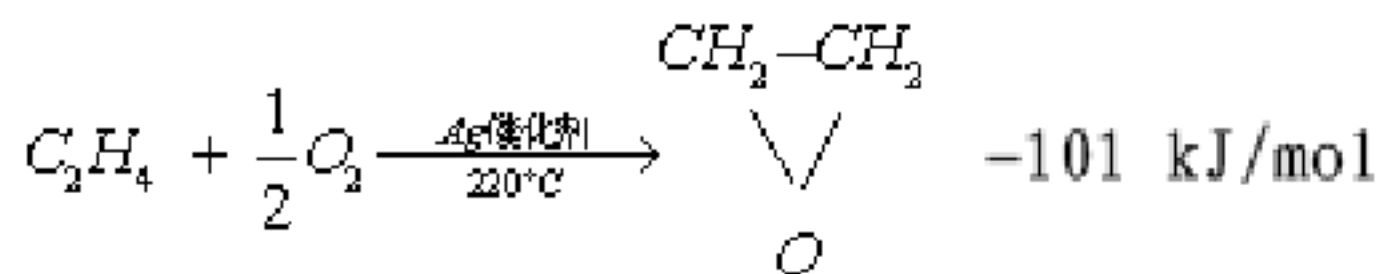
1.3. 本设计的主要思路及创新点

本设计采用银作催化剂氧气直接氧化法，对原有的单元设备进行生产能力标定和技术经济评定。在此基础上，查阅了大量资料，根据设计条件，通过物料衡算、热量衡算、反应器的选型及尺寸的确定，计算压降、催化剂的用量等，设计出符合设计要求的反应系统。

2. 工艺路线设计

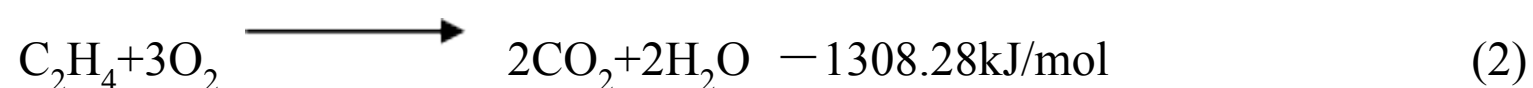
2.1. 氧化反应

乙烯氧化过程，按氧化程度可分为选择氧化（部分氧化）和深度氧化（完全氧化）两种情况，乙烯分子中碳碳双键 $C=C$ 具有突出的反应活性，在一定条件下可实现碳碳双键选择性氧化，生成环氧乙烷。但在通常的氧化条件下，乙烯的分子骨架容易被破坏，而发生深度氧化生成二氧化碳和水。为使乙烯氧化反应尽可能的约束在生成目的产物—环氧乙烷的方向上，目前工业上乙烯直接氧化生成EO的最佳催化剂均采用银催化剂。在银催化剂作用下的反应方程式如下：



(1)

另外，乙烯直接氧化还有副产物生成，其中 CO_2 和水最多。实验已证明这些副产物以两条不同的路线生成的。首先，乙烯直接氧化生成 CO_2 和水并伴随着许多寿命极短的部分氧化中间产物：

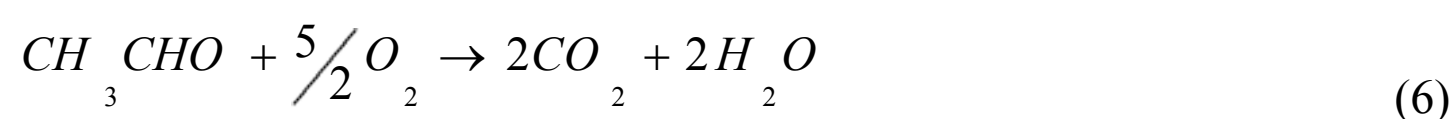


这一反应用氯化物来加以抑制，该氯化物为催化剂抑制剂即 1，2—二氯乙烷（EDC），EO 自身也有一定的阻止进一步氧化的能力。



在反应过程中如有碱金属或碱土金属存在时，将催化这一反应。

CO_2 还由 EO 氧化而得，这时它首先被异构为乙醛，然后很快被氧化为 CO_2 和 H_2O 。反应速度由 EO 异构化控制。



反应器副产物中除 CO_2 和 H_2O 以外还有微量的乙醛和甲醛。它们在精制单

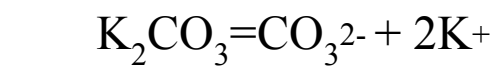
元中从 EO 和 EG 中分离掉，以上氧化反应均是放热反应。

2. 2. 二氧化碳脱除

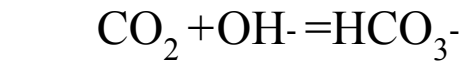
本装置采用碳酸盐溶液吸收 CO₂，以脱除氧化反应的副产物 CO₂，此吸收为化学吸收：



应分五步进行：



(9)

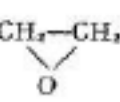


(12)

速度由第五步控制，在接近大气压下，用蒸汽汽提富碳酸盐液，将 CO₂ 从系统中解析出来，排至大气：



(13)

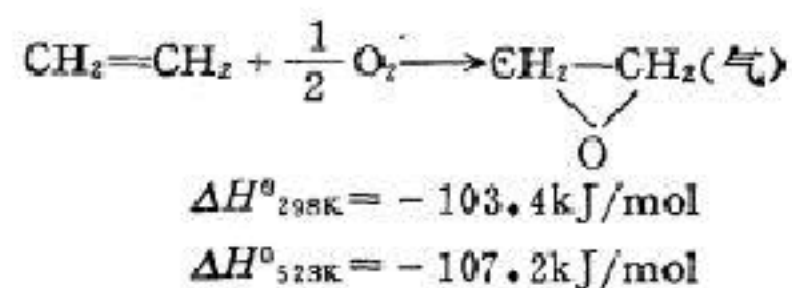
环氧乙烷 （简称 EO）是最简单也是最重要的环氧化合物，在常温下为气体，沸点 10.5℃。可以与水、醇、醚及大多数有机溶剂以任意比混合。有毒，易自聚，尤其当有铁，酸，碱，醛等杂质或高温下更是如此，自聚时放出大量热，甚至发生爆炸，因此存放环氧乙烷的贮槽必须清洁，并保持在 0℃ 以下。

2. 3. 反应过程分析

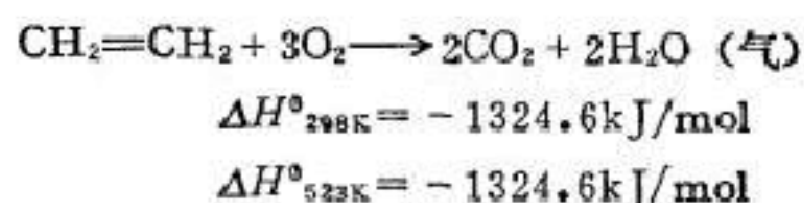
工业上生产环氧乙烷的方法是乙烯直接氧化法，在银催化剂上乙烯用空气或纯氧氧化。乙烯在 Ag/α—Al₂O₃ 催化剂存在下直接氧化制取环氧乙烷的工艺，可用空气氧化也可以用氧气氧化，氧气氧化法虽然安全性不如空气氧化法好，但氧气氧化法选择性较好，乙烯单耗较低，催化剂的生产能力较大，故大规模生产

采用氧气氧化法。主要反应方程式如下：

主反应



副反应



由乙烯环氧化反应的动力学可知，乙烯完全氧化生成二氧化碳和水，该反应是强放热反应，其反应热效应要比乙烯环氧化反应大十多倍。故副反应的发生不仅使环氧乙烷的选择性降低，而且对反映热效应也有很大的影响。选择性下降，热效应就明显增加，如选择性下降移热慢，反应温度就会迅速上升，甚至产生飞温。所以反应过程中选择性的控制十分重要。

2.4. 催化剂的选择

环氧化法生产环氧乙烷是一个强放热放应，为减少深度氧化的副反应，提高选择性，催化剂的选择非常重要。研究表明，只有在银催化剂催化下乙烯的环氧化反应才有较高的选择性。工业上使用的银催化剂是由活性组分，载体和助催化剂所组成。

载体 载体的主要功能是分散活性组分和防止银微晶的半熔和烧结，使其活性保持稳定。由于乙烯环氧化过程存在平行副反应和连串副反应的竞争，又是一强放热反应，故载体的表面结构及其导热性能，对反应的选择性和催化剂颗粒内部温度的分布有显著的影响。载体表面积大，活性比表面积大，催化剂活性高但也有利于乙烯完全氧化反应的发生，甚至生成的环氧乙烷很少。载体如有空隙，由于反应物在细空隙中的扩散速度慢，产物环氧乙烷在空隙中浓度比主体浓度高，有利于连串副反应地进行。工业上为了控制反应速度和选择性，均采用低比表面积无孔隙或粗空隙惰性物质作为载体，并要求有较好的导热性能和较高的热稳定性。工业上常用的载体有碳化硅， α -氧化铝和含有少量氧化硅的 α -氧化铝等。

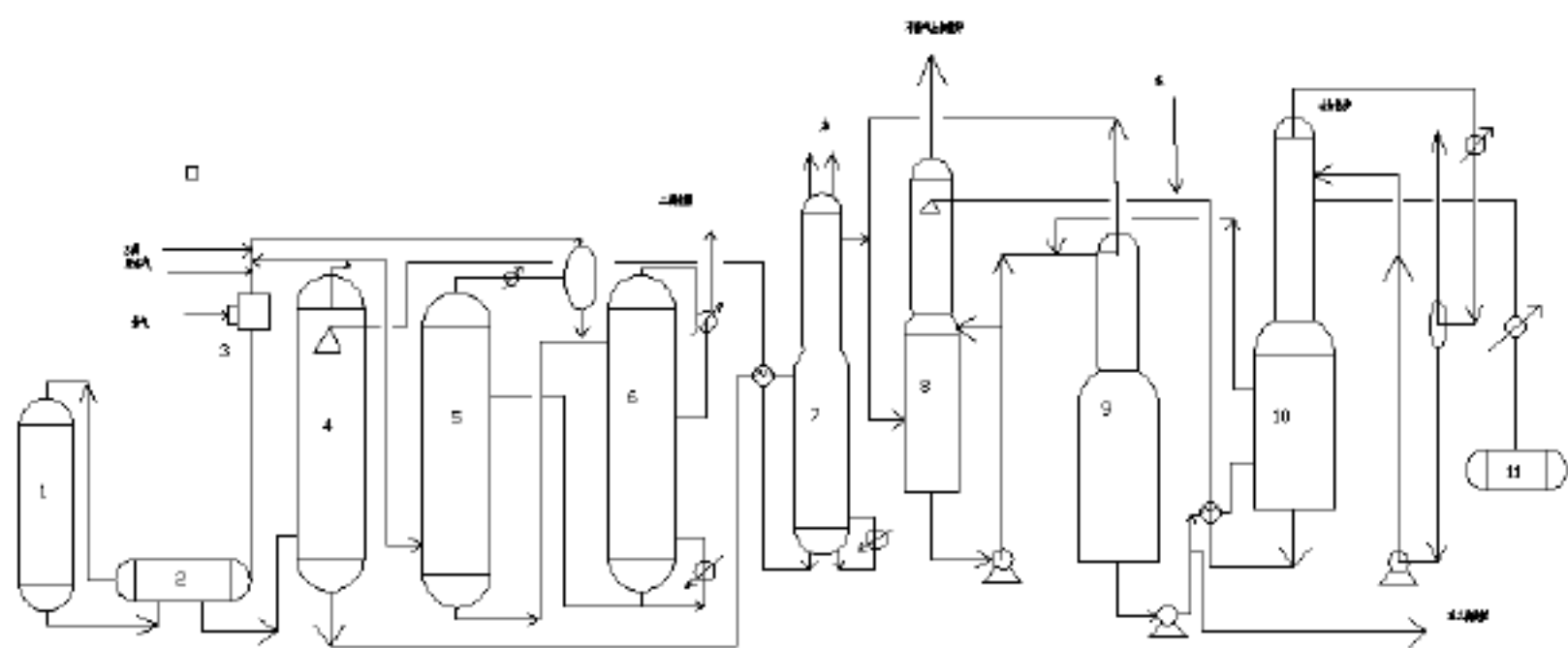
助催化剂 所采用的助催化剂有碱金属类，碱土金属类和稀土元素化合物等。碱土金属类中，用得最广泛的是钡盐。在银催化剂中加入少量钡盐，可增加催化剂的抗熔结能力，有利于提高催化剂的稳定性，延长其寿命，并可提高活性。据研究两种或两种以上的助催化剂起到协同作用，可提高选择性。

抑制剂 在银催化剂中加入少量硒碲氯溴等对抑制二氧化碳的生成，提高环氧乙烷的选择性有较好的效果。工业上常在原料气中添加微量有机氯如二氯乙烷，以提高催化剂的选择性，调节温度。

2.5. 反应器及混合器的选择

在配制混合气时，由于纯氧加入到循环气和乙烯的混合气中去，必须使氧和循环气迅速混合达到安全组成，如果混合不好很可能形成氧浓度局部超过极限浓度，进入热交换器时易引起爆炸危险。为此，混和器的设计极为重要，工业上是借多空喷射器对着混和气流的下流将氧高速度喷射到循环气和乙烯的混合气中，使他们迅速进行均匀混合。为了确保安全，需要用自动分析检测仪监视，并配制自动报警连锁切断系统，热交换器安装需要有防爆措施。

2.6. 工艺流程图



1.环氧乙烷反应器 2.热交换器 3.气体混合器 4. 环氧乙烷吸收塔 5.CO2吸收塔
6.CO2吸收液再生塔 7.解吸塔 8.再吸收塔 9.脱气塔 10.精馏塔 11. 环氧乙烷贮罐

3. 物料衡算

3.1 物性数据

表 3.1 物性数据表

序 号	组分	分子式	分子量	常压 沸点℃
1	氮气	N ₂	28.0134	-195.8
2	氩气	Ar	39.9480	-185.87
3	氧气	O ₂	31.9988	-182.98
4	甲烷	CH ₄	16.0423	-162.15
5	乙烯	C ₂ H ₄	28.0530	-103.71
6	乙烷	C ₂ H ₆	30.0688	-88.6
7	二氧化碳	CO ₂	44.0095	-78.45
8	环氧烷	C ₂ H ₄ O	44.0524	10.4
9	乙醛	CH ₃ CHO	44.0524	20.4
10	水	H ₂ O	18.0152	100
11	乙二醇	C ₂ H ₆ O ₂	62.0676	197.3

3.2 设计依据

- 1. 设计任务：年产 3 万吨环氧乙烷
- 2. 高纯 EO 收率：30%
- 3. 乙烯单程转化率：10%
- 4. EO 的选择性：80%
- 5. 二氧化碳的选择性：20%
- 6. EO 吸收率：99.6%
- 7. 排空气体比率：0.18%
- 8. 以单位时间小时作为基准

3.3 循环系统的物料衡算

3.3.1. 计算依据

(1) 原料氧气组成 (mol%):

N_2 : 0.0100 Ar : 0.2000 O_2 : 99.8000

(2) 原料乙烯组成 (mol%):

CH_4 : 0.0500 C_2H_4 : 99.8500 C_2H_6 : 0.1000

(3) 原料甲烷组成 (mol%):

N_2 :2.0000 CH_4 : 96.9000 C_2H_4 : 0.5000 CO_2 :0.6000

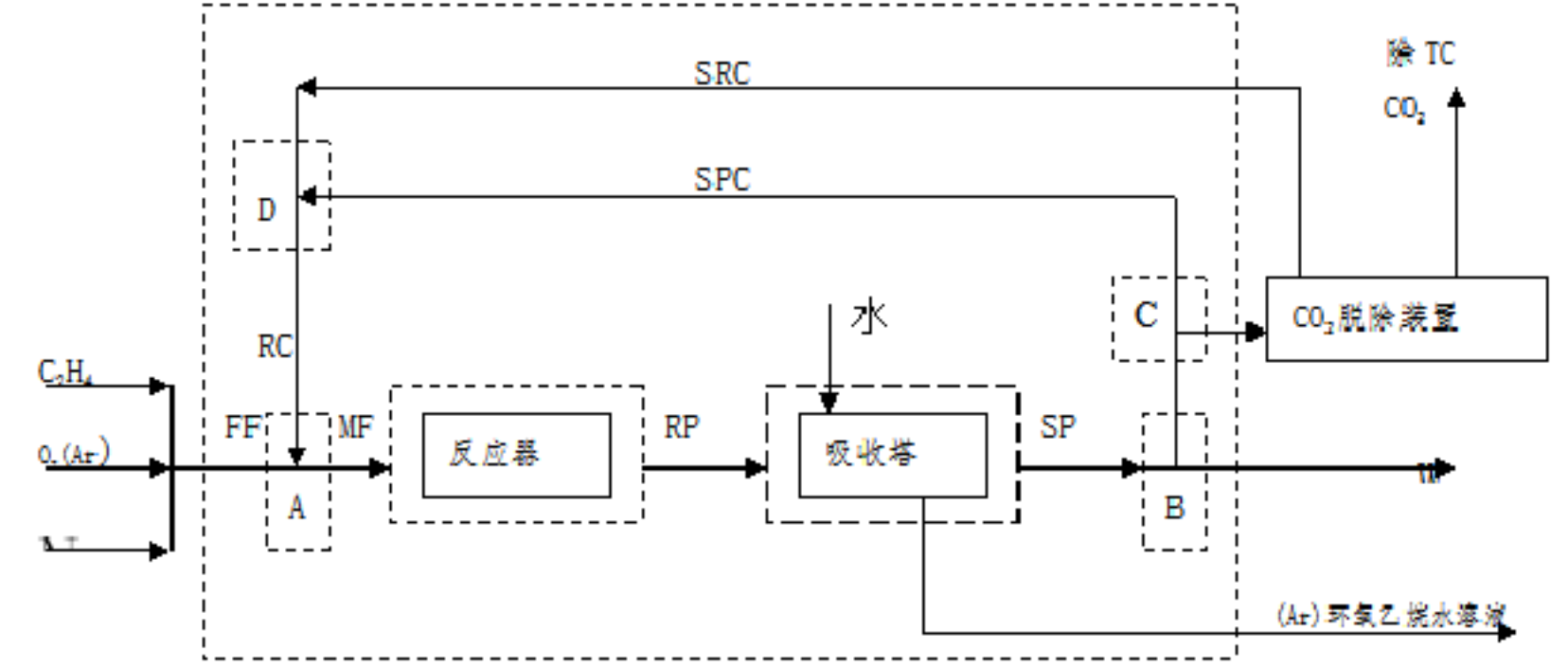
(4) 环氧乙烷吸收塔吸收液气比: 2.00

(5) 二氧化碳吸收率: 18.0%

(6) 符号说明:

进料: F_2 —乙烯进料; F_1 —氧气进料; F_3 —甲烷进料; F_i —混合器物料; MF_i —反应器物料; RF_i —排放物料; W—排放物产; R—循环物料

(7) 乙烯催化氧化制取环氧乙烷得物料衡算框图



FF-新鲜原料气; MF-原料混合气; RP-反应混合气; S-混合分离气; RC-循环气; P-产品环氧乙烷; W-排空废气; SPC-未脱除二氧化碳的循环气; TC-脱除的二氧化碳;

SRC-脱除二氧化碳的循环气