

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Оптимизация процесса получения низших олефинов из
метанола»

Студент

А. В. Нешин

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доцент, к.х.н.,

И.В. Цветкова

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

«__» _____ 2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 52 с., 17 рисунков, 13 таблиц, использован 51 источник, 5 л., графического материала.

МЕТАНОЛ, МЕТАН, ЭТИЛЕН, ЭТАН, ПРОПИЛЕН, ПРОПАН, БУТЕН, БУТАН, ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР, КАТАЛИЗАТОРЫ ZSM-5 И SAPO-34, РАЗБАВИТЕЛЬ, ЗАКОКСОВАННОСТЬ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Объектом исследования являются технологические процессы получения низших олефинов из метанола.

Графическая часть выполнена на 5 листах и включает в себя химические реакции технологического процесса превращения метанола в низшие олефины, включая побочные реакции, технологическую схему процесса производства низших олефинов из метанола с последующим разделением на целевые и побочные продукты, таблицу материального баланса, таблицу энергетического баланса и схему реактора с кипящим псевдоожиженным слоем катализатора.

В теоретической части рассмотрены различные катализаторы, используемые для превращения метанола в низшие олефины, влияние разбавителя на ход реакции и закоксованность катализатора, влияние закоксованности катализатора на выход целевых продуктов, воспроизводимость катализатора после его многократного регенерирования.

В ходе работы предложена замена воздушного охладителя на выходе из реактора на котел утилизатор, а также выполнен расчет основных геометрических характеристик главного реактора.

Проведены расчеты материального и энергетического балансов при работе установки при максимальной нагрузке.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word, и представлена на электронном носителе.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ | 5 |
| 1.1 Выбор катализатора для превращения Метанола в Олефины | 5 |
| 1.2 Параметры процесса..... | 9 |
| 1.2.1 Влияние разбавителя | 9 |
| 1.2.2 Воспроизводимость катализатора SAPO-34 после регенерации | 10 |
| 1.2.3 Влияние степени закоксованности катализатора на выход целевых продуктов | 11 |
| 1.3 Реактор превращения метанола в олефины | 13 |
| 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА | 15 |
| 2.1 Кинетика процесса..... | 21 |
| 3. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОЦЕССА..... | 27 |
| 4. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА | 32 |
| 5. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ..... | 35 |
| 5.1 Материальный баланс | 35 |
| 5.2 Энергетический баланс | 41 |
| 6. АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА | 46 |
| 7. БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОЕКТА..... | 47 |
| 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 48 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | 49 |
| Приложение А | 54 |

ВВЕДЕНИЕ

Метанол по своей простоте получения и не высокой стоимости является идеальным сырьем для органической химии. Спрос на легкие олефины, определяется потребностями производства полиолефинов. Сегодня почти 60% этилена и пропилена расходуются в производстве полиэтилена (полиэтилена низкой плотности, ПЭНП, полиэтилена высокой плотности, ПЭВП, и т. д.) и полипропиленовых полимеров. Большинство легких олефинов, производимых в настоящее время в нефтехимической промышленности – это побочные продукты парофазного крекинга и каталитического крекинга сырой нефти и широких фракций углеводородов. Ежегодный спрос на пропилен растет на 6%, а на этилен на 4%. Причина этого – увеличение потребления полипропилена, который вытесняет другие материалы и более дорогие полимеры. Производителем легких олефинов являются Северная Америка и Западная Европа. Однако в будущем прогнозируется строительство новых заводов на Ближнем Востоке, где затраты на сырье не так велики. На рис.1.1 представлено распределение мощностей производства этилена в мире.

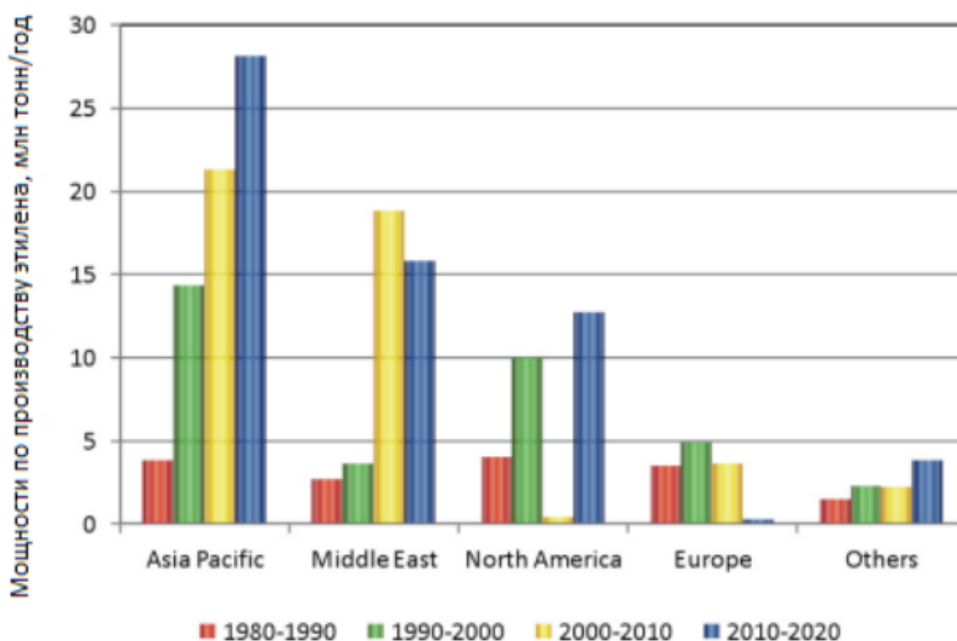


Рис. 1.1 – Распределение мощностей производства этилена в мире

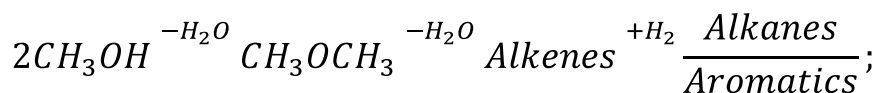
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Выбор катализатора для превращения Метанола в Олефины

Переработка спиртов в углеводороды позволяет получать: олефины, низшие парафины, а также углеводороды с большим числом атомов углерода, чем в первоначальном спирте. В настоящее время разработаны следующие процессы: МТО (Methanol-To-Olefins/метанол в олефины), МТР (Methanol-To-Propylene/метанол в пропилен), МТГ (Methanol-To-Gasoline/метанол в бензин).

Процесс метанол в олефины (МТО) протекает в несколько стадий, на первой стадии метанол на катализаторе, дегидратируется в диметилвый эфир (ДМЭ). Затем, на второй стадии происходит повторная дегидратация, вследствие чего диметилвый эфир превращается в этилен и пропилен (основные реакции с выходом целевых продуктов до 90%). Выход и состав реакционного газа из реактора сильно зависит от условий проведения процесса и от типа используемого катализатора.

Основная формула процесса МТО:



Причиной развития процессов МТО, МТР и МТГ является то, что в настоящее время большая доля произведенного этилена (до 90%) и пропилена (до 55%) производятся по технологии парового крекинга нефтяного сырья – нефти. Во-первых, это сырье является не возобновляемым ресурсом на планете, во-вторых требует применения высоких температур (порядка 800–900 °С). Преимуществом современных процессов МТО, МТР и МТГ является: использование в качестве сырья метанол, который в свою очередь, можно производить: газификацией древесины, угля, переработкой попутного и природного газов; температура технологического процесса равна 520-540 °С, которая поддерживается самой реакцией превращения, так как является экзотермической.

В настоящее время известно множество различных катализаторов. Очень хорошо зарекомендовали себя различные цеолиты, выбор которых зависит от целевого назначения процесса, также благодаря свойствам катализатора, можно регулировать селективность процесса

Основными катализаторами процессов МТО, МТР, МТГ являются: SAPO-34, ZSM-5, цеолит Y, цеолит β , морденит, SAPO-11, AlPO₄-5, SAPO-5, MeAPO-5, цеолит EU-2, H-ZSM-22. Из практики и мирового опыта, на катализаторе SAPO-34 при низком парциальном давлении метанола CH_3OH высокая селективность по олефинам, особенно по пропилену. Эксперименты по конверсии метанола на SAPO-34 показали, что можно добиться селективности до 90 %, со степенью конверсии метанола 100% (при наличии циркуляционного потока). Рабочие температуры процесса от 400 до 540 °С в зависимости от целевого продукта [8].

При малых температурах конверсия метанола не высокая, в большом объеме образуются CO , CO_2 и CH_4 , а также побочные продукты. С ростом температуры селективность процесса по олефинам увеличивается, с отношением этилен : пропилен в продуктах реакции: 0,5–1,5. Но из-за дезактивации катализатора постепенно снижается. Причиной дезактивации является образования кокса на теле катализатора, который перекрывает активные центры цеолита и происходит плавное затухание реакции.

Помимо катализатора SAPO-34, известен катализатор ZSM-5, который при температуре реакции равной 370 °С, позволяет достигнуть степени конверсии метанола до 85 %. Основными продуктами реакции являются: пропилен, бутены и различные углеводороды C₅–C₁₀. Их суммарная селективность следующая: легкие углеводороды C₂–C₃ – 39 %, а при температуре реакции равной 450 °С в присутствии воды (1:4) суммарная селективность по пропилену, бутилену и C₅+ углеводородам достигается: 51 %, 21,5 % и 15,5 % соответственно. При этом соотношение пропилена к этилену равно 12. На рис. 1.2 представлен график выхода углеводородов для различных спиртов.

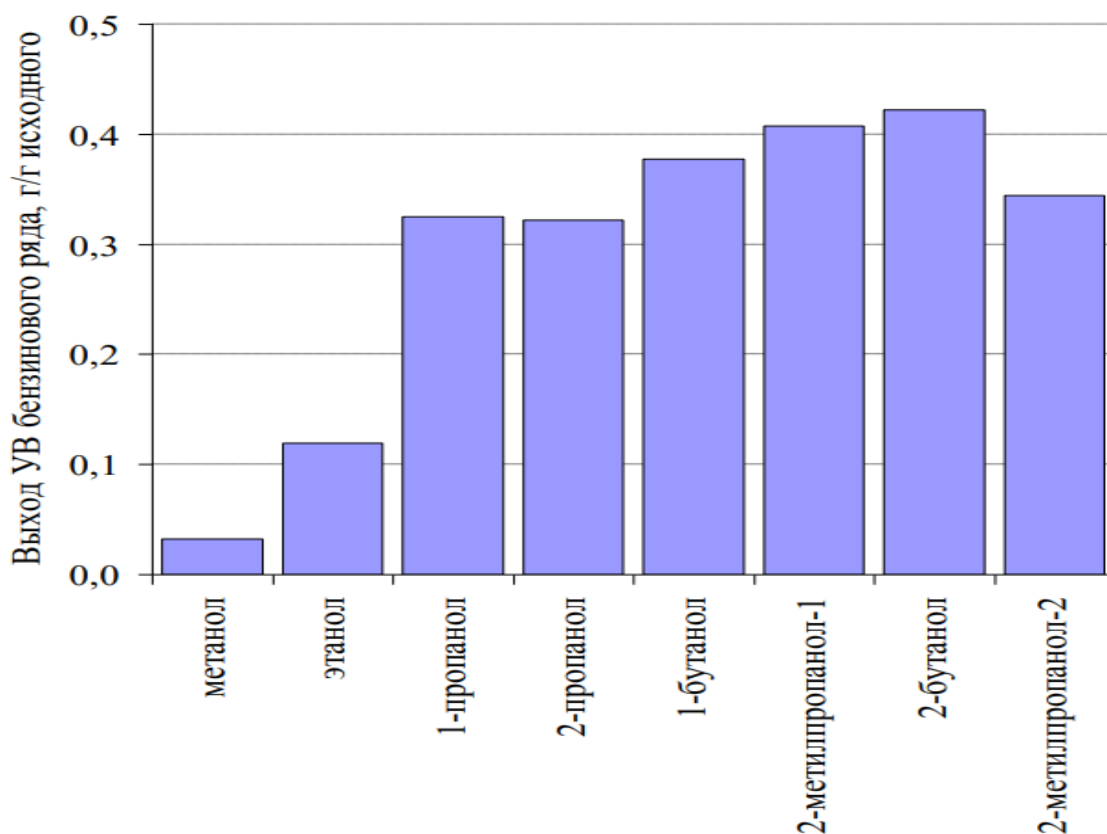


Рис. 1.2 - Выход углеводородов для различных спиртов при температуре равной 350 °С, времени реакции 2 часа и 1,46 моль «С» в виде спирта

Отсюда, катализатор SAPO-34 приводит к образованию легких олефинов. Ароматические соединения на данном катализаторе практически не образуются. Скорее всего, это связано с меньшим размером пор цеолита SAPO-34 по сравнению с катализатором ZSM-5 (рисунок 1.3). Подобное строение препятствует диффузии тяжелых и разветвленных углеводородов, в следствии чего увеличивается селективность по легким олефинам (рисунок 1.4) [8].

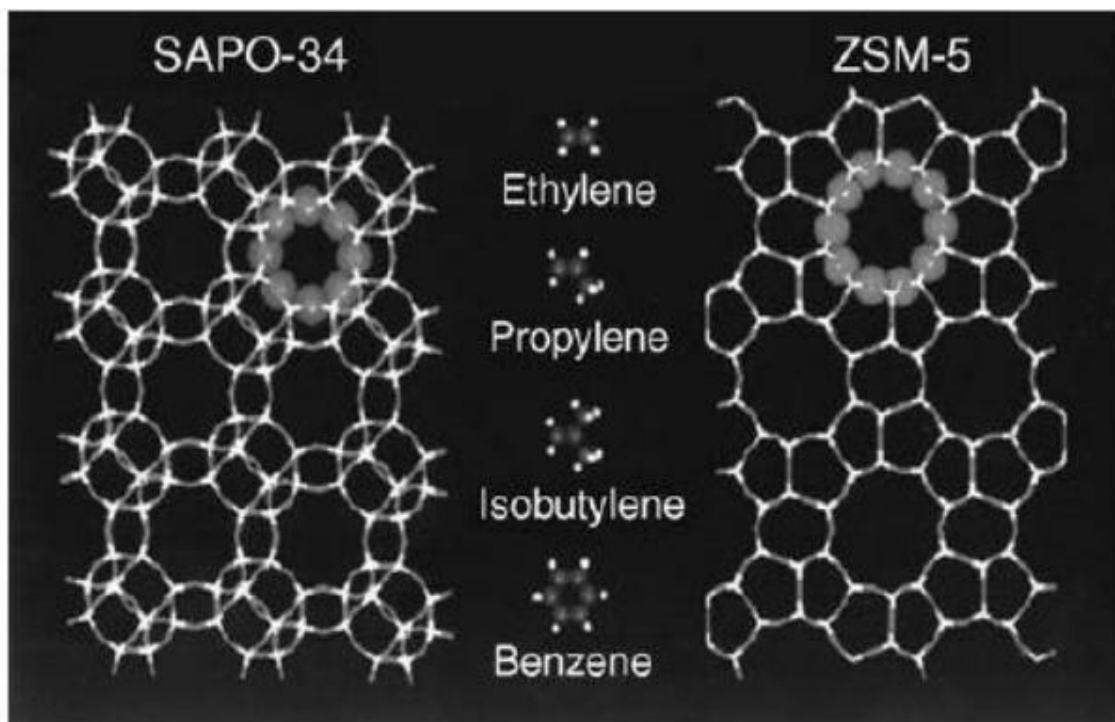


Рис. 1.3 - Структура катализаторов SAPO-34 и ZSM-5

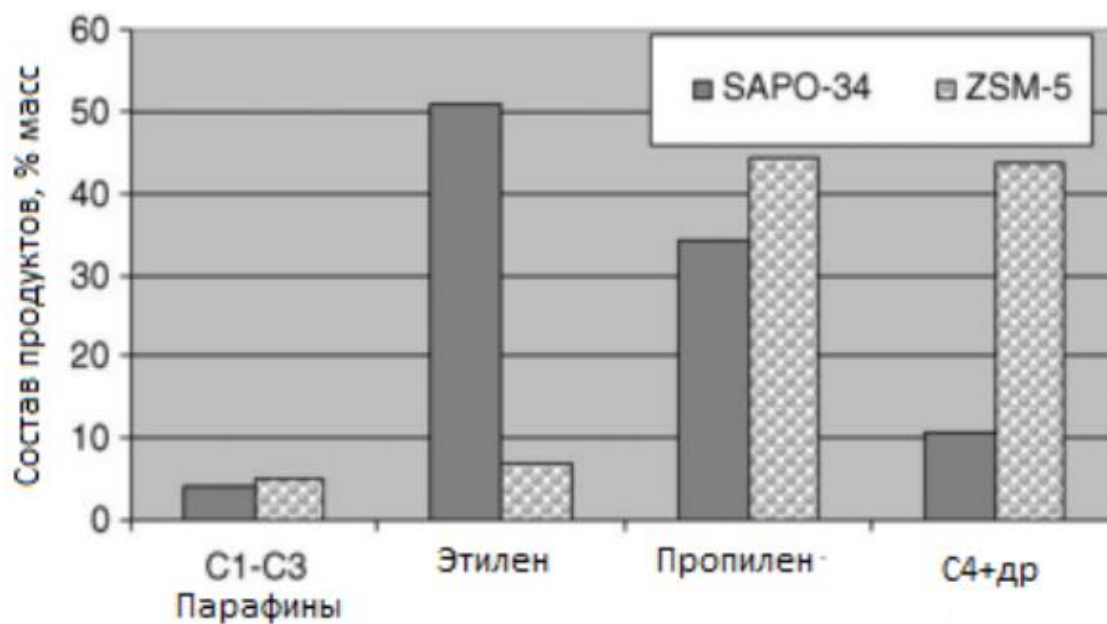


Рис.1.4 - Состав продуктов, получаемых на катализаторах SAPO-34 и ZSM-5

Таким образом, катализатор SAPO-34 является наиболее подходящим катализатором для процесса МТО.

1.2 Параметры процесса

1.2.1 Влияние разбавителя

Изменение парциального давления метанола, путем добавления разбавителя немного увеличивает селективность по легким олефинам, но также уменьшает закоксованность катализатора. Для непрерывного процесса МТО уменьшение дезактивации катализатора очень важный фактор, который влияет на стабильность процесса и время службы катализатора, уменьшение затрат на его регенерацию.

Время работы катализатора таким образом можно увеличить в 2 раза, при этом немного увеличиться селективность по этилену, в сравнении с использованием чистого метанола [8].

Таблица 1.1 - Зависимость выхода олефинов $C_2^= \div C_4^=$ % масс от времени работы катализатора SAPO-34 в присутствии воды в сырье и в ее отсутствии $V_{N_2} = 2000 \text{ ч}^{-1}, V_{MeOH} = 1 \text{ ч}^{-1}, T = 375 \text{ }^\circ\text{C}, P = 0,1 \text{ МПа}$

| Время работы катализатора, ч | MeOH | | | MeOH + H ₂ O 21 Об | | |
|------------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------|--------------------|
| | Этилен C_2H_4 | Пропилен C_3H_6 | Бутены C_4H_8 | Этилен C_2H_4 | Пропилен C_3H_6 | Бутены C_4H_8 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 0,5 | 19,0 | 40,0 | 18,0 | 24,4 | 35,0 | 13,0 |
| 1,0 | 22,0 | 38,0 | 16,0 | 24,9 | 35,0 | 12,4 |
| 1,5 | 26,0 | 37,0 | 11,0 | 28,0 | 34,5 | 12,0 |
| 2,0 | 30,0 | 35,0 | 9,0 | 31,0 | 34,4 | 11,0 |
| 2,5 | 15,0 | 25,0 | 7,0 | 29,0 | 30,0 | 10,5 |
| 3,0 | 6,0 | 5,0 | 2,5 | 27,0 | 27,0 | 10,0 |
| 3,5 | 3,0 | 5,0 | 2,5 | 24,0 | 25,0 | 9,6 |
| 4,0 | 1,0 | 3,0 | 3,0 | 20,0 | 22,0 | 9,2 |

Молекулы воды блокируют сильные кислотные центры цеолита, препятствуя превращению этилена в углеводороды с большой

молекулярной массой. Отсюда следует, что добавление разбавителя существенно увеличивает стабильность работы катализатора, а также увеличивает выход целевых продуктов.

1.2.2 Воспроизводимость катализатора SAPO-34 после регенерации

Согласно сведениям проведенных экспериментов – катализатор SAPO-34 сохраняет свои свойства после неоднократной регенерации. Данные представлены на рис. 1.5.

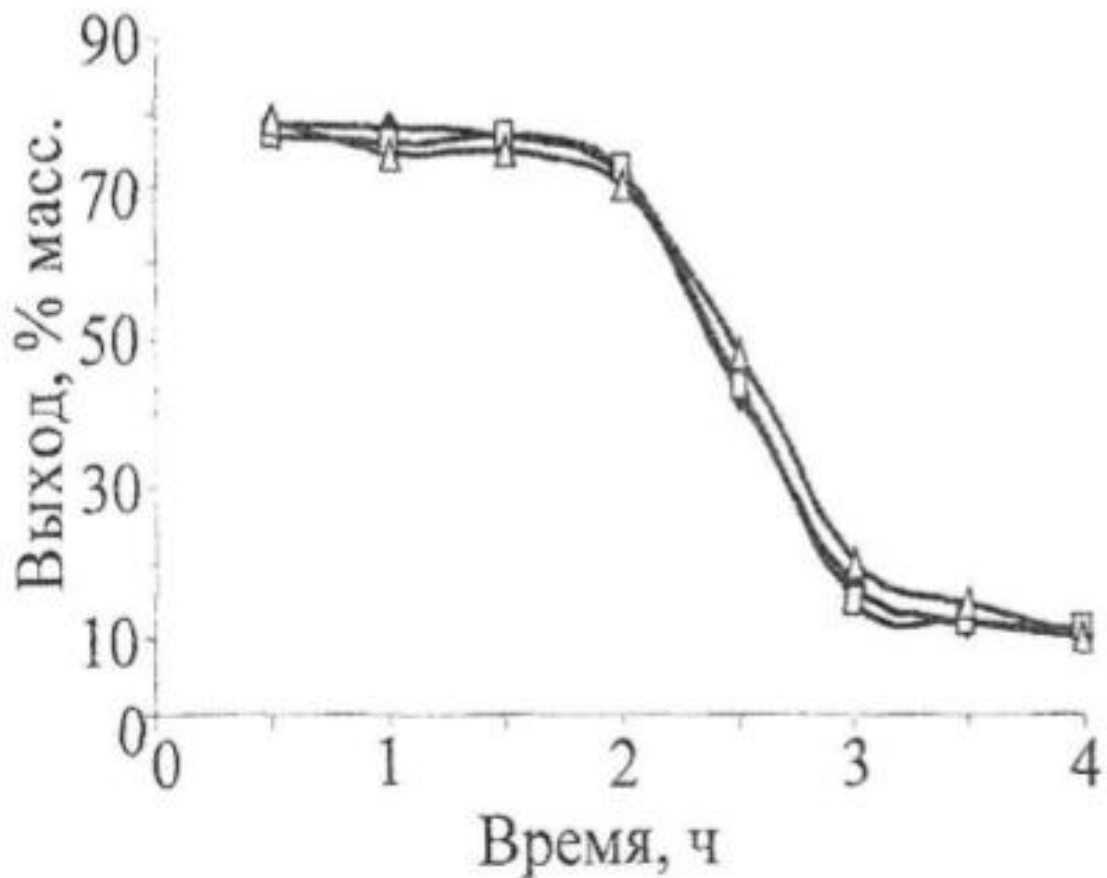


Рис.1.5 - Суммарный выход олефинов $C_2^= \div C_4^=$ \blacklozenge - свежий образец, \square - после первой регенерации, \triangle - после второй регенерации $V_{N_2} = 2000\text{ч}^{-1}$, $V_{MeOH} = 7\text{ч}^{-1}$, $T = 375^\circ\text{C}$, $P = 0,1\text{МПа}$

Подобное качество катализатора SAPO-34 объясняется тем, что после регенерации образца его кислотные свойства, отвечающие за образование олефинов, практически не меняются (рис.1.6). Следовательно, катализатор SAPO-34 является эффективным катализатором конверсии метанола в

низшие олефины, использование воды в качестве разбавителя повышает время его стабильной работы.

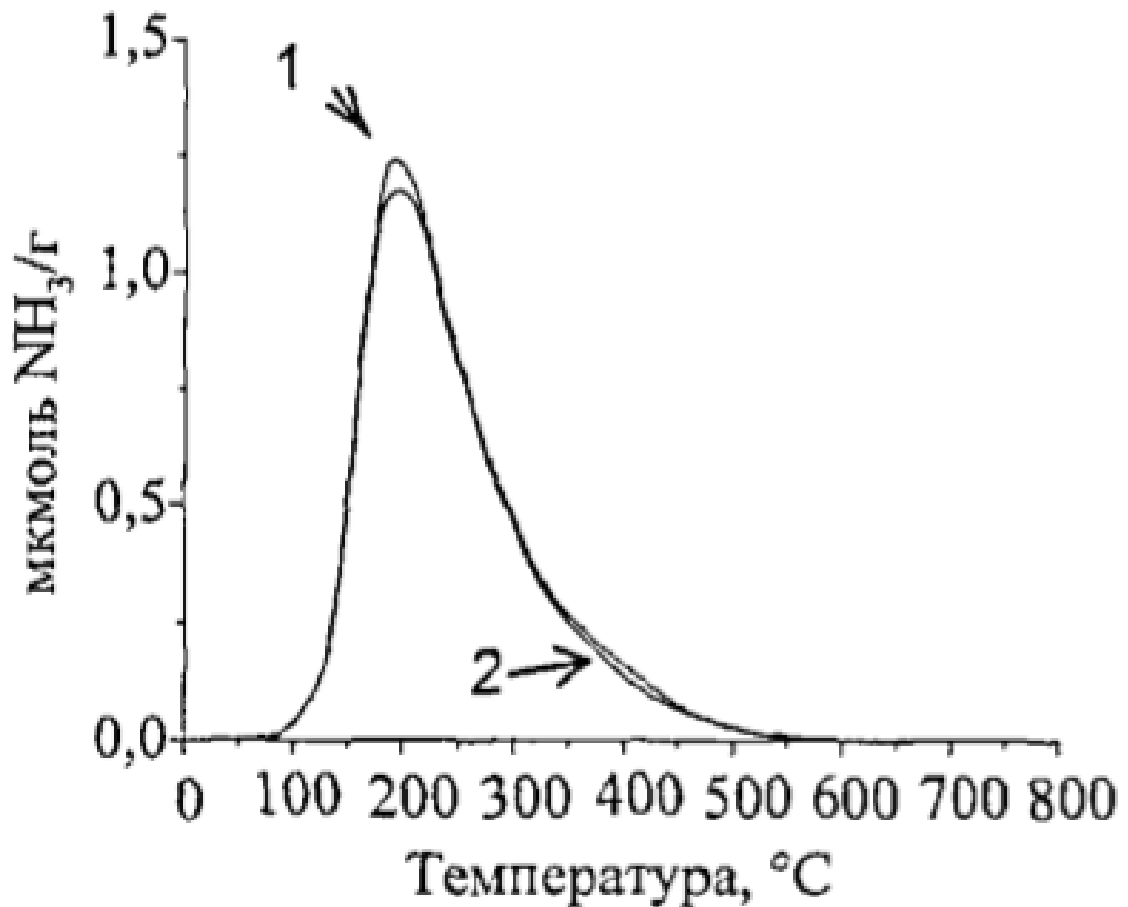


Рисунок 1.6 - Кислотные свойства SAPO-34 до и после регенерации, 1- свежий образец, 2- после регенерации

1.2.3 Влияние степени закоксованности катализатора на выход целевых продуктов

Реакция превращения метанола в олефины экзотермична. Избыток тепла от реакции нарушает оптимальные условия реакции, повышая температуру до критических уровней. Поэтому крайне важно контролировать температуру внутри реактора, чтобы иметь возможность оптимально конвертировать метанол в олефины и минимизировать образование побочных продуктов. Температура может быть проконтролирована путем - охлаждения катализатора, используемого в реакции конверсии. Другой способ управления теплотой реакции - это регулировка температуры питающего потока. Однако регулировка

температуры питающего потока не позволит быстро изменить температуру реакции, так как катализатор внутри реактора имеет очень большой объем.

При процессе превращения метанола в олефины, катализатор закоксовывается. Накопление кокса на катализаторе снижает его активность. По мере увеличения коксового осадка на катализаторе меньшая часть исходного сырья превращается в целевые продукты. Поэтому необходима регенерация катализатора путем сжигания кокса на воздухе. Закоксованность катализатора зависит от температуры и содержания воды в исходном сырье. Однако кокс не просто оказывает дезактивирующее действие, активный кокс также повышает селективность по этилену, увеличивается с 11,3 мол.% на свежем катализаторе до 20,1 мол.% с 12,3 мас.% кокса, нанесенного на катализатор. Это явление возникает потому, что осажденный кокс увеличивает селективность катализатора SAPO-34, создавая стерическую помеху. Важно подобрать реактор таким образом, чтобы в нем поддерживался относительно высокий уровень кокса, приблизительно в пределах от 2 до 20 мас.%. Высокий средний уровень кокса может быть поддержан как раз при помощи регенерированной части катализатора. Стадия регенерации катализатора путем удаления кокса по средствам сжигания его кислородом, восстановит каталитическую активность катализатора. Для повышения селективности к легким олефинам предпочтительно регенерировать только часть каталитического материала, а остальную часть охлаждать [7].

1.3 Реактор превращения метанола в олефины

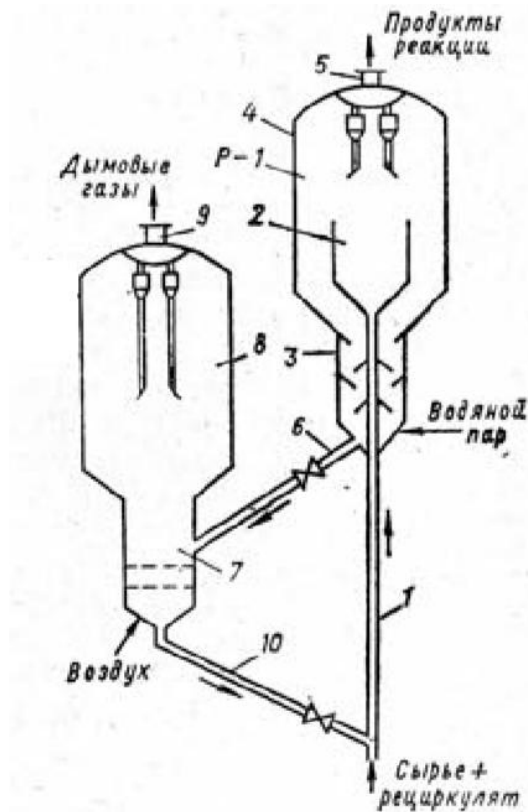


Рис. 1.7 - Реактор превращения метанола в легкие олефины

Реактор, используемый в реакции МТО (рис. 1.7, схема В) состоит из верхней отключающей камеры и нижней реакционной камеры. Нижняя реакционная камера содержит плотную фазовую зону, которая работает в пределах поверхностной скорости около 0,5 и 1,5 м/с. Переходная фазовая зона расположена над плотной фазовой зоной и простирается от нижней реакционной камеры в верхнюю отключающую камеру. Поверхностная скорость переходной зоны находится в пределах 0,5-3 м/с. По мере того как газ, непрореагировавшее сырье и продукты, перемещаются через камеру реактора к отключающей камере, поток несет закоксованные частицы катализатора. Когда смесь частиц катализатора и продукта реакции достигает верхней части реакторной камеры, раздаточный рукав выгрузки сбрасывает частицы катализатора и продуктов реакции в нижнюю часть отводной камеры гравитационного слоя. Частицы катализатора, остающиеся в потоке продукта реакции, продолжают движение вверх к фазовым сепараторам, таким как циклоны, которые

отделяют катализатор от пара продукта. Пары продукта подаются в секцию восстановления продукта.

Катализатор, отделенный от паров продукта через циклоны переносится к низу отключающей камеры. Часть катализатора, осевшая внутри камеры накапливается и направляется в охладитель катализатора (рис. 1.7, схема С), а другая часть - в регенератор. Охладитель катализатора имеет диаметр от 1,8 до 2,5 метров, с предпочтительным количеством охлаждающих трубок от 75 до 200. Использование охлаждающих трубок позволяет восстанавливать и отводить избыточное тепло от катализатора и произвести пар, который может быть использован в других технологических процессах. Для регулирования, выходящего из реактора катализатора, и поступающего таким образом в охладитель, используется рециркуляционный клапан. Он позволяет регулировать температуру в реакторе. Температура выходящего из охладителя катализатора, может быть на 40 °С ниже средней температуры самого реактора.

Катализатор, подаваемый в регенератор (рис.1.7, схема А) нагревается в присутствии кислорода до температуры от 550 до 780 °С. Количество кислорода, оставшегося в дымовых газах после сжигания, должно составлять от 0,1 до 5 об.%. При этих температурах кокс, осажденный на катализаторе, будет сжигаться. Для достижения полной регенерации частиц катализатора и достижения полного сгорания требуется температура внутри реактора 730 °С.

Катализатор и газ регенерации пропускают вверх от более низкой зоны сгорания к верхней зоне. По мере того как смесь катализатора и газа пропускается через регенератор, происходит сгорание кокса, произведенная теплота поглощается относительно свободным от углерода катализатором, для контроля температуры внутри регенератора и возвращения катализатора в реактор при подходящей температуре. Регенерированные частицы катализатора можно вернуть в реактор при

температуре на $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже, чем температура катализатора вошедшего в реактор, путем отключения камеры. Средний уровень кокса на регенерированных частицах катализатора должен составлять менее 0,2 мас.% от молекулярного сита в частице катализатора. Температура регенератора может регулироваться путем извлечения регенерированного катализатора и пропускания его через охладитель, для того чтобы сформировать охлажденный регенерированный состав катализатора. Охлажденный катализатор, возвращаемый в регенератор, смешивается с катализатором, содержащим кокс, и работает в качестве инертного материала, поглощающего тепло.

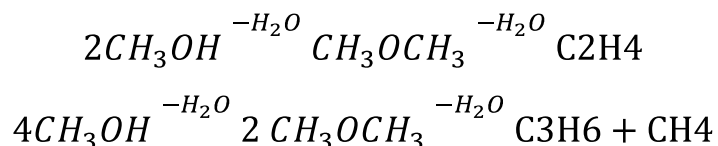
Количество катализатора, передаваемого в регенератор, должно составлять от 5 до 100% или предпочтительное от 30 до 50%. Катализатор непрерывно циркулирует через реакционную зону и зону рециркуляции при массовом соотношении катализатора в реакционной зоне к общему количеству катализатора в реакционной и рециркуляционной зонах при значении 0,3-0,7:1. Скорость рециркуляции в 10-50 раз превышает общую скорость подачи метанола в реакционную зону. Катализатор удаляется из реактора в регенератор со скоростью примерно от 0,1 до 0,3 от общей скорости подачи метанола [7].

Расчет с описанием химического реактора произведен в приложение А.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

При проведении процесса на первой стадии водно-метанольный раствор, в реакторе на катализаторе SAPO-34, при температуре $500 \div 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлением 0,3МПа дегидратируется в диметилвый эфир (ДМЭ). Затем, на второй стадии химического превращения происходит повторная потеря воды с получением этилена и пропилена. Дальнейшая технологическая схема представляет собой систему ректификационных колонн, разделяющих готовый продукт от побочных продуктов реакции.

Основная реакция технологического процесса:



Степень конверсии метанола на катализаторе за один проход $\approx 80\%$, при этом, на второй стадии диметиловый эфир при дегидратации превращается в этилен и пропилен. Побочными продуктами являются также: водород, метан, этан, пропан, бутан, бутилен и пиробензин. Конверсия близкая к 100% метанола достигается за счет рециркуляции непрореагировавших веществ, которые отбираются в абсорбере АБ-1, при помощи отмывки свежим метанолом.

Селективность процесса представлена в таблице №2. Данные, представленные в таблице, получены на основе анализа результатов экспериментов, проведенных в диссертационных работах по данной теме [2, 3, 4, 6, 7, 8].

Таблица 2.1 - Селективность процесса МТО

| № п/п | Продукты реакции | | Реакционная смесь до реактора | Реакционная смесь после реактора |
|-------|---|------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| | | | %масс | %масс |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | CH ₃ OCH ₃ | Диметиловый эфир | - | 4,44 |
| 2 | C ₂ H ₄ | Этилен | - | 13,25 |
| 3 | C ₃ H ₆ | Пропилен | - | 8,03 |
| 4 | C ₃ H ₈ | Пропан | - | 0,59 |
| 5 | C ₄ H ₁₀ | Бутан | - | 2,65 |
| 6 | C ₅ + | Пиробензин | - | 0,64 |
| 7 | H ₂ , C ₁ , C ₂ , C ₃ | | - | 0,93 |
| 8 | CO _x | | - | 0,13 |
| 9 | Coke | Кокс | - | 0,82 |
| 10 | H ₂ O | Вода | 44,44 | 62,36 |
| 12 | CH ₃ OH | Метанол | 55,56 | 6,17 |
| 11 | Итого: | | 100 | 100 |

Температурный режим в реакторе напрямую зависит от величины выхода целевых продуктов, образования кокса и количества побочных продуктов. При температуре и давлении $T = 375^\circ\text{C}$, $P = 0,1\text{МПа}$

суммарный выход олефинов $C_2 - C_4$ (рис. 2.1 а) составляет 78%. Выход метана CH_4 составляет не более 5%, углеводородов C_5 и выше не более 3 %.

Как видно (рис. 2.1 б), выход этилена C_2H_4 в плавно увеличивается, а выход пропилена C_3H_6 (рис. 2.1 в) уменьшается, после работы катализатора, в следствии закоксованности, его активность и селективность падает. Выход этана C_2H_6 и пропана C_3H_8 в сумме составляет примерно 10-12% Выход бутенов C_4H_8 (рис. 2.1 г) уменьшается во времени, а бутанов C_4H_{10} практически не изменяется и не превышает 2%.

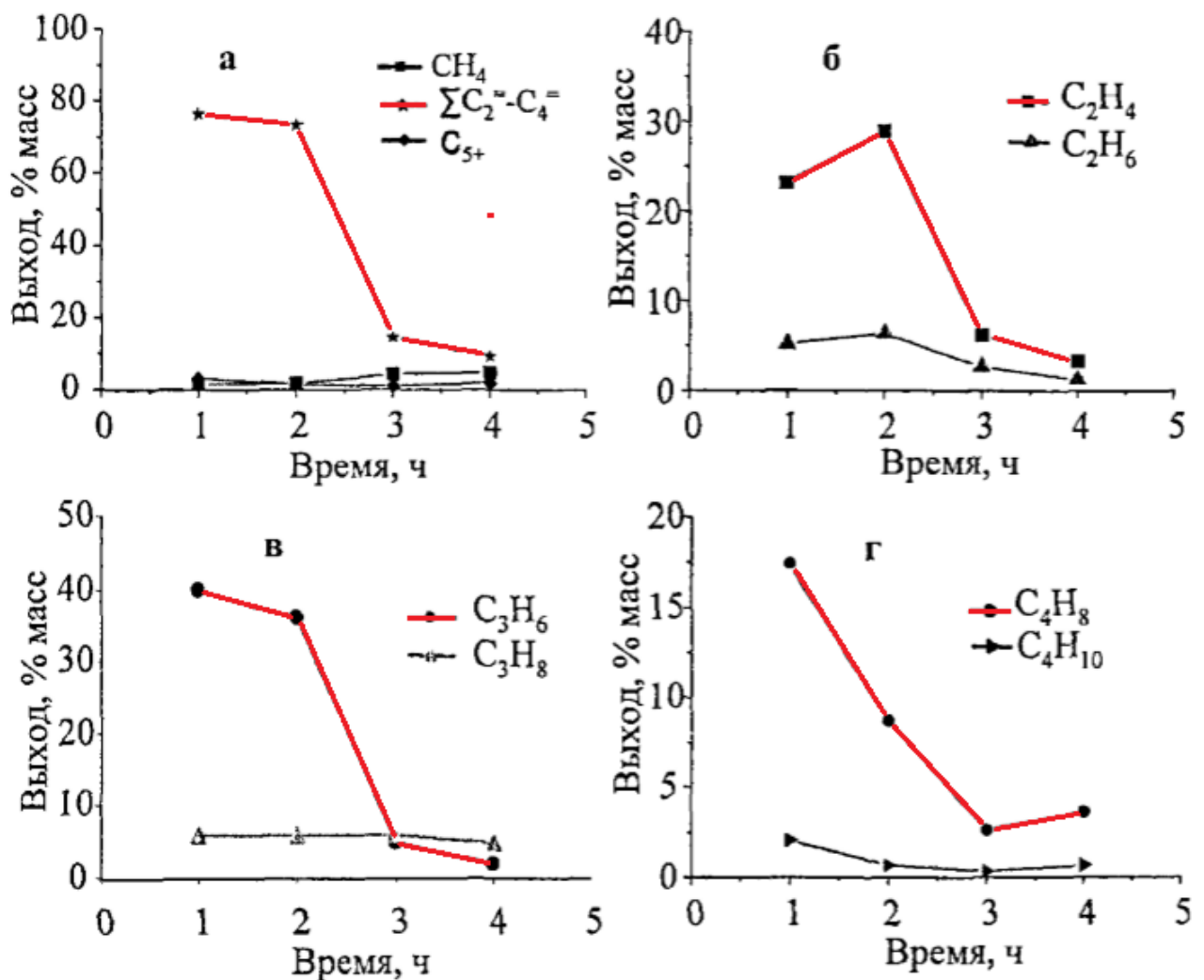


Рис.2.1 - Зависимости выходов продуктов реакции от времени работы катализатора без регенерации

$$V_{N_2} = 2000 \text{ ч}^{-1}, V_{MeOH} = 1 \text{ ч}^{-1}, T = 375 \text{ }^\circ\text{C}, P = 0,1 \text{ МПа}$$

Как следует из представленных данных, при повышении температуры до 450°C происходит увеличение метанообразования, а выход этилена и пропилена снижается. Однако, при увеличении объемной скорости CH_3OH до 7 ч⁻¹ при 450°C наблюдается резкое повышение выхода этилена.

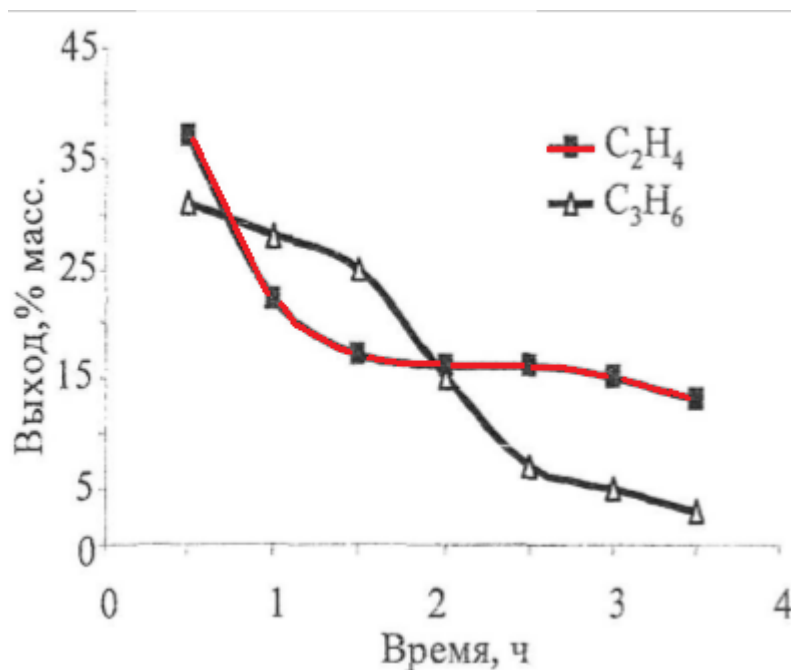


Рис. 2.2 - Зависимость выхода этилена C_2H_4 и пропилена C_3H_6 от времени работы катализатора без регенерации $V_{N_2} = 2000\text{ч}^{-1}$, $V_{MeOH} = 1\text{ч}^{-1}$, $T = 375\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,1\text{МПа}$

Как следует из представленных данных выход этилена с увеличением времени работы катализатора практически не меняется, а выход пропилена, наоборот, при этих условиях, уменьшается. Снижение активности катализатора во времени связано с закоксовыванием кислотных центров катализатора, ответственных за образование олефинов, и закупориванием узких пор и каналов цеолита.

В технологии превращения метанола в диметилвый эфир должен быть предусмотрен постоянный вывод катализатора на регенерацию. Это позволит вести работу непрерывно, поддерживать постоянную работоспособность катализатора, что в свою очередь даст возможность уменьшить выход побочных продуктов и увеличить выход целевых.

В случае использования ДМЭ в качестве исходного сырья, его конверсия (рис.2.3) и выход низших олефинов (рис.2.4) на цеолите SAPO-34 существенно ниже, а катализатор дезактивируется быстрее, чем в случае использования метанола в качестве исходного сырья.

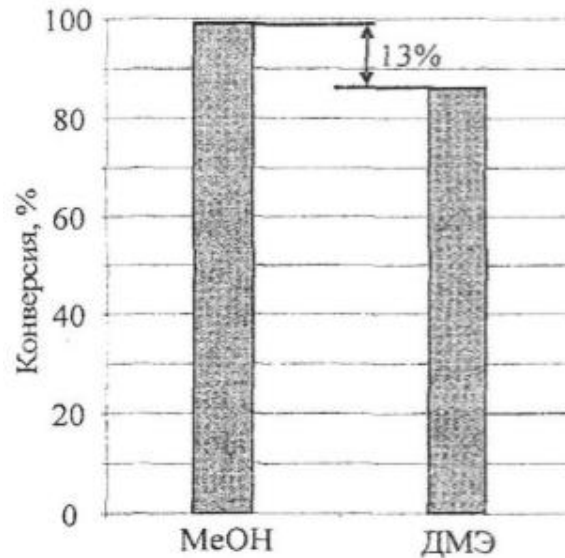


Рис.2.3 – Конверсия ДМЭ и MeOH на SAPO-34

$$V_{N_2} = 2000\text{ч}^{-1}, V_{MeOH} = 1\text{ч}^{-1}, V_{DMЭ} = 500\text{ч}^{-1}, T = 375\text{ }^\circ\text{C}, P = 0,1\text{МПа}$$

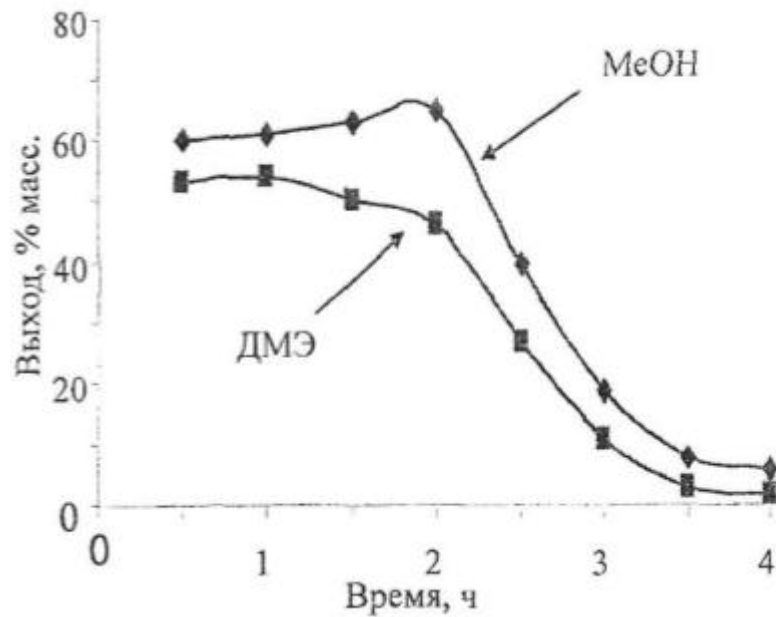


Рис. 2.4 – Выход олефинов $C_2 \div C_4$ в зависимости

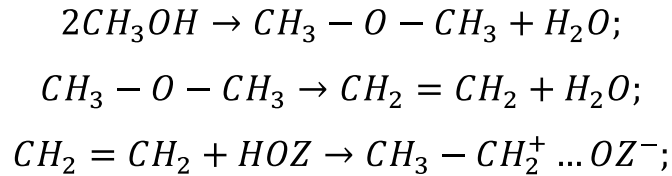
от природы сырья и времени работы катализатора

$$V_{N_2} = 2000\text{ч}^{-1}, V_{MeOH} = 1\text{ч}^{-1}, V_{DMЭ} = 500\text{ч}^{-1}, T = 375\text{ }^\circ\text{C}, P = 0,1\text{МПа}$$

Это связано со свойствами выбранного катализатора SAPO-34. Он обладает малым размером пор, и молекулы ДМЭ вероятнее всего не могут эффективно проникать в каналы и поры цеолита к активным центрам.

Вследствие чего катализатор SAPO-34 проявляет меньшую селективность в конверсии ДМЭ, в сравнении с метанолом [8].

Общий путь протекания процесса конверсии метанола, выглядит следующим образом [7]:



Подробная схема превращения метанола в легкие олефины приведена на рис. 2.5.

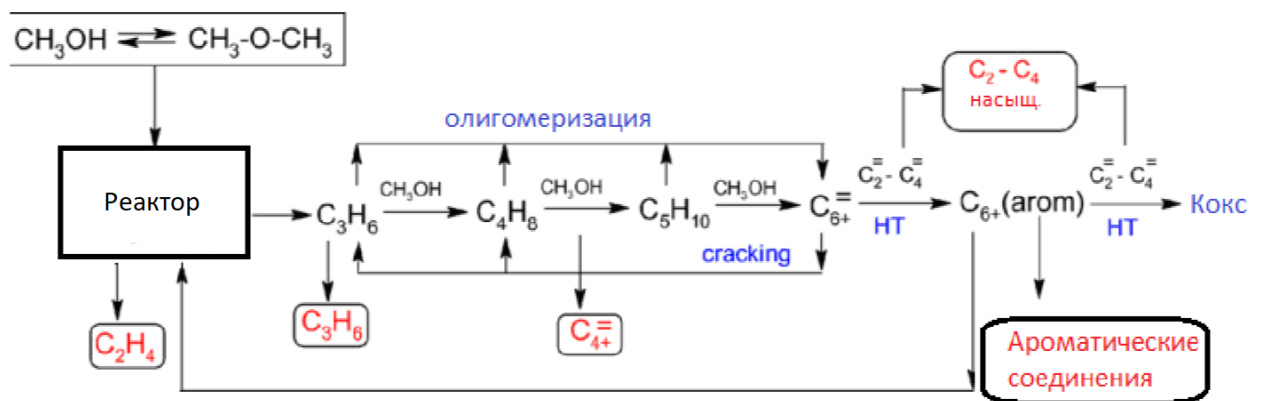


Рис. 2.5 – Схема превращения метанола в легкие олефины

2.1 Кинетика процесса

Согласно кинетической модели реакции, константа скорости имеет следующую зависимость от температуры:

$$k_i = k_{0i} \times \exp -\frac{E_{ai}}{R} \times \frac{1}{T} - \frac{1}{733} ;$$

где k_i – константа скорости химической реакции при данной температуре;

k_{0i} – предэкспоненциальный множитель, моль/кгкат/час;

E_{ai} – энергия активации, Дж/моль;

R – газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль*К);

T – температура реакции, К.

Механизм процесса представляет собой совокупность 17 реакций между 15 различными соединениями, указаны в таблице №3, при этом учитывается эффект разбавления водой (Z) [8].

Таблица 2.2 – Протекающие реакции при конверсии метанола

| № | Реакция | Скорость реакции (моль/кгкат/час) | k_0 | E_a |
|-----|---|---|--|----------------------------------|
| | | | $\frac{\text{моль} \times \text{час}}{\text{кгкат}}$ | $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1. | $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | Считается равновесной | - | - |
| 2. | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$ | $r_1 = k_1 C_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{C}_3\text{H}_6} Z^2$ | 71,31 | $1,16 \times 10^2$ |
| 3. | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ | $r_2 = k_2 C_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{C}_4\text{H}_8} Z^2$ | $3,39 \times 10^2$ | $2,23 \times 10^2$ |
| 4. | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_5\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2\text{O}$ | $r_3 = k_3 C_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{C}_5\text{H}_{10}} Z^2$ | $2,61 \times 10^2$ | 92,33 |
| 5. | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ | $r_4 = k_4 C_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{C}_6\text{H}_{12}} Z^2$ | $3,39 \times 10^2$ | 52,26 |
| 6. | $\text{C}_7\text{H}_{14} \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8$ | $r_5 = k_5 C_{\text{C}_7\text{H}_{14}} Z - k_5^{-1} C_{\text{C}_3\text{H}_6} C_{\text{C}_4\text{H}_8}$ | $2,87 \times 10^3$ | 45,34 |
| 7. | $\text{C}_6\text{H}_{12} \leftrightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6$ | $r_6 = k_6 C_{\text{C}_6\text{H}_{12}} Z - k_6^{-1} C_{\text{C}_3\text{H}_6}^2 Z^2$ | $2,21 \times 10^2$ | 14,09 |
| 8. | $\text{C}_6\text{H}_{12} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_8$ | $r_7 = k_7 C_{\text{C}_6\text{H}_{12}} Z - k_7^{-1} C_{\text{C}_2\text{H}_4} C_{\text{C}_4\text{H}_8} Z^2$ | 75,70 | 4,05 |
| 9. | $2\text{C}_5\text{H}_{10} \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ | $r_8 = k_8 C_{\text{C}_5\text{H}_{10}}^2 Z^2 - k_8^{-1} C_{\text{C}_4\text{H}_8} C_{\text{C}_6\text{H}_{12}} Z^2$ | 33,43 | $1,19 \times 10^2$ |
| 10. | $2\text{C}_4\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_5\text{H}_{10}$ | $r_9 = k_9 C_{\text{C}_4\text{H}_8}^2 Z^2 - k_9^{-1} C_{\text{C}_3\text{H}_6} C_{\text{C}_5\text{H}_{10}} Z^2$ | 30,83 | 3,03 |
| 11. | $\text{C}_7\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_8 + 3\text{H}_2$ | $r_{10} = k_{10} C_{\text{C}_7\text{H}_{14}} Z$ | 25,33 | $1,44 \times 10^2$ |
| 12. | $2\text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{10} + 3\text{H}_2$ | $r_{11} = k_{11} C_{\text{C}_4\text{H}_8}^2 Z^2$ | 0,90 | 48,33 |

| | | | | |
|-----|---|---|--------------------|--------------------|
| 13. | $2C_8H_{10} \leftrightarrow C_7H_8 + C_9H_{12}$ | $r_{12} = k_{12}C_{C_8H_{10}}^2Z^2 - k_{12}^{-1}C_{C_7H_8}C_{C_9H_{12}}Z^2$ | $2,45 \times 10^2$ | $1,26 \times 10^2$ |
| 14. | $C_9H_{12} + H_2 \rightarrow C_8H_{10} + CH_4$ | $r_{13} = k_{13}C_{C_9H_{12}}Z$ | 3,80 | $1,06 \times 10^2$ |
| 15. | $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ | $r_{14} = k_{14}C_{C_2H_4}Z$ | 1,29 | 36,08 |
| 16. | $C_3H_6 + H_2 \rightarrow C_3H_8$ | $r_{15} = k_{15}C_{C_3H_6}Z$ | 1,1553 | 77,22 |
| 17. | $C_4H_8 + H_2 \rightarrow C_4H_{10}$ | $r_{16} = k_{16}C_{C_4H_8}Z$ | 1,85 | 3,15 |

Предположительная общая схема конверсии метанола и его математическая модель, а также схема реакций процесса конверсии представлены на рис. 2.5 и 2.6 соответственно.

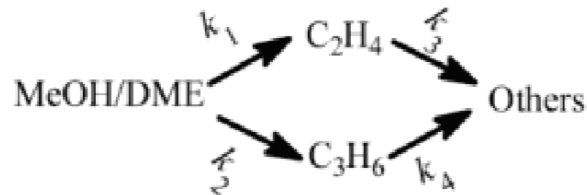


Рис. 2.5 – Общая схема процесса конверсии метанола

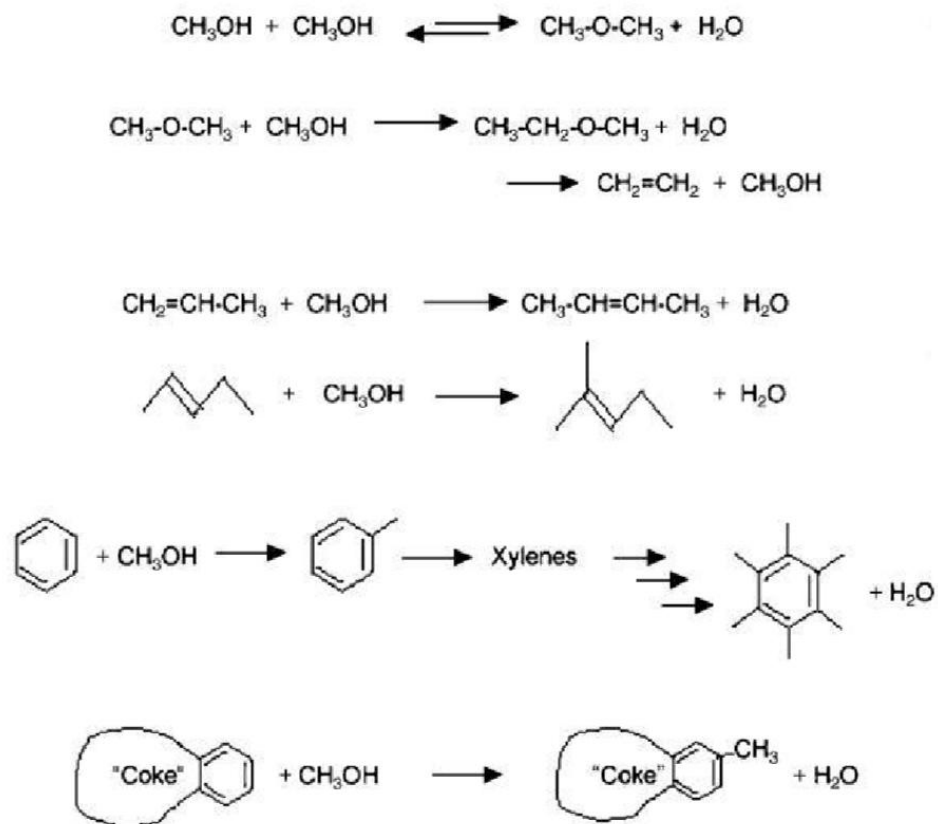


Рис. 2.6 – Предположительные реакции процесса конверсии метанола

Математическая модель процесса описывается следующими уравнениями:

$$-\frac{d \text{MeOH}_{DME}}{d\tau} = k_{obs} \text{MeOH}_{DME} ;$$

, где k_{obs} – константа скорости расход метанола и диметилового эфира;

$$\frac{d C_2H_4}{d\tau} = k_i \text{MeOH}_{DME} - k_3 C_2H_4 ;$$

, где k_i – константа скорости расходования метанола и диметилового эфира;

$$\frac{d C_3H_6}{d\tau} = k_2 \text{MeOH}_{DME} - k_4 C_3H_6 ;$$

$$\frac{C_2H_4}{\text{MeOH}_{DME}} = \frac{k_i k_{obs} \left(1 - \frac{1 - X_{\text{MeOH}_{DME}}}{k_{obs} - 1}\right)^{\frac{k_3}{k_{obs} - 1}}}{k_3 k_{obs} - 1} ;$$

, где $X_{\text{MeOH}_{DME}}$ – степень конверсии равновесной смеси метанола и диметилового эфира;

$$\frac{C_3H_6}{\text{MeOH}_{DME}} = \frac{k_2 k_{obs} \left(1 - \frac{1 - X_{\text{MeOH}_{DME}}}{k_{obs} - 1}\right)^{\frac{k_4}{k_{obs} - 1}}}{k_4 k_{obs} - 1} ;$$

Таким образом, процесс конверсии метанола включает в себя следующие этапы:

- 1) Образование диметилового эфира из метанола;
- 2) Образование С–С связи;

3) Метилирование, олигомеризация и циклизация первичных продуктов крекинга с образованием высших олефинов и ароматических соединений.

Для первой стадии предложена следующая схема превращений (рис. 2.7)

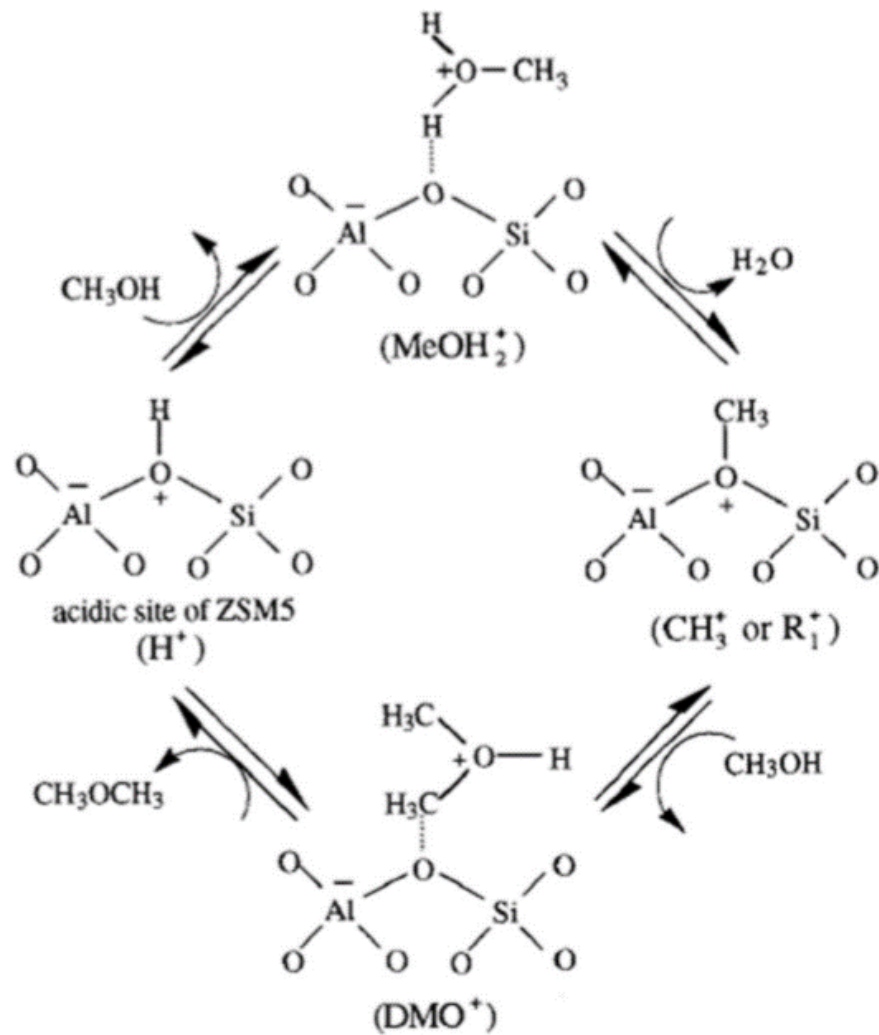


Рис. 2.7 - Предположительная схема образования диметилового эфира из метанола [7]

Общее количество кинетических и адсорбционных параметров, необходимых для описания МТО-процесса, равняется 33. Численные значения данных параметров могут быть получены из экспериментальных данных. Существует множество кинетических моделей, базирующихся более чем на 30 теоретически вычисленных параметрах. Согласно всем этим моделям этилен является продуктом первичного крекинга метанола, а вот пропилен представлен как продукт вторичных преобразований.

Однако основной проблемой с этим катализатором является образование кокса во время реакции. Кокс оказывает дезактивирующее действие на катализатор и поэтому есть необходимость регенерации катализатора, как показано на рисунке 3.1. После стадии превращения, различные продукты в реакционном газе должны быть разделены с использованием соответствующих методов разделения.

Процесс МТО, включает нисходящую последовательность разделения. Во-первых, из воды отделяются посторонние примеси, затем подготовленная вода и подаваемый газ подаются в последовательность процессов очистки.

Для превращения метанола в легкие олефины по схеме МТО выгодно использовать циркулирующий кипящий слой с регенерацией катализатора (рис.3.1). Реактор с псевдоожиженным слоем обеспечивает наилучшие технологические характеристики. Циркуляция катализатора в отдельном регенераторе позволяет сжечь Кокс для восстановления первоначальных качеств катализатора и последующего ввода его в работу. Кроме того, поскольку процесс МТО, так и сжигание кокса являются экзотермическими, то такой тип реактора подходит больше всего, поскольку позволяет удалять генерируемое тепло из системы. Подобный реактор используется на установке МТО в Норвегии, и прекрасно зарекомендовал себя в ходе своей эксплуатации.

Регенерированный катализатор постоянно возвращается в реактор. Тепло реакции снимается во встроенном теплообменнике, при этом получается водяной пар. Воздух, подаваемый на регенерацию, подогревается в рекуперативном теплообменнике, отходящим воздухом после регенерации. Реакционный газ конверсии метанола после конденсатора E-1 и сепаратора G-1 для отделения воды, компримируется компрессором K-1 и подается в абсорбер A-1 на извлечение не продиссоциированного ДМЭ, затем реакционный газ подается в ректификационную колонну F-1 для удаления углекислого газа. Сверху

колонны подается раствор гидроксида натрия $NaOH$, а из куба колонны отводится водный раствор соды $Na_2CO_3 + H_2O$. Затем реакционный газ поступает на окончательную сушку в адсорберы J-1 или J-2 наполненные сорбентом. Сушка смеси реакционных газов производится в работающих попеременно адсорберах, когда один адсорбер в работе, второй стоит на регенерации. Время рецикла работы около 24 часов. Влага из цеолита удаляется нагретым метаном, следующим на сжигание, затем происходит охлаждение холодным метаном.

Выделенные в системе ректификации продукты поступают в реакторы R-1 и R-2. Реакторы работают попеременно: один в режиме конверсии углеводородов, другой в режиме регенерации (подаваемый с воздухом кислород выжигает углеродистые отложения). Исходная смесь подогревается в рекуперативном теплообменнике выходящим из реактора реакционным газом. Катализатор расположен в трубках реактора. Тепло для конверсии углеводородов подводится в межтрубное пространство реактора дымовыми газами, полученными при сжигании метановой фракции, выделенной в системе ректификации. Дымовые газы из межтрубного пространства используются для получения пара в котле-утилизаторе. Восстановление катализатора осуществляется отработанным воздухом после регенерации. Для отбора тепла регенерации в межтрубное пространство вместо газов сжигания, подается воздух на охлаждение. Выходящий из межтрубного пространства горячий воздух подается в рекуперативный теплообменник, для осуществления подогрева входного воздуха.

Реакционный газ конверсии парафинов $C_2 \div C_4$ охлаждается в рекуперативном теплообменнике, компримируется в компрессоре К-2 до 3Мпа и поступает на смешение с реакционным газом конверсии метанола. Смесь реакционных газов поступает в ректификационную колонну F-2, где происходит разделение на фракции $C_1 \div C_2$ и $C_3 \div C_{5+}$. Снизу колонны отбираются пропан-бутановые фракции, а сверху выходят этан-этиленовые

фракции, с ацетиленом, который удаляется путем его гидрирования на палладиевом катализаторе. Этан-этиленовая фракция дополнительно компримируется на компрессоре К-3, подогревается в рекуперативном теплообменнике и поступает в адиабатический реактор гидрирования.

Затем прогидрированная этан-этиленовая фракция охлаждается и поступает в ректификационную колонну F-3, где происходит отделение водорода и метана. Метановая фракция частично подается на сжигание для обогрева реактора пиролиза парафинов, а также подается в топливную систему. Кубовая часть колонны F-3 поступает в качестве питания, в ректификационную колонну F-4, где сверху выделяется товарный этилен, а из кубовой части этановая фракция, которая в свою очередь частично возвращается на пиролиз – в реактор пиролиза парафинов, и частично направляется в топливную систему.

Пропан-бутановые фракции $C_3 \div C_{5+}$ из кубовой части ректификационной колонны F-2 подаются в колонну F-5. Сверху колонный F-5 выделяется пропан-пропиленовая фракция, а из кубовой части отводят углеводороды $C_4 \div C_{5+}$. Пропан-пропиленовая фракция подается в пропиленовую колонну F-6 (количество тарелок ≈ 200 шт), для получения пропилена концентрацией 99,8% (полимеризационное качество). Обычно пропиленовая колонна состоит из двух частей (разрезная). Жидкость из отпарной части насосом подается на орошение укрепляющей, а пар из укрепляющей части подается в куб отпарной. Из кубовой части ректификационной колонны F-6 получаемая пропановая фракция частично возвращается на пиролиз в реактор, а частично используется в смеси бутан-бутиленовой фракции в качестве сжиженного бытового газа.

Кубовый остаток ректификационной колонны F-5 поступает в колонну F-7, где сверху отводятся углеводороды фракции C_4 (бутан-бутилен-дивинильная фракция), которая частично возвращается на пиролиз в реактор, а частично используется как жидкий бытовой газ. Помимо этого, бутан-бутилен-дивинильная фракция может использоваться

в качестве исходного сырья на заводах синтетического каучука, для выделения дивинила. А из кубовой части отводятся фракция углеводородов C_{5+} , которая представляет собой продукт: пиробензин.

Метанол и ДМЕ являются предпочтительным сырьем для процесса МТО. Как было описано выше, повышенное давление в реакторе может способствовать производству более высоких коэффициентов пропилена. Также температура в реакторе будет влиять на соотношение этилена и пропилена. Более высокая температура дает высокое соотношение. Однако, она снижает селективность в отношении легких олефинов. Температура реакции должна быть в рамках между $400 \div 550$ °С. Для максимального увеличения производства этилена C_2H_4 может использоваться температура от $475 \div 550$ °С или, что более предпочтительно, от $500 \div 520$ °С. Для максимального увеличения производства пропилена C_3H_6 может использоваться температура между $350 \div 475$ °С, или более предпочтительно между $400 \div 430$ °С. Давление реактора составляет от 0,1 МПа до 0,3 МПа.

Для поддержания селективности к легким олефинам в потоке подачи используется неактивный разбавитель - вода. Разбавитель так же может быть из гелия, азота, пара или углекислого газа. Количество разбавителя, используемого в исходном сырье, может варьироваться между $5 \div 90$ %масс, в данной технологической схеме и дальнейших расчетах количество разбавителя 56%масс [7, 8, 9].

4. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА

Сырьем для производства легких олефинов является водно-метанольный раствор, с соотношением вода: метанол - 8:10. После превращения на катализаторе водно-метанольного раствора в реакционную смесь, она должна быть разделены с использованием соответствующих методов разделения. Химические формулы сырья и продуктов процесса представлены в таблице №4.

Таблица 4.1 - Целевые и побочные продукты процесса МТО

| № п/п | Название | Химическая формула |
|-------|-------------------------------|--------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| 1. | Метанол | CH_3OH |
| 2. | Метан | CH_4 |
| 3. | Этилен (этен) | C_2H_4 |
| 4. | Этан | C_2H_6 |
| 5. | Пропилен | C_3H_6 |
| 6. | Пропан | C_3H_8 |
| 7. | Бутен | C_4H_8 |
| 8. | Бутан | C_4H_{10} |
| 9. | Циклопентан (пентаметилен) | C_5H_{10} |
| 10. | Циклогексан | C_6H_{12} |
| 11. | Толуол | C_7H_8 |
| 12. | Циклогептан | C_7H_{14} |
| 13. | Этилбензол | C_8H_{10} |
| 14. | Пропилбензол | C_9H_{12} |

Целевыми продуктами процесса МТО являются этилен и пропилен. Целевой продукт процесса МТО этилен и пропилен должны соответствовать следующим критериям представленных в таблицах №4.2 и 4.3.

Таблица 4.2 - ГОСТ 25070-2013 Этилен [14].

| Наименование показателя | Норма | Метод анализа |
|--|---------------|------------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| Объемная доля этилена, %, не менее | 99,9 | По <u>ГОСТ 24975.1</u> |
| Объемная доля пропилена, %, не более | 0,005 | По <u>ГОСТ 24975.1</u> |
| Объемная доля метана и этана, %, не более | 0,1 | По <u>ГОСТ 24975.1</u> |
| Объемная доля ацетилена, %, не более | 0,001 | По <u>ГОСТ 24975.1</u> |
| Объемная доля диеновых углеводородов (пропадиена и бутадиена), %, не более | 0,0005 | По <u>ГОСТ 24975.1</u> |
| Объемная доля диоксида углерода, %, не более | 0,001 | По <u>ГОСТ 24975.1</u> |
| Объемная доля оксида углерода, %, не более | 0,0005 | По <u>ГОСТ 24975.1</u> |
| Объемная доля метанола, %, не более | 0,001 | По <u>ГОСТ 24975.1</u> |
| Объемная доля кислорода в продукте, поставляемом по трубопроводу, %, не более | 0,0002 | По <u>ГОСТ 24975.3</u> |
| Массовая концентрация серы, мг/м ³ , не более | 1 | По <u>ГОСТ 24975.2</u> |
| Массовая доля воды, %, не более а) в продукте, поставляемом по трубопроводу б) в продукте, поставляемом в цистернах и баллонах | 0,001 0,02 | По <u>ГОСТ 24975.5</u> |
| Объемная доля аммиака, %, не более | 0,0001 | По <u>ГОСТ 24975.4</u> |

Таблица 4.3 - ГОСТ 25043-2013 Пропилен [15]

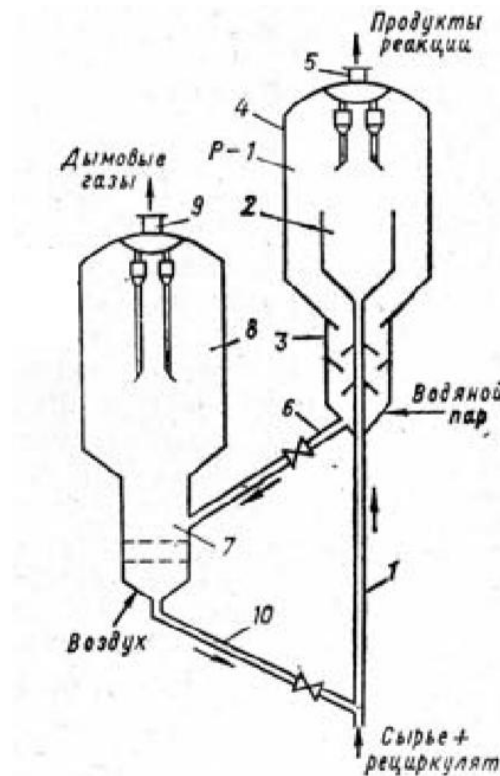
| Наименование показателя | Норма | | Метод анализа |
|---|----------------|--------------------------|------------------------|
| | Высший сорт | Первый сорт | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Объемная доля пропилена, %, не менее | 99,8 | 99,0 | По <u>ГОСТ 24975.1</u> |
| Объемная доля этилена, %, не более | 0,005 | 0,01 | По <u>ГОСТ 24975.1</u> |
| Объемная доля ацетилена и метилацетилена, %, не более | 0,001 | 0,005 | По <u>ГОСТ 24975.1</u> |
| Объемная доля углеводородов , %, не более | 0,002 | 0,05 | По <u>ГОСТ 24975.1</u> |
| Объемная доля диеновых углеводородов (пропадиена и бугадиена), %, не более | 0,001 | 0,015 | По <u>ГОСТ 24975.1</u> |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Объемная доля этана и пропана, %, не более | 0,2 | 0,7 | По <u>ГОСТ 24975.1</u> |
| Массовая концентрация серы, мг/м , не более | 1 | 3 | По <u>ГОСТ 24975.2</u> |
| Массовая доля воды, %, не более: а) в продукте, поставляемом по трубопроводу б) в продукте, поставляемом в цистернах и баллонах | 0,0005 0,02 | Не норм-ся Не норм-ся | По <u>ГОСТ 24975.5</u> |
| Содержание свободной воды | Отсутствие | Отсутствие | По 7.3 |

5. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

5.1 Материальный баланс

Схема материальных потоков представлена на рисунке 5.1.

Рис. 5.1 – Схема материальных потоков



Исходные данные к расчету:

1. Производительность по сырью $G = 100 \text{ T}$ сут;
2. Содержание воды в сырье 44,45 %;
3. Состав сырья поступающего в реактор представлен в таблице 5.1;
4. Состав и содержание реакционного газа на выходе из реактора представлено в таблице 5.2;
5. Состав и содержание возвратного потока представлен в таблице 5.3;

Часовая производительность из расчета $G = 100 \text{ T}$ сут:

$$G_{\text{ч}} = \frac{G \cdot 1000}{24};$$

$$G_{\text{ч}} = \frac{100 \cdot 1000}{24} = 4167 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

Содержание воды в потоке сырья:

$$G_{H_2O}^ч = \frac{G_ч \cdot W_{H_2O}}{100\%};$$

где W_{H_2O} – массовая доля воды в потоке сырья, %.

$$G_{H_2O}^ч = \frac{4167 \cdot 44,45}{100\%} = 1852,08 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

Мольный расход воды в потоке сырья:

$$g_{H_2O}^ч = \frac{G_{H_2O}^ч}{M_{H_2O}};$$

где M_{H_2O} – молярная масса воды, кг/кмоль.

$$g_{H_2O}^ч = \frac{1852,08}{18} = 102,9 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}};$$

Количество метанола в сырье:

$$G_{\text{мет}} = G_ч - G_{H_2O}^ч;$$

$$G_{\text{мет}}^ч = 4167 - 1852,08 = 2314,92 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

Мольный расход метанола в потоке сырья:

$$g_{\text{мет}}^ч = \frac{G_{\text{мет}}^ч}{M_{\text{мет}}};$$

где $M_{\text{мет}}$ – молярная масса метанола, кг/кмоль.

$$g_{\text{мет}}^ч = \frac{2314,92}{32,04} = 72,24 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}};$$

Исходный состав сырья, поступающего в реактор представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Состав исходного сырья

| № п/п | Компонент | Приход в реактор | | |
|----------|--------------------|------------------|---------|-------|
| | | кг/ч | кмоль/ч | % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | H ₂ O | 1852,08 | 102,89 | 44,45 |
| 2 | СН ₃ ОН | 2314,92 | 72,25 | 55,55 |
| 3 | Итого: | 4167 | 175,14 | 100 |

Вода в технологическом процессе добавляется как разбавитель метанола для проведения реакции на катализаторе, но также выделяется при реакции превращения метанола в диметиловый эфир, поэтому количество воды будет больше изначального, с 44,45% количество воды на выходе из реактора увеличиться до 62,36%, следовательно:

$$G_{H_2O}^{\text{ч}}' = \frac{4167 \cdot 62,36}{100\%} = 2598,54 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

$$G_{H_2O}^+ = G_{H_2O}^{\text{ч}}' - G_{H_2O}^{\text{ч}}; G_{H_2O}^+ = 2598,54 - 1852,08; G_{H_2O}^+ = 746,46 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

где $G_{H_2O}^+$ - количество воды образующейся в ходе реакции.

Тогда количество реакционного газа на выходе из реактора:

$$G_{\text{реак газ}} = G - G_{H_2O}^{\text{ч}}';$$

$$G_{\text{реак газ}} = 4167 - 2598,54 = 1568,46 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

В технологической схеме конверсия метанола равна 80%, следовательно, из общего количества метанола $G_{\text{мет}}^{\text{ч}} = 2314,92 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$ прореагирует только $1851,94 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$, а $462,98 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$ метанола вернется снова в реактор, через линию возврата. В расчете материального баланса и состава реакционного газа на выходе из реактора, степень конверсии метанола, для удобного расчета, принимается 100%, потому что через линию возврата, не прореагированный метанол вновь будет вступать в реакцию на катализаторе и таким образом, конверсия будет достигаться 100%.

Вода не расходуется в процессе МТО и отбивается на начальных этапах через сепаратор, колонну отмывки от СОх и адсорберы, поэтому в составе реакционного газа указывается условно.

Таблица 5.2 – Состав и содержание реакционного газа на выходе из реактора [7]

| № п/п | Компонент | | Содержание, % масс |
|----------|---|------------------|--------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | СН ₃ ОСН ₃ | Диметиловый эфир | 7,30 |
| 2 | С ₂ Н ₄ | Этилен | 48,00 |
| 3 | С ₃ Н ₆ | Пропилен | 30,25 |
| 4 | С ₃ Н ₈ | Пропан | 1,90 |
| 5 | С ₄ Н ₁₀ | Бутан | 5,30 |
| 6 | С ₅ + | Пиробензин | 1,75 |
| 7 | Н ₂ , С ₁ , С ₂ , С ₃ | | 2,40 |
| 8 | СО _x | | 0,40 |
| 9 | С | Кокс | 2,70 |
| 10 | Н ₂ О | Вода | - |
| Итого: | | | 100 |

Кокс, в количестве 2,7 %масс, оседает на катализаторе и вместе с ним отправляется в регенератор, где удаляется горячим воздухом.

Таблица 5.3 – Состав и содержание возвратного потока

| № п/п | Компонент | | Содержание, % масс |
|----------|----------------------------------|------------------|--------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | СН ₃ ОСН ₃ | Диметиловый эфир | 7,30 |

Согласно основному уравнению материального баланса рассчитаем количество компонентов реакционного газа:

$$G = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5 + G_6 + G_7 + G_8 + G_9 + G_{10};$$

где G_1 – расход диметилового эфира, кг/ч;

G_2 – расход этилена, кг/ч;

G_3 – расход пропилена, кг/ч;

G_4 – расход пропана, кг/ч;

G_5 – расход бутана, кг/ч;

G_6 – расход пиробензина, кг/ч;

G_7 – расход водорода и углеводородных фракций C1÷C3, кг/ч;

G_8 – расход углекислого газа и окиси углерода, кг/ч;

G_9 – расход кокса, кг/ч;

G_{10} – расход воды, кг/ч;

Тогда:

$$G_1 = \frac{7,30 \cdot G_{\text{реак газ}}}{100};$$

$$G_1 = \frac{7,30 \cdot 1568,46}{100} = 114,50 \frac{\text{кг}}{\text{ч}};$$

Мольный расход диметилового эфира в реакционном газе:

$$g_1^{\text{ч}} = \frac{G_1}{M_1},$$

где M_1 – молярная масса диметилового эфира, кг/кмоль;

$$g_1^{\text{ч}} = \frac{114,50}{46,07} = 2,48 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}};$$

Расчеты расходов с $G_2 \div G_{10}$ ведутся аналогично, результаты представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 Состав потока реакционного газа

| Статьи прихода | кг\ч | кмоль/ ч | %мас с | Статьи расхода | кг\ч | кмоль/ ч | %мас с |
|-------------------|------|-------------|-----------|-------------------|--------|-------------|-----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| СН3ОСН 3 | - | - | - | СН3ОСН 3 | 114,50 | 2,48 | 7,30 |
| С2Н4 | - | - | - | С2Н4 | 752,86 | 26,84 | 48,00 |
| С3Н6 | - | - | - | С3Н6 | 474,46 | 11,27 | 30,25 |
| С3Н8 | - | - | - | С3Н8 | 29,80 | 0,67 | 1,90 |
| С4Н10 | - | - | - | С4Н10 | 83,13 | 1,43 | 5,30 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------------------|---------|--------|-------|-------------------|-------------------------|------------------------|------|
| C5+ | - | - | - | C5+ | 27,45 | 0,39 | 1,75 |
| H2, C1, C2, C3 | - | - | - | H2, C1, C2, C3 | 37,64 | 4,18 | 2,40 |
| COx | - | - | - | COx | 6,27 | 0,17 | 0,40 |
| Coke | - | - | - | Coke | 42,35 | 3,53 | 2,70 |
| H2O | 1852,08 | 102,89 | 44,45 | H2O | 2598,5 | 144,36 | - |
| CH3OH | 2314,92 | 72,25 | 55,55 | CH3OH | - | - | - |
| Итого | 4167,00 | 175,14 | 100 | | <u>1568,5</u> 4167,0 | <u>50,96</u> 195,32 | 100 |

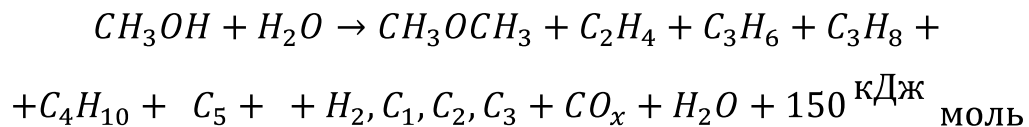
После стадии превращения, продукты в реакционном газе должны быть разделены с использованием соответствующих методов разделения. Таким образом, из 2314,92 $\frac{\text{кг}}{\text{ч}}$ метанола, на выходе получаем целевые продукты:

1. Этилен (C₂H₄) в количестве 752,86 $\frac{\text{кг}}{\text{ч}}$;
2. Пропилен (C₃H₆) в количестве 474,46 $\frac{\text{кг}}{\text{ч}}$;
а также ценные побочные продукты:
3. Пропан (C₃H₈) в количестве 29,80 $\frac{\text{кг}}{\text{ч}}$;
4. Бутан (C₄H₁₀) в количестве 83,13 $\frac{\text{кг}}{\text{ч}}$;
5. Пиробензин (C₅+) в количестве 27,45 $\frac{\text{кг}}{\text{ч}}$.

5.2 Энергетический баланс

Исходные данные к расчету:

1. Данные материального баланса в таблице 5.4;
2. Температура смеси на входе в реактор $T_{Вх} = 320 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
3. Температура смеси на выходе из реактора $T_{Вых} = 520 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
4. Тепловой эффект основной реакции:



Реакция экзотермическая;

Основное уравнение энергетического баланса для процесса МТО:

$$Q_p + Q_{Вх} = Q_{Вых} + Q_{потерь} + Q_{тн};$$

где $Q_{Вх}$ – физическое тепло компонентов реакционной смеси на входе в реактор;

$Q_{тн}$ – тепло, отводимое из зоны реакции теплоносителем (H_2O);

Q_p – тепло, выделяемое при экзотермической реакции;

$Q_{Вых}$ – физическое тепло компонентов реакционной смеси на выходе из реактора;

$Q_{потерь}$ – потери тепла (5%);

Количество теплоты, выделяемое в результате реакции равно 150 кДж/моль [12], отсюда:

$q = 150 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ – тепловой эффект экзотермической реакции

одного моля. В реакции участвует 72,25 кмоль/ч, тогда:

$$Q_p = G_{\text{мет}}^{\text{ч}} \times q; \Rightarrow Q_p = 72250 \frac{\text{моль}}{\text{ч}} \times 150,00 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$Q_p = 10\,837\,500 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}};$$

Физическое тепло реагентов и продуктов рассчитываются по формуле:

$$Q_i = g_i \times c_i \times T;$$

где Q_i – теплота i -го компонента, кДж/ч;

g_i – мольный расход i -го компонента, кмоль/ч;

c_i – молярная теплоемкость i -го компонента кДж/кмоль К;

T – температура, К.

Теплоемкости исходных веществ при данной температуре (65 и 520 °С) рассчитываются по формуле [13]:

$$c_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \text{ или } c_p = a + bT + cT^2 + dT^2;$$

$$c_{C_2H_4}^{793} = 4,196 + 154,59 \times 10^{-3} \times 793 - 81,09 \times 10^{-6} \times 793^2 + 16,82 \times 10^{-9} \times 793^2;$$

$$c_{C_2H_4}^{793} = 75,80 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1};$$

$$c_{C_2H_4}^{539} = 4,196 + 154,59 \times 10^{-3} \times 593 - 81,09 \times 10^{-6} \times 593^2 + 16,82 \times 10^{-9} \times 593^2;$$

$$c_{C_2H_4}^{539} = 67,36 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1};$$

Расчеты теплоемкости других веществ ведутся аналогично. Расчет теплоемкости компонентов представлен в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Расчет теплоемкостей компонентов

| Вещество | Табличные коэффициенты | | | | Рассчитанная теплоемкость, Дж Моль/К | |
|----------------|------------------------|----------------------|--|-------------------|---|---|
| | a | $b \times 10^3$ | $\frac{c \times 10^6}{c \times 10^{-5}}$ | $d \times 10^9$ | c_p при $T = 793 \text{ K}$ | c_p при $T = 593 \text{ K}$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| СНЗОН(г) | 15,28 | 105,2 | -31,04 | - | 98,70 | 77,66 |
| СНЗОСНЗ | - | - | - | - | 65,94 при $T = 298 \text{ K}$ | 65,94 |
| С2Н4 | 4,196 | 154,59 | -81,09 | 16,82 | 75,80 | 67,36 |
| С3Н6 | 3,305 | 235,9 | -117,6 | 22,68 | 116,43 | 101,85 |
| С3Н8 | -4,80 | 307,30 | -160,16 | 32,75 | 138,19 | 121,12 |
| С4Н10 | 0,469 | 385,4 | -198,9 | 39,97 | 181,04 | 159,08 |
| С5+ | -54,39 | 545,8 | -307,7 | 66,59 | 184,97 | 161,09 |
| Н2, С1, С2, С3 | $\frac{27,28}{17,45}$ | $\frac{3,26}{60,46}$ | $\frac{0,502}{1,117}$ | $\frac{-}{-7,20}$ | $\frac{29,86}{66,09} \rightarrow 47,95$ | $\frac{29,21}{53,69} \rightarrow 41,45$ |
| СОх | $\frac{28,41}{44,14}$ | $\frac{4,10}{9,04}$ | $\frac{-0,46}{-8,53}$ | - | $\frac{31,66}{51,31} \rightarrow 41,48$ | $\frac{30,84}{49,50} \rightarrow 40,17$ |

| | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|---|-------|-------|
| Соке (графит) | 17,15 | 4,27 | -8,79 | - | 20,54 | 19,68 |
| H2O | 30 | 10,71 | 0,33 | - | 38,55 | 36,44 |

* $c \times 10^6$ – для органических веществ, $c \times 10^{-5}$ – для неорганических веществ;

Далее рассчитаем физическое тепло компонентов по формуле:

$$Q_i = g_i \times c_i \times T;$$

, тогда

$$Q_{Вх}^{MeOH} = 72,25 \times 77,66 \times 593; \rightarrow Q_{Вх}^{MeOH} = 3\,327\,284,45 \text{ кДж ч};$$

Расчеты физического тепла других веществ ведутся аналогично, расчеты представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Расчет физического тепла компонентов

| Вещество | Входящий поток при T=593 К | | | Выходящий поток при T=793 К | | |
|-------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------|
| | г, кмоль/ч | C_p^{593} , кДж/моль К | $Q_{Вх}$, кДж/ч | г, кмоль/ч | C_p^{793} , кДж/моль К | $Q_{Вых}$, кДж/ч |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| СНЗОН(г) | 72,25 | 77,66 | 3327438,69 | 0 | 98,70 | 0,00 |
| H2O | 102,89 | 36,44 | 2223639,13 | 144,36 | 38,55 | 4412592,49 |
| СНЗОСНЗ | 0 | 65,94 | 0 | 2,48 | 65,94 | 129680,24 |
| С2Н4 | 0 | 67,36 | 0 | 26,84 | 75,80 | 1613401,89 |
| С3Н6 | 0 | 101,85 | 0 | 11,27 | 116,43 | 1040595,26 |
| С3Н8 | 0 | 121,12 | 0 | 0,67 | 138,19 | 73423,34 |
| С4Н10 | 0 | 159,08 | 0 | 1,43 | 181,04 | 205295,59 |
| С5+ | 0 | 161,09 | 0 | 0,39 | 184,97 | 57207,04 |
| H2, C1, C2, C3 | 0 | 41,45 | 0 | 4,18 | 47,95 | 159037,67 |
| СОх | 0 | 40,17 | 0 | 0,17 | 41,48 | 5592,59 |
| Соке | 0 | 19,68 | 0 | 3,53 | 20,54 | 57486,53 |

| | | | | | |
|----------|--|-------------------------|------------|--------------------------|------------|
| (графит) | | | | | |
| | | $\Sigma Q_{Вх}^{593} =$ | 5551077,83 | $\Sigma Q_{Вых}^{793} =$ | 7754312,65 |

Основное уравнение энергетического баланса для процесса МТО:

$$Q_p + Q_{Вх} = Q_{Вых} + Q_{потерь} + Q_{Тн};$$

Теплота экзотермической реакции:

$$Q_p = 10\,837\,500 \text{ кДж/ч};$$

Потери тепла составляют 5% от выходного потока из реактора, тогда:

$$Q_{потерь} = Q_p + \Sigma Q_{Вх}^{593} \times 0,05; \rightarrow Q_{потерь} = 10\,837\,500 + 5\,551\,077,83 \times 0,05;$$

$$Q_{потерь} = 819\,428,89 \text{ кДж/ч};$$

Теплота, отводимая теплоносителем из зоны реакции:

$$Q_{Тн} = Q_p + Q_{Вх} - Q_{Вых} - Q_{потерь};$$

$$Q_{Тн} = 10\,837\,500 + 5\,551\,077,83 - 7\,754\,312,65 - 819\,428,89;$$

$$Q_{Тн} = 7\,814\,836,29 \text{ кДж/ч};$$

Тепловой баланс представлен в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Тепловой баланс процесса МТО

| Приход | кДж/ч | % | Расход | кДж/ч | % |
|--|---------------|-------|--|---------------|-------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Тепло, выделяемое при экзотермической реакции, Q_p | 10 837 500 | 66,13 | Физическое тепло компонентов реакционной смеси на выходе из реактора, $\Sigma Q_{Вых}^{793}$ | 7 754 312,65 | 47,32 |
| Физическое тепло компонентов реакционной смеси на входе в реактор, $\Sigma Q_{Вх}^{593}$ | 5 551 077,83 | 33,87 | Потери тепла, $Q_{потерь}$ | 819 428,89 | 5,00 |
| | | | Тепло, отводимое из зоны реакции теплоносителем, $Q_{Тн}$ | 7 814 836,29 | 47,68 |
| Итого: | 16 388 577,83 | 100 | Итого: | 16 388 577,83 | 100 |

$$G_{Тн} = \frac{Q_{Тн}}{c_{H_2O} \cdot (T_{кон} - T_{нач})}; \rightarrow G_{Тн} = \frac{7\,814\,836,29}{4,208 \times 520 - 65}; \rightarrow G_{Тн} = 9\,285,69 \text{ кг/ч.}$$

Таким образом, для отвода тепла, образуемого при экзотермической реакции, необходимо применить следующий расход теплоносителя (воды):

$$G_{тн} = 9\,285,69 \text{ кг ч.}$$

6. АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА

Для контроля качества целевых продуктов процесса МТО наиболее универсальным методом аналитического контроля будет являться хроматографический метод. Данный метод основан на распределении вещества между двумя несмешивающимися фазами, одна из фаз подвижна — ПФ, а другая неподвижна — НФ. Метод представляет собой процесс многократного повторения фактов сорбции и десорбции вещества при движении его в потоке ПФ вдоль неподвижного сорбента — НФ. Хроматографический метод имеет большую универсальность, экспрессивность и высокую чувствительность. Данным методом легко можно определить состав качество целевых продуктов и побочных продуктов реакции.

Спектральный анализ - метод рефрактометрии, в процессе МТО необходимо использовать для качественного и количественного определения состава реакционной смеси. Метод основан на измерении коэффициента преломления. Относительный показатель преломления представляет собой отношение скоростей света в граничащих средах. Для жидкостей и твердых обычно определяют относительно воздуха, а для газов — относительно вакуума.

В процессе МТО используется большое количество воды в жидком и газообразном состоянии. Для контроля качества водяных потоков необходимо отслеживать жесткость воды, а также кислотность. рН – метрия простой и универсальный способ для определения кислотности воды. Данный метод позволит быстро проводить аналитический контроль водяных масс в технологическом процессе.

7. БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОЕКТА

В технологическом процессе МТО опасностью для персонала являются: метанол (исходный продукт), полученная газовая смесь углеводородов, щелочь гидроксид натрия, используемая при очистки реакционного газа от углекислого газа, а также пар из-за высокой рабочей температуры.

Метанол –метиловый спирт (карбинол) - бесцветная, прозрачная жидкость, напоминает винный (этиловый) спирт. Сильно действующий яд, вызывающий поражение центральной нервной и сердечно-сосудистой систем. ПДК в воздухе рабочей зоны 5 мг/м³, смертельная доза метанола при употреблении внутрь 30 г, тяжелое отравление, сопровождающееся слепотой, может быть вызвано 5-10 г. Действие паров метанола вызывает раздражение слизистых оболочек глаз, высокую подверженность заболеваниям верхних дыхательных путей, головные боли, звон в ушах, дрожание и расстройства зрения.

Все лица, работающие с применением метанола, должны пройти специальный инструктаж об опасности метанола под роспись.

Гидроксид натрия — щелочь, едкое, токсичное и коррозионно-активное вещество. При работе обязательно использовать защитные очки, прорезиненные перчатки и химически-стойкая одежда. Гидроокись натрия имеет второй класс опасности, из-за чего требует особую осторожность при работе. При попадании на слизистые оболочки, глаза, кожу образуются сильные химические ожоги. Попадание в глаза может вызвать атрофию зрительного нерва, как следствие - потеря зрения. При контакте с гидроксидом натрия обильно промыть поражённый участок водой, при попадании на кожу — слабым раствором уксусной/борной кислотой. При попадании в глаза немедленно промыть сначала слабым раствором борной кислоты, а затем водой [10].

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной курсовой работе был рассмотрен промышленный процесс МТО (метанол в олефины).

Результаты проделанной работы заключаются в следующем:

1. Рассмотрены физико-химические основы процесса, в том числе вопросы кинетики, характеристики сырья и продуктов процесса;
2. Приведено описание технологической схемы процесса МТО;
3. Рассчитан материальный баланс процесса производительностью 100т/сутки;
4. Рассчитан тепловой баланс процесса;
5. Рассмотрены вопросы аналитического контроля процесса;
6. Дана оценка безопасности и экологичности производства.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Журнал «НефтеГазоХимия» (научно-технический журнал). Процесс МТО [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://neftegazohimiya.ru> (11.01.2015);
2. Studopedia.ru (общедоступный информационный портал для студентов). Процесс МТО [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://studopedia.ru> (09.03.2016÷14.07.2017);
3. Wikipedia.org (свободная энциклопедия). Процесс МТО, SAPO-34, ZSM-5 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://ru.wikipedia.org> (09.01.2016÷21.09.2017);
4. Dic.academic.ru (Химическая энциклопедия). Процесс МТО [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://dic.academic.ru> (07.02.2016÷19.11.2016);
5. Ашпина, О.В. Журнал «The Chemical Journal» (научно-технический журнал). Стратегия. Газохимия. Еще один шанс [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: http://tcj.ru/wp-content/uploads/2013/11/2009_6-7_26-31.pdf (июнь-июль 209);
6. Хомяков ИС. Превращение бензиновой фракции в высокооктановые компоненты бензина на модифицированных цеолитных катализаторах: Дис. канд. хим. наук – Томск, 2014. – с.12-53.;
7. ERIKA JOHANSSON. Process integration study of biomass-to methanol (via gasification) and methanol-to olefins (MTO) processes in an existing steam cracker plant - Göteborg, Sweden 2013. – с.10-102.;
8. Наренков РЮ. Исследование конверсии низших спиртов и n-парафинов на цеолитных катализаторах: Дис. канд. хим. наук – Москва, 2015. – С.6-41.;
9. Кулумбегов РВ. Каталитический синтез низших олефинов из метанола и диметилового эфира на цеолитных катализаторах. Дис. канд. хим. наук – Москва, 2008. – С.5-10.;

10. Wikipedia.org (свободная энциклопедия). Гидрооксид натрия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Гидрооксид_натрия#Меры_предосторожности_при_обращении_с_гидроксидом_натрия;
11. Studopedia.org (свободная энциклопедия). Меры безопасности при работе с метанолом [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://studopedia.org/14-1848.html>;
12. Вунивере.ру (база учебных материалов). Разработка катализаторов на основе оксида алюминия для процессов получения олефинов из спиртов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://vunivere.ru/work17711/page5>;
13. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр.;
14. ГОСТ 25070-2013 Этилен. Технические условия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200108168>;
15. ГОСТ 25043-2013 Межгосударственный стандарт Пропилен [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200108167>;
16. ОкейДок (медицинский портал). Разработка катализаторов на основе оксида алюминия для процессов получения олефинов из спиртов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://okeydoc.ru/otravlenie-bytovym-gazom-simptomy-i-pervaya-pomoshh>;
17. Wikipedia.org (свободная энциклопедия). Отравление угарным газом [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Отравление_угарным_газом;
18. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза: учебник для вузов / Н. Н. Лебедев. – М.: Химия, 1981. – 608с;

- 19.Эмирджанов, Р.Т. Основы технологических расчетов в нефтепереработке и нефтехимии / Р.Т. Эмирджанов, Р.А. Лемберанский. – М.: Химия, 1989 – 192с;
- 20.Смирнов, Н.Н. Химические реакторы в примерах и задачах: учеб. пособие для вузов / Р.Р. Смирнов, А.И. Волжанский. – е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 224с;
- 21.Магеррамов, А.М. Нефтехимия и нефтепереработка / А.М. Магеррамов, Р.А. Ахмедова, Н.Ф. Ахмедова. – Баку, 2009 – 659с;
- 22.Гейтс, Б.К. Химия каталитических процессов / Б.К. Гейтс. – М.:Мир, 1981. – 64с;
- 23.Черножуков, Н.И. Технология переработки нефти и газа. Ч.3. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов / Н.И. Черножуков. – М.: Химия, 1987. – 424с;
- 24.Рамм, В.М. Абсорбция газов / В.М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 655с;
- 25.Коробицына, Л.Л. Синтез и свойства высокомодульных цеолитов / Л.Л. Коробицына, Л.Г. Колпокова, А.В. Восмерилов, Л.М. Величкина, Н.В. Рябова. – Химическая технология. – 2010. – том 11. - №1. – 260с;
- 26.Сеттерфилд, Ч. Практический курс гетерогенного катализа / Ч. Сеттерфилд. – М.: Мир, 1984. – 520с;
- 27.Слинкин, А.А. Текстура, электроноакцепторные, кислотно-основные и каталитические свойства модифицированных цеолитов типа ZSM – 5 / А.А. Слинкин, Х.М. Миначев, Д.А. Кондратьев. СССР. Сер. Химич. – 1984. – 266-274с;
- 28.Коробицына, Л.Л. Синтез, кислотные и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов типа ZSM в процессах получения углеводородов / Л.Л. Коробицына. – Автореферат диссертации кандидата химических наук. – Томск. – 1998. – 24с;
- 29.Топчиева, К.В. Активность и физико-химические свойства высококремнеземных цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов / К.К. Топчиева. – М.: МГУ. – 1976. – 104с;

- 30.Лимова, Т.В. О некоторых физико-химических свойствах сверхвысококремнеземного цеолита / Т.В. Лимова, И.Е. Неймарк. – Коллоидный журнал. – 1979. – Т.41. - №2. – 354-357с;
- 31.Левинбук, М.И. Тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности и экономических особенностей нефтепереработки в России / М.И. Левинбук, А.А. Бородачев. – Российский химический журнал. – 2008. – Т.52. - №6. – 37-43с;
- 32.Левинбук, М.И. Основные тенденции нефтегазового комплекса России и мира / М.И. Левинбук, О.Ф. Глаголева, Е.А. Козюков. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2006. – 38с;
- 33.Величкина, Л.М. Экологические аспекты технического катализа в нефтехимии (обзор) / Л.М. Величкина, Л.П. Госсен. – Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. - №6. – 459-468с;
- 34.Усачев, В.В. Переработка газа и газового конденсата в химическую продукцию / В.В. Усачев, А.М. Цыбулевский, В.И. Мурин. – ВНИИЭгазпром. – 1992;
- 35.Климов, О.В. Разработка технологии БИМТ-АРКОН для комплексной переработки углеводородного сырья / О.В. Климов, Д.Г. Аксенов, Е.Г. Коденов. – Катализ в промышленности. – 2005. - №1. – 18-25с;
- 36.Фалькевич, Г.С. Новая технология переработки олефинсодержащих газов каталитического крекинга / Г.С. Фалькевич, М.В. Барильчук, Е.И. Тарабрина, А.М. Клычмурадов. – Химия и технология топлив и масел. – 1999. – 2. – 9-10с;
- 37.Фалькевич, Г.С. Каталитическая переработка олефинсодержащих газов нефтепереработки и нефтехимии как важный фактор повышения эффективности производства моторных топлив и улучшения их экологических свойств / Г.С. Фалькевич, Н.Н. Ростанин, Б.К. Нефедов, Г.В. Иняева. – 2001. - №2. – 36-44с;
- 38.Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М.: Мир. – 1976. – 781с;

- 39.Филоненко, С.Ю. Каталитические превращения модельных углеводородов на цеолитах / С.Ю. Филоненко, И.С. Завалинская. – 2007. - №5. – 3-5с;
- 40.Ионе, К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах / К.Г. Ионе. – Новосибирск: Наука. – 1982. – 272с;
- 41.Баррер, Р. Гидротермальная химия цеолитов / Р. Баррер. – М: Мир. – 1985. – 420с;
- 42.Коробицына, Л.Л. Синтез и свойства высокомолекулярных цеолитов / Л.Л. Коробицына, Л.Г. Колпокова, А.В. Восмерилов, Л.М. Величина, Н.В. Рябова. – 2010. – том 11. – №1. – С. 15-20;
- 43.Itoh H., Hidalgo C.V., Hattori T., Niwa M., Murakami Y.J. Role of acid property of various zeolites in the methanol conversion to hydrocarbons, 1984, 526;
- 44.Magdalena Lassinantti. Synthesis, characterization and properties of zeolite films and membranes, 2001, 25 – 63;
- 45.Colin S., Cundy P., Cox A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism, 2005, 1–78;
- 46.Jacoby M. Nanosized Catalysts. Chemical & Engineering News, 2002, 30;
- 47.VanBekum H., Flanigen E.M., Jacobs P.A., Jansen J.C. Introduction to the Zeolite science and practice, Elsevier, 2001, 747-819;
- 48.Brueva T.R., Mishin I.V., Kapustin G.I. Distribution of acid-site strengths in hydrogen zeolites and relationship between acidity and catalytic activity, 2001, 379;
- 49.Meier W.M., Olson D.H., Bacrocher C.E. Atlas of zeolite structure types, Elsevier, 1996;
- 50.Marcello S. Rigutto., Rob van Veen., Laurent H. Zeolites in hydrocarbon processing, Studies in Surface Science and Catalysis, 2007, 855-913;
- 51.Maxwell I.E., Stork W.H.J. Hydrocarbon processing with zeolites, Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, 747-819;

Приложение А