

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ 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)

18.04.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Разработка технологического процесса и технологического комплекса
получения этилена и пропилена из метанола

Студент

П.А. Мельников

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

Г.И. Остапенко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Консультанты

Ю.В. Чариков

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель программы д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

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

(личная подпись)

« _____ » _____ 2018г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

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

(личная подпись)

« _____ » _____ 2018г.

Тольятти 2018

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	6
1.1 Значение алкенов для отечественной и зарубежной промышленности.....	6
1.2 Область применения простейших алкенов	11
1.2.1 Полимеризация этилена и пропилена.....	11
1.2.2 Окисление алкенов	12
1.2.3 Галогенирование.....	13
1.2.4 Нитрование и другие реакции получения нитросоединений	14
1.3 Промышленные способы получения алкенов	15
1.3.1 Получение алкенов из нефти и природного газа.....	16
1.3.2. Получение алкенов из кислородосодержащих соединений .	16
1.4 Основные тенденции развития технических решений, направленных на повышение эффективности промышленных способов получения алкенов	17
1.4.1 Технические решения, направленные на совершенствование нефтехимических способов получения алкенов.....	17
1.4.2 Технические решения, направленные на совершенствование способов получения алкенов из спиртов.....	24
1.4.3 Специально-адаптированные технологические схемы получения алкенов, приспособленные к имеющемуся действующему производству.....	29
1.5 Выбор и обоснование технологии производства	33
2 РАСЧЁТНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	38

2.1 Характеристика сырья и готового продукта	38
2.2 Описание технологической схемы производства	39
2.3 Техничко-технологические расчёты	46
2.4 Основное оборудование	57
2.4.1 Расчет конструкции реактора	61
2.4.2 Критические условия для системы «реактор–регенератор»..	67
2.4.3 Перечень оборудования	70
2.5 Повышение износостойкости деталей технологического оборудования	74
2.5.1 Потенциальные методы повышения износостойкости элементов технологического оборудования	74
2.5.2 Технологические режимы напыления газопламенных покрытий.....	77
2.5.3 Подбор составов напыляемых порошков.....	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	85
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ	87

ВВЕДЕНИЕ

Нефтехимическая промышленность является важной обеспечивающей отраслью национальной экономики, снабжающей большим количеством химических веществ различные области производства, включая промышленность, сельское хозяйство, телекоммуникацию, национальную оборону, и которая таким образом является одной из промышленных отраслей, имеющей ведущее место в национальной экономике. Низшие алкены являются одним из наиболее важных базовых исходных веществ, составляющих современную петрохимическую промышленность.

Большая часть международной нефтехимической промышленности связана с производством соединений, относящихся к легким алкенам, и их последующим использованием в производстве многочисленных важных химических продуктов. Такое производство и использование материалов, относящихся к легким алкенам, может включать в себя различные известные химические реакции, включающие в себя, например, реакции полимеризации, олигомеризации и алкилирования [1,2]. Легкие алкены, в основном, включают в себя этилен, пропилен и их смеси. Данные легкие алкены являются необходимыми стандартными блоками, используемыми в современной нефтехимической и химической промышленности. Основным источником легких алкенов в настоящее время является парофазный крекинг нефтяного сырья.

Однако, по мере сокращения запасов сырой нефти и увеличения цен на нее, возникает необходимость в нахождении альтернативных экономически выгодных способов получения указанного продукта.

Поиск альтернативного исходного сырья производства легких алкенов привел к использованию кислородсодержащих соединений, таких как спирты и, в частности, к использованию метанола, этанола и высших спиртов или их производных, или других кислородсодержащих соединений, например, диметилового эфира, диэтилового эфира и т.д. Молекулярные сита, такие, как

микропористый кристаллический цеолит и цеолитные катализаторы, особенно силикоалюмофосфаты (САФ, SAPO), как известно, промотируют превращение кислородсодержащих соединений в смеси углеводородов, в частности, в смеси углеводородов в основном из легких алкенов.

Гидрогенизационный процесс МТО (метанол-в-олефины) селективно превращает метанол в лёгкие алкены, в основном, в этилен и пропилен. Этот процесс может быть вторым этапом двухступенчатого процесса ГТО (газ-в-олефины, см. рисунок 1), при котором газ сначала превращают в этилен и пропилен.

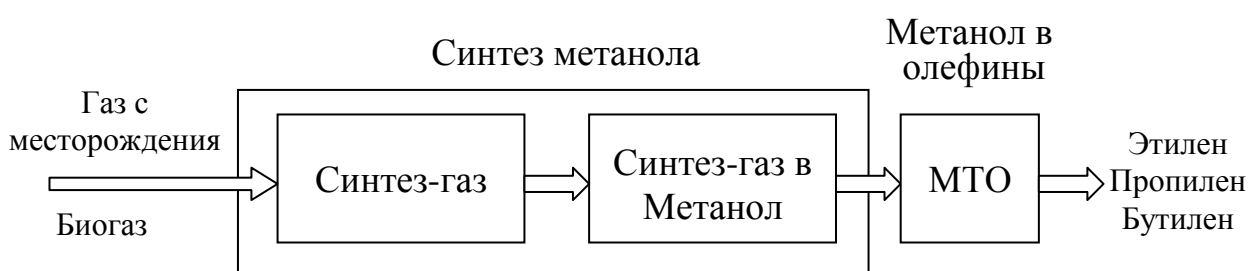


Рисунок 1 – Процесс преобразования природного газа в олефины (алкены)

При таком подходе исходным сырьем является метан, содержащийся до 90% в природном газе. Мировые запасы природного газа оцениваются в $1,8 \cdot 10^{14}$ кубических метров, что значительно превосходит запасы сырой нефти [1]. Также следует отметить, что переработка различных органических отходов методом анаэробного сбраживания с образованием биогаза (как правило содержащий до 50...80% метана) становится в последние годы приоритетным направлением при создании различных агрокомплексов, заводов по утилизации муниципальных отходов, станций очистки вод и т.п.

Таким образом, разработка и освоение в промышленных масштабах технологий преобразования природного газа в алкены является актуальной задачей для человечества.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Значение алкенов для отечественной и зарубежной промышленности

К настоящему времени объем потребления различных пластиков в мире превысил 270 млн. тонн. Более половины спроса приходится на полиолефины. Вторым по популярности является поливинилхлорид (примерно 16%). На ПЭТ и полистирольные пластики приходится 7 и 10% в структуре мирового спроса соответственно. Таким образом, 85% мирового спроса приходится на стандартные пластики, 3% – на акрилонитрил-бутадиен-стирольные и стирол-акрилонитрильные пластики. Прочие полимеры (поликарбонат, полиамид, метилметакрилат и другие термопласты, а также полиуретан) в сумме занимают не более 12% рынка. На рисунке 1.1 представлена структура мирового потребления пластиков [3].

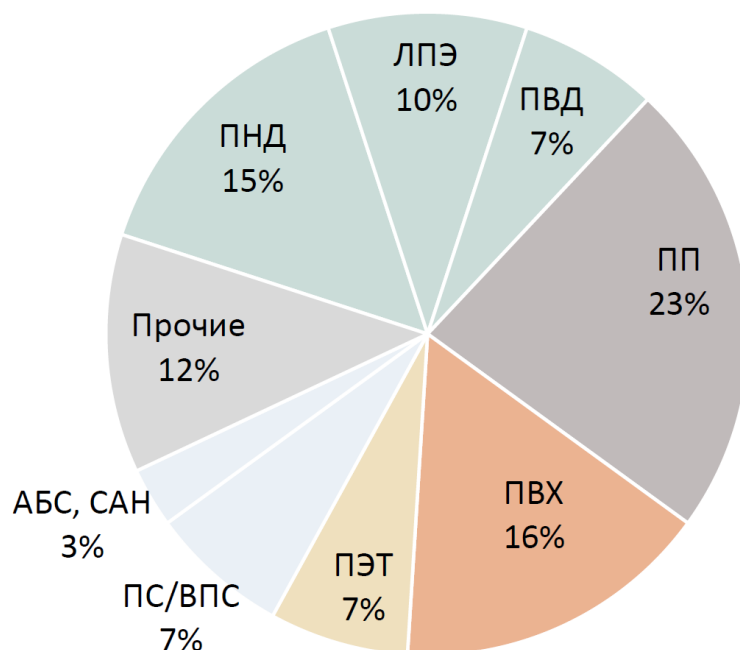


Рисунок 1.1 – Структура мирового спроса на пластики в 2016 г.

(источник: PlasticsEurope, ICIS.),

где ПП – полипропилен, ПНД – полиэтилен низкого давления, ПВД – полиэтилен высокого давления, ЛПЭ – линейный полиэтилен низкой плотности, ПВХ – Поливинилхлорид, ПЭТ – полиэтилентерефталат, АБС и САН – акрилонитрил-бутадиен-стирольные и стирол-акрилонитрильные пластики, ПС/ВПС – полимеры стиролы

Крупнейший рынок, обеспечивающий около половины мирового спроса на полимеры – Азия. Только Китай потребляет около четверти выпускаемого в мире полиэтилена и более трети полипропилена и поливинилхлорида. На втором и третьем месте – рынки США и Европы.

Спрос на полимеры, по данным AS Marketingи METI, за последние пять лет вырос в среднем почти на 20% [3]. Самыми высокими темпами увеличивалось потребление ПЭТ (почти на 7% в год) и полиалкенов (более чем на 4% в год). Среднегодовые темпы роста спроса на ПВХ были на уровне 3%. В то же время рынок полистирола в последние годы стагнирует, а по сравнению с уровнем десятилетней давности, емкость рынка снизилась на 6%. Связано это с вытеснением полистирола материалами из полипропилена и ПЭТ, в том числе на фоне ограничений, введенных на его использование в ряде стран из-за потенциального вреда полистирольной упаковки для здоровья и недостаточной пожаробезопасности теплоизоляционных материалов.

В современном мире алкены в основном используются для получения полимеров спиртов и других органических веществ. Алкены являются важнейшим химическим сырьем. Простейшие алкены являются базовыми продуктами полимерной промышленности, из которых синтезируют полиэтилен, полипропилен, а также пластмассы и каучуки. Их суммарное мировое производство в 2016 году оценивается в 250 миллионов тонн [3].

Этилен применяется для производства целого ряда важных химических соединений: винилхлорида, стирола, этиленгликоля, этиленоксида, этаноламинов, этанола, диоксана, дихлорэтана, уксусного альдегида и уксусной кислоты. Полимеризацией этилена и его прямых производных получают полиэтилен, поливинилацетат, поливинилхлорид, каучуки и смазочные масла [1]. В 2017 г. в мире было произведено порядка 150 млн. тонн этилена (по данным главного аналитика Wood Mackenzie Патрика Кирби). Основные объемы были выпущены на пиролизных мощностях. К 2022 г. производство вырастет на 20% (до 180 млн. тонн). При этом темпы прироста мощностей в

целом согласуются с ростом спроса. После 2022 г. спрос на этилен продолжит расти, основным дефицитным регионом останется Китай.

На рисунке 1.2 в виде структурной схемы показаны области применения этилена.

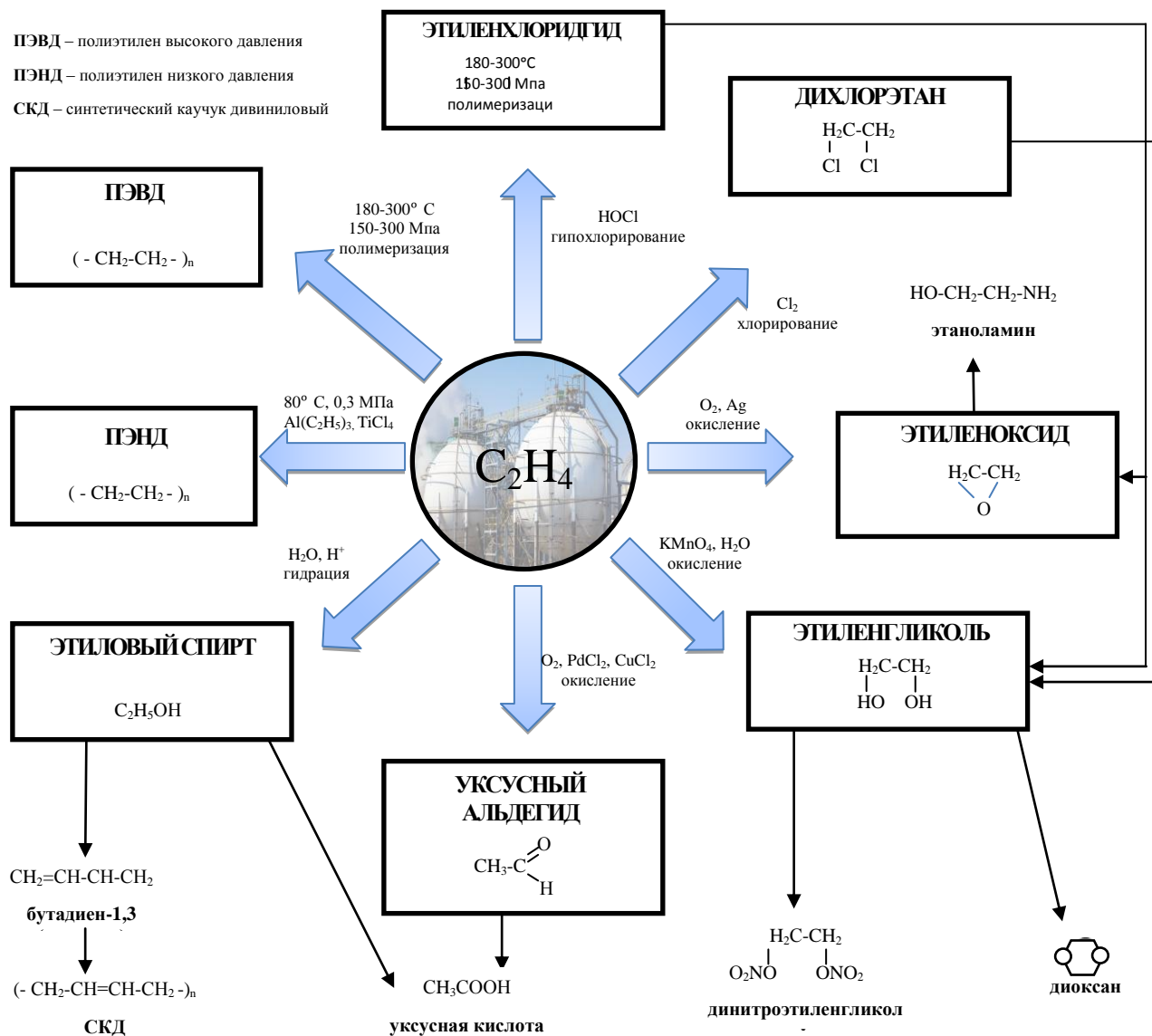


Рисунок 1.2 – Области применения этилена

Пропилен в промышленности, в основном, применяется для производства полипропилена (более 60 % процента от всего выпускаемого объема). Также из пропилена синтезируют глицерин, окись пропилена, акрилонитрил, изопропанол, кумол, масляный альдегид [1]. В современном мире мощности по

выпуску пропилена составляют более 100 млн. тонн в год. По прогнозам специалистов, потребность в пропилене в ближайшем будущем будет существенно превышать объемы его производства, причем, ожидается, что к 2022 году объем его мирового выпуска достигнет 120 млн. тонн [3].

Бутилены применяют для синтеза изопрена, бутадиена, полиизобутилена, метилэтилкетона, бутилкаучука и пр. [2].

Изобутилен является сырьем для производства изопрена, бутилкаучука, *трет*-бутанола, а также используется для алкилирования фенолов при синтезе поверхностно активных веществ. Его сополимеры с бутенами применяют как присадки к герметикам и маслам [2].

Высшие алкены C_{10} - C_{18} применяют при синтезе поверхностно-активных веществ, а также для получения высших спиртов [2].

Реализация данного проекта особо актуальна на территории Самарской области. Это обусловлено прежде всего тем, что нефтехимический комплекс является одним из базовых в экономике региона и включает в себя нефтедобывающую, нефтеперерабатывающую, химическую и пластмассовую отрасли, а также магистральный нефте- и нефтепродуктотрубопроводный транспорт (см. рисунок 1.3).

В нефтехимическом комплексе Самарской области в период с 2009 года по 2018 год реализуются 93 крупномасштабных инвестиционных проекта. Объём частных инвестиций в реализацию инвестиционных проектов составляет 986 млрд. рублей. При этом на сегодняшний день г.о. Тольятти сегодня – центр химической промышленности региона. Более 70% объема химической продукции производится здесь, в основном на следующих базовых предприятиях химии:

– ПАО «Тольяттиазот», российская химическая корпорация, крупнейший в мире производитель аммиака, а также один из лидеров в РФ по производству карбамида и метанола;

– ООО «СИБУР Тольятти», крупнейший в России интегрированный в

газоперерабатывающую и нефтехимическую компанию «СИБУР Холдинг»
производитель синтетических каучуков;



Рисунок 1.3 – Структура нефтехимического комплекса Самарской области

– ПАО «КуйбышевАзот», лидер в производстве капролактама, полиамида, текстильных и технических нитей в России, СНГ и Восточной Европе.

1.2 Область применения простейших алкенов

Как отмечалось ранее, низшие алкены являются важнейшими продуктами нефтехимической промышленности. Из них в крупнопромышленном масштабе получают полимерные материалы, спирты, растворители и десятки других продуктов [4].

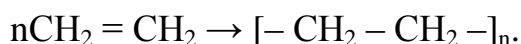
Этилен $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ – простейший ненасыщенный углеводород - впервые был получен Дейманом в 1795 году путём отщепления воды от этанола под действием концентрированной серной кислоты [5]. Это бесцветный горючий газ с приятным запахом. В воде растворяется плохо.

Пропилен $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ был получен Рейнольдсом спустя 50 лет после открытия этилена [5]. Это также бесцветный горючий газ с едва ощутимым запахом. На организм оказывает наркотическое действие [4].

Наличие двойной связи обуславливает высокую реакционную способность олефинов. В отличие от парафинов, они легко вступают в реакции присоединения. Ниже рассмотрим основные химические превращения низших алкенов, которые лежат в основе наиболее распространённых реакций основного органического синтеза.

1.2.1 Полимеризация этилена и пропилена

Такой процесс осуществляется вследствие раскрытия двойных связей (цепная, или линейная полимеризация):



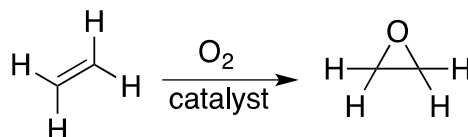
По способу получения различают полиэтилены высокого, среднего и низкого давлений. Первый образуется при давлении 150...300 МПа и температуре 200...260 °С в присутствии гомогенного катализатора и инициатора (кислорода). Для получения полиэтилена низкого давления процесс ведут при давлении 0.1...2 МПа и температуре 120...150 °С в присутствии катализатора.

Полимеризацию пропилена ведут при низком давлении (около 0.5 МПа) и температуре 50...100 °С.

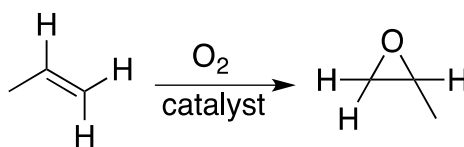
В промышленном масштабе получают несколько видов сополимера этилена и пропилена.

1.2.2 Окисление алкенов

Этилен окисляется кислородом воздуха (катализатор Au и Ag) при температуре 150...250°C до окиси этилена:

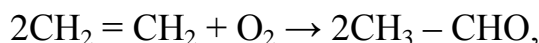


Аналогично для пропилена:

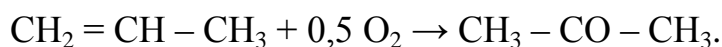


Окись пропилена образуется также через пропиленхлоргидрин присоединением хлорноватистой кислоты к пропилену.

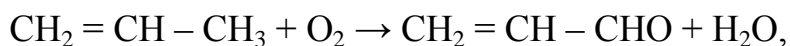
Окиси этилена и пропилена – исходные продукты для получения гликолей, аминов, альдегидов, спиртов, ацетона, диоксана и многих других продуктов. Промышленное значение имеют также реакции окисления олефинов в жидкой фазе в присутствии палладиевого катализатора. Из этилена получают ацетальдегид:



а из пропилена – ацетон:

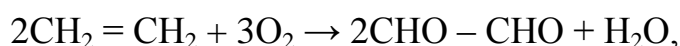


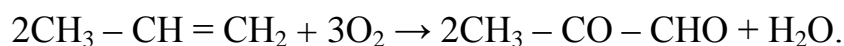
При окислении пропилена на катализаторах из окиси меди и молибдата образуется акролеин:



при окислении псевдобутилена – малеиновый ангидрид.

Взаимодействие этилена и пропилена с кислородом над двуокисью селена даёт соответственно глиоксаль и метилглиоксаль:

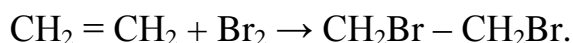
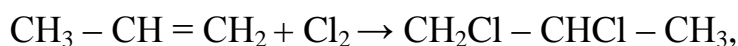
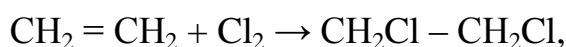




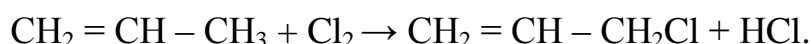
Окислением алкенов можно получать и другие продукты, но их синтез не нашёл широкого промышленного применения.

1.2.3 Галогенирование

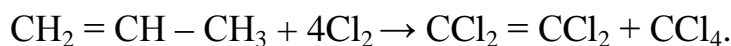
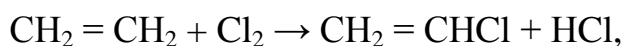
Присоединение галогенов, в зависимости от условий, происходит по двойной связи или путем замещения атомов водорода с сохранением двойной связи. Хлорирование при низких температурах ведёт преимущественно к образованию дигалоидпроизводных алканов:



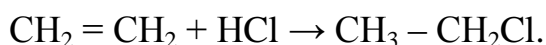
При более высоких температурах получают хлорзамещённые продукты:



При ещё более высокой температуре получают хлористый винил и перхлорпроизводные (перхлорэтилен и четырёххлористый углерод):

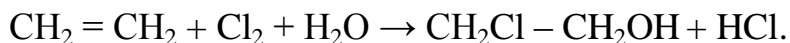


Гидрохлорирование этилена приводит к образованию хлористого этила:



Ещё легче аналогичная реакция протекает с бромисто- и йодистоводородными кислотами (HBr и HI).

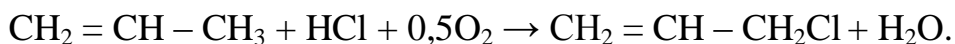
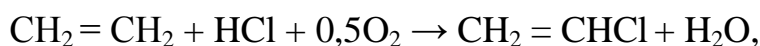
Гипохлорированием получают этиленхлоргидрин и другие хлоргидрины:



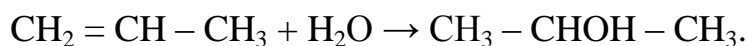
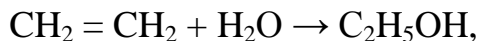
Они образуются и при взаимодействии этилена с хлорноватистой кислотой по уравнению:



Окислительным хлорированием получают хлористый винил, хлористый аллил, а также некоторые другие продукты:



Прямая гидратация этилена и пропилена на катализаторах (из окиси алюминия, фосфатов и др.) даёт этиловый и изопропиловый спирты:



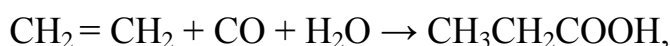
Из газов с невысоким содержанием этилена этиловый спирт получают двухстадийной сернокислотной гидратацией:



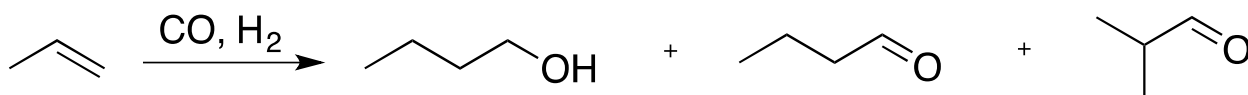
Оксосинтез этилена даёт пропионовый альдегид:



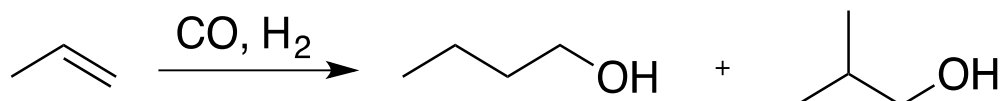
и пропионовую кислоту



а пропилен – бутиловый спирт, масляный и изомасляный альдегиды и более высокомолекулярные кислородсодержащие соединения:



В промышленных условиях по этой реакции образуется около 60% бутилового и 40% изобутилового спиртов:

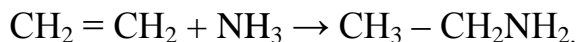


1.2.4 Нитрование и другие реакции получения нитросоединений

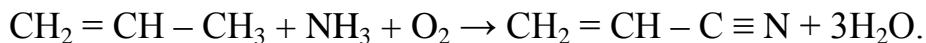
При взаимодействии этилена с азотной кислотой образуется динитроэтан:



Аммонолиз: этилен, соединяясь с аммиаком, даёт этиламин



который используется при синтезе разнообразных соединений. Важнейшим нитросоединением, получаемым из пропилена окислительным аммонолизом, является акрилонитрил, полимеризацией которого получают волокно нитрон:



Алкилирование низшими олефинами ароматических и других соединений широко применяется в промышленности. Алкилирование бензола этиленом получают этилбензол:



который затем дегидрируется в стирол.

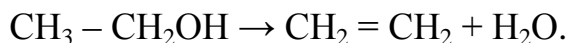
Для процессов алкилирования очень широко применяется пропилен. При алкилировании бензола пропиленом образуется кумол:



а при алкилировании изопарафинов – высокооктановые компоненты моторного топлива.

1.3 Промышленные способы получения алкенов

В промышленных масштабах этилен начали вырабатывать в период первой мировой войны для производства отравляющих веществ – иприта (β, β' -дихлордиэтилсульфида) [6]. Этилен для этой цели получали дегидратацией этилового спирта в присутствии гомогенных или гетерогенных катализаторов [7]:



Гомогенными катализаторами служили серная или фосфорная кислота. Более чистый этилен получался при использовании гетерогенного катализатора – активной окиси алюминия. Процесс проводили при 380 – 400 °С, пропуская пары этилового спирта над катализатором.

1.3.1 Получение алкенов из нефти и природного газа

Основным промышленным источником получения простейших алкенов (прежде всего этилена и пропилена) являются газы крекинга и пиролиза нефтепродуктов, а также газы коксования угля [8, 9, 10, 11]. Газы крекинга и пиролиза нефтепродуктов содержат 15...30% алкенов. Так, крекинг бутана при 600°C приводит к смеси водорода, метана, этана и алкенов в следующем соотношении:

этилен : пропилен : псевдобутилен (бутен-2) $\approx 3,5 : 5 : 1,5$.

При этом уравнение конечных протекающих реакций в общем виде можно записать следующим образом:

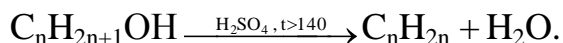
– термический крекинг алканов $C_{2n}H_{4n+2} \xrightarrow{t, (400-700)} C_mH_{2m} + C_pH_{2p+2}$, где $n=p+m$;

– дегидрирование алканов $C_{2n}H_{4n+2} \xrightarrow{Cr_2O_3, t} C_nH_{2n} + H_2$.

1.3.2. Получение алкенов из кислородосодержащих соединений

В большинстве литературных источников [12, 14, 17] способы получения алкенов из кислородосодержащих соединений, прежде всего из спиртов, относят к лабораторным. Однако, по мере развития техники, сокращения запасов сырой нефти и увеличения цен на нее, все чаще и чаще предлагаются защищенные патентами технические решения, направленные на реализацию способов получения алкенов из спиртов (прежде всего из предельных одноатомных спиртов метанола и этанола).

При этом уравнение реакции при синтезе алкенов в общем виде можно записать следующим образом:



В последние годы поиск альтернативных материалов для получения алкена (алкенов) C_{2+} приводит к применению спиртов, таких, как метанол, этанол и более высокомолекулярные спирты. Упомянутые спирты могут быть получены, например, ферментацией сахаров и/или целлюлозных материалов.

По другому варианту спирты могут быть получены из синтез-газа.

Синтез-газом называют сочетание водорода и оксидов углерода, полученных в установке для синтез-газа из такого источника углерода, как природный газ, нефтяные дистилляты, биомасса и углеродистые материалы, включая уголь, перерабатываемые для вторичного использования пластмассы, муниципальные отходы и любой органический материал. Таким образом, спирт и производные спиртов могут служить для получения алкенов и других родственных углеводородов на не нефтяной основе.

1.4 Основные тенденции развития технических решений, направленных на повышение эффективности промышленных способов получения алкенов

Укрупненно можно обозначить три основных направления развития технических решений, направленных на совершенствование технологий получения алкенов:

- нефтехимический (крекинг, пиролиз);
- получение из кислородсодержащих соединений, таких как спирты;
- специально-адаптированные технологические процессы получения алкенов, приспособленные к имеющемуся действующему производству.

Ниже рассмотрим технические решения, защищенные патентами, направленные на совершенствование технологий получения алкенов промышленными способами в рамках вышеуказанных 3-х направлений.

1.4.1 Технические решения, направленные на совершенствование нефтехимических способов получения алкенов

В изобретении (Патент РФ 2209202 [18]) рассмотрен способ получения алкенов. Согласно данному изобретению алкены, такие как этилен и пропилен, могут быть получены каталитическим дегидрированием или крекингом углеводородного сырья. В описании термин «крекинг» использован для обозначения обеих химических реакций. В процессе окислительного крекинга

(автотермического процесса) углеводородное сырье смешивается с кислородсодержащим газом и контактирует с катализатором, способным поддерживать горение за пределом воспламеняемости обогащенного топлива. Углеводородное сырье частично сгорает, а выделившееся тепло затрачивается на осуществление реакции крекинга.

Одна из задач, положенных в основу данного изобретения, заключается в поиске дополнительного или альтернативного источника тепла для проведения стадии крекинга в автотермическом процессе (окислительном крекинге). Энергия, необходимая для реакции крекинга, обеспечивается за счет сгорания части сырья. Сырье может быть также предварительно нагрето, однако температура такого нагревания ограничена в связи с риском самовозгорания. Целесообразно максимально увеличить количество сырья, подлежащего крекингу, за счет уменьшения количества сгораемого сырья.

Изобретение (Патент РФ 2528830 [19]) относится к технологии переработки углеводородного сырья, в частности, к способу получения этилена из этана, этансодержащих газов термическим и каталитическим крекингом. При этом использование комбинированного двухслойного катализатора позволяет достигать повышенной конверсии кислорода, что облегчает дальнейшее выделение этилена из реакционной смеси, а также делает реакционные газовые смеси менее взрывоопасными.

Задачей настоящего изобретения является усовершенствование способа получения этилена, при котором обеспечивается практически полная конверсия кислорода, что приводит к упрощению выделения целевого продукта реакции - этилена, а также делает процесс более безопасным.

Поставленная цель достигается способом получения этилена путем окислительного дегидрирования этана в газовой смеси кислорода и этана при повышенной температуре в присутствии смешанного оксидного катализатора состава $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.37}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_3$ в проточном реакторе, отличительной особенностью которого является то, что реактор дополнительно содержит

селективный катализатор окисления оксида углерода, представляющий собой золото и родий на носителе - диоксиде титана при следующем соотношении компонентов, мас. %: золото 0,05...0,3, родий 0,5...1,0 и диоксид титана - остальное, причем смешанный оксидный катализатор расположен на входе газового сырья, а селективный катализатор окисления оксида углерода расположен далее по ходу газового потока и при этом катализаторы взяты в объемном соотношении, равном 80...90 и 20...10, соответственно.

Процесс проводят при температуре 380...420°C, атмосферном давлении и объемной скорости подачи газового сырья в диапазоне 500...30000 м³/ч, а в качестве сырья используют смесь кислород : этан, взятую в соотношении 1:2,5...3,5, соответственно.

Изобретение (Патент РФ 2433111 [20]) относится к способу получения этилена и пропилена из углеводородного вещества путем каталитической конверсии. В частности, это изобретение относится к способу получения этилена и пропилена путем контактирования углеводородного вещества, которое включает, по меньшей мере, один алкен, содержащий от 4 до 12 атомов углерода, в количестве, составляющем, по крайней мере, 20% масс., с цеолитсодержащим формованным катализатором в реакторе, с целью осуществления каталитической конверсии, по меньшей мере, одного алкена, содержащего от 4 до 12 атомов углерода.

В предлагаемом способе, если в качестве катализатора применяют цеолит протонного типа, этилен и пропилен в результате последующих реакций легко превращаются в ароматический углеводород, т.к. катализатор в общем случае обладает большой кислотной силой, а потому трудно улучшить выход этилена и пропилена. Кроме того, если используют алкенсодержащее углеводородное вещество, то это может вызвать быструю деградацию вследствие коксования и/или в процессе регенерации.

Авторами изобретения описывается цеолит, в котором отношение оксид кремния/оксид алюминия ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) составляет 300, а также приводятся

примеры, где отношение оксид кремния/оксид алюминия составляет 3000. Однако в примерах с использованием формованного катализатора, в котором отношение оксид кремния/оксид алюминия составляет 300, раскрыты лишь результаты реакции за период времени вплоть до 24 час. В примерах, где отношение оксид кремния/оксид алюминия составляет 3000, используют лишь порошок цеолита, формованный путем прессования, и в документе не приведен пример получения формованного катализатора, пригодного для промышленного использования. Кроме того, в документе вообще ничего не говорится о влиянии концентрации диалкенов в исходном углеводородном веществе на деградацию катализатора вследствие коксования.

Изобретение (Патент РФ 2416594 [21]) относится к способу увеличения выработки легких алкенов из углеводородного сырья посредством каталитического крекинга, а более конкретно - к способу увеличения выработки легких алкенов из углеводородного сырья посредством каталитического крекинга, который может увеличить выработку этилена и пропилена во всем процессе благодаря переработке этана, пропана и фракции C₄-C₅ (фракции с четырьмя-пятью атомами углерода) и переменной регулировке пути получения C₆+ фракции.

Для реализации вышеуказанного и других объектов изобретение обеспечивает получение способа увеличения выработки алкенов из углеводородного сырья посредством каталитического крекинга, предусматривающего: а) подачу сырья в виде нефти или керосина и водяного пара в печь для каталитического крекинга, где углеводородное сырье подвергается реакции каталитического крекинга в присутствии катализатора; б) регенерацию катализатора, используемого в реакции каталитического крекинга, посредством непрерывной или периодической регенерации, и повторное использование (рециклирование) регенерированного катализатора в печи для каталитического крекинга; в) быстрое охлаждение, сжатие и разделение продукта реакции каталитического крекинга для отделения и выделения

водорода, метана и C_2-C_3 алкеновых углеводородов и для разделения на поток, содержащий C_2-C_3 парафиновые углеводороды и поток, содержащий C_{4+} углеводороды; г) подачу потока, содержащего C_2-C_3 парафиновые углеводороды в печь для рециркулирования, где он преобразуется в C_2-C_3 алкеновые углеводороды путем реакции термического крекинга, и рециклирование преобразованных C_2-C_3 алкеновых углеводородов на этап быстрого охлаждения д) рециклирование, по меньшей мере, части C_4-C_5 углеводородов потока, содержащего углеводород C_{4+} на этап реакции каталитического крекинга, при этом выход этилена и пропилена, полученных путем реакции каталитического крекинга рециклированных C_4-C_5 углеводородов выше, чем выход этилена и пропилена, полученных путем каталитической реакции крекинга нефти или керосина, при этом реакция каталитического крекинга производится при температуре $500...750^{\circ}C$, а массовое отношение сырья нефть или керосин/водяной пар $0.01...10$ и время пребывания сырья нефти или керосина $0.1...600$ секунд и соотношение масс сырья катализатор/углеводороды нефть или керосин составляет $1...100$.

В изобретении (Патент РФ 2548002 [22]) представлен способ получения этилена из углеводородного сырья. Техническая задача предлагаемого изобретения заключается в разработке способа получения этилена с расширением сырьевой базы процесса пиролиза углеводородов.

Поставленная техническая задача решается за счет того, что в способе получения этилена из углеводородного сырья, включающем пиролиз сырья в реакционном змеевике камеры радиации трубчатой печи в присутствии водяного пара, в качестве углеводородного сырья используют бензиновую фракцию гидрокрекинга с температурой начала кипения $35...40^{\circ}C$ и температурой конца кипения не более $180^{\circ}C$ и с содержанием парафиновых углеводородов до C_4 не менее 2%, парафиновых углеводородов C_5-C_{10} до 50%, нафтеновых углеводородов C_5-C_{10} до 35%, ароматических углеводородов C_6-C_9 не более 15%, в том числе бензола не более 2%, и алкеновых углеводородов не

более 1.0%, процесс пиролиза углеводородного сырья осуществляют при температурах 750...850°C в течение 0.5...3.5 сек при соотношении водяной пар:сырье в пределах от 1:1 до 3:1.

Предлагаемая в качестве сырья для процесса пиролиза низкооктановая бензиновая фракция гидрокрекинга в силу высокого содержания парафиновых углеводородов должна обеспечивать достаточно высокий выход этилена в относительно мягких условиях.

В изобретении (Патент РФ 2468066 [23]) предложен способ получения алкенов из углеводного сырья пиролизом с применением катализатора на основе наноструктурированных частиц металлов.

Предлагаемое изобретение относится к области химии, касается способа получения низших алкеновых углеводородов пиролизом углеводородной смеси в присутствии металлического катализатора, нанесенного на носитель, который может быть использован в нефтехимической промышленности для производства этилена и пропилена.

В задачу изобретения положено создание нового более эффективного способа получения низших алкеновых углеводородов. Технический результат от использования предлагаемого изобретения заключается в увеличении выхода этилена, пропилена и исключении образования кокса.

Поставленная задача достигается тем, что в способе получения низших алкеновых углеводородов, включающем пиролиз углеводородного сырья в присутствии металлического катализатора, нанесенного на носитель, расположенный внутри реактора, в качестве углеводородного сырья используют пропан-бутановую углеводородную смесь, а в качестве катализатора используют наноструктурированные частицы металлов, сформированные на внутренней поверхности носителя; реактор выполнен в виде стальной трубы; носитель выполнен в виде трубки из стекла или керамики; размер наноструктурированных частиц металлов составляет 1-100 нм; наноструктурированные частицы металлов формируют методом

последовательного электрического взрыва металлических проволок при плотности тока 10^6 - 10^7 А/см²; процесс пиролиза осуществляют при температуре 640-770°C; наноструктурированные частицы металлов получены из металлов IV-VI периодов I-VIII группы Периодической системы элементов, а именно Ag, Cu, Zn, Al, Ti, V, Mo, W, Re, Fe, Ni, Pd, Pt.

В патенте РФ 2528829 [24] представлен способ получения этилена из метана. Задачей данного изобретения является создание эффективного способа получения этилена, позволяющего повысить селективность, выход и производительность по этан-этиленовой фракции, в т.ч по этилену, при одновременном снижении энергетических затрат процесса.

Поставленная задача достигается предложенным способом получения этилена, включающем стадию окислительной конденсации метана (ОКМ) в газовой смеси при атмосферном давлении и повышенной температуре в присутствии катализатора, содержащего марганец и вольфрамат натрия на носителе - оксиде кремния и отличающимся тем, что на стадии ОКМ используют катализатор, дополнительно содержащий оксид церия, при следующем соотношении компонентов, мас, %: марганца 1...2, вольфрамата натрия 3...5, оксида церия 3...4 и оксида кремния остальное, и процесс проводят в проточном 2-полочном реакторе путем контактирования стационарного слоя катализатора ОКМ, расположенного на верхней полке полочного реактора и нагретого до температуры 750...800°C, с метано-воздушной либо метано-кислородной смесью при соотношении $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4...7/1$ при объемной скорости подачи газового сырья 1000...5000 ч⁻¹ с последующим смешением образовавшихся при этом нагретых до температуры 750...800°C реакционных газов, содержащих этан-этиленовую фракцию с дополнительным количеством холодного воздуха, подаваемого в межполочное пространство, и полученную газовую смесь при соотношении $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 2/1$ подают на нижнюю полку реактора и подвергают контактированию с находящимся там катализатором реакции окислительного дегидрирования

этана, представляющим собой смешанную оксидную композицию состава $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.37}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_{3.3}$, нагретым до температуры 380...420°C.

Предложенный двухстадийный способ получения этилена заключается в конверсии метана в этан-этиленовую фракцию на первой стадии в ходе реакции окислительной конденсации метана ОКМ с последующим превращением образующегося этана в этилен на второй стадии в ходе реакции окислительного дегидрирования этана.

1.4.2 Технические решения, направленные на совершенствование способов получения алкенов из спиртов

В патенте РФ 2419596 [25] объектом изобретения является способ получения алкенов из исходного материала, включающего по меньшей мере один одноатомный алифатический парафиновый спирт.

Алкены традиционно получают крекингом с водяным паром или каталитическим крекингом углеводородов. Однако, по мере того, как запасы нефти уменьшаются, цена нефти неизбежно будет увеличиваться, что делает получение легкого алкена (алкенов) дорогостоящим процессом. Таким образом, существует постоянно растущая потребность в не нефтяных путях получения алкена (алкенов) C_{2+} , практически этилена и пропилена. Такой алкен (алкены) представляет собой эффективный исходный материал для получения многочисленных химических продуктов, включающих полимерные продукты, такие как полиэтилен.

В последние годы поиск альтернативных материалов для получения алкена (алкенов) C_{2+} приводит к применению спиртов, таких как метанол, этанол и более высокомолекулярные спирты. Упомянутые спирты могут быть получены, например, ферментацией сахаров и/или целлюлозных материалов.

При создании данного изобретения авторами было установлено, что применение смешанных простого эфира и спиртового сырья приводит к более высоким выходам и селективности в отношении алкенов. Это неожиданное

результат показывает, что осуществление способа по настоящему изобретению с рецикловым потоком оказывается выгодным по производительности и селективности процесса получения алкенов. В дополнение к этому, вариант проведения отдельной этерификации на спиртовом сырье перед дегидратацией также является одним из вариантов выполнения данного изобретения.

Изобретение (Патент РФ 2467992, [26]) относится к способу получения этилена путем дегидратации этанола в паровой фазе с применением гетерополикислотного катализатора.

В соответствии с данным изобретением обеспечивается способ получения этилена с помощью парофазной химической дегидратации сырья, включающего этанол, воду и этоксиэтан, в реакторе при повышенных температуре и давлении в присутствии слоя катализатора, включающего нанесенную гетерополивольфрамную кислоту, отличающийся тем, что реактор регулируют или осуществляют его работу таким образом, что он действует в режиме, удовлетворяющем следующим параметрам:

$$0.05 < \frac{P_{\text{воды}}}{P_{\text{этанола}} + P_{\text{этоксиэтан}}} \cdot (8 \cdot 10^{-5} \text{ЧОСГ} + 0.75),$$

$$-20 < T_{\text{реакции}} - T_{\text{точкисосы}} - 40 \cdot P_{\text{общ.сырья}} + 40 \cdot P_{\text{инертн.}} < +80,$$

где $P_{\text{воды}}$, $P_{\text{этанола}}$ и $P_{\text{этоксиэтана}}$ – парциальные давления воды, этанола и этоксиэтана соответственно в термодинамическом уравнении состава сырья при рабочей температуре и давлении процесса в Мпа; ЧОСГ – часовая объемная скорость газообразного сырья, проходящего над катализатором в ч⁻¹; $T_{\text{реакции}}$ – температура реакции в °С; $T_{\text{точкисосы}}$ – температура точки росы сырья при его термодинамически равновесном составе в °С при данном давлении реакции; $P_{\text{общ.сырья}}$ – общее давление сырья в Мпа; $P_{\text{инертн.}}$ – парциальное давление инертных веществ в сырье в МПа.

В изобретение (Патент РФ 2487856 [27]) описан способ преобразования метанолового сырья в алкены. Способ включает взаимодействие метанолового сырья в первой зоне конверсии с катализатором в условиях реакции, эффективных для образования выходящего потока из первой реакционной

зоны, содержащего диметиловый эфир (ДМЭ), непрореагировавший метанол и воду; охлаждение выходящего потока из первой реакционной зоны для отделения ДМЭ как первого газообразного продукта от выходящего потока из первой реакционной зоны и формирование первого водного потока, содержащего воду, непрореагировавший метанол, растворимый ДМЭ и оксигенаты; далее взаимодействие первого газообразного продукта во второй зоне конверсии с катализатором в условиях реакции, эффективных для образования выходящего потока из второй реакционной зоны, содержащего легкие алкены, непрореагировавший ДМЭ, воду и оксигенаты; затем охлаждение выходящего потока из второй реакционной зоны для отделения легких алкенов и непрореагировавшего ДМЭ как второго газообразного продукта от выходящего потока из второй реакционной зоны и формирование второго водного потока, содержащего воду, растворимый ДМЭ и оксигенаты; сжатие непрореагировавшего ДМЭ и легких алкенов; также последующее отделение ДМЭ от легких алкенов с помощью водной поглощающей жидкости для получения алкенового продукта, практически не содержащего ДМЭ, и третьего водного потока, содержащего поглощающую жидкость, поглощенный ДМЭ, растворимые оксигенаты и углеводороды; затем подачу по меньшей мере части первого, второго и/или третьего водных потоков в отгонную секцию ректификационной колонны и отгонку и рекуперацию метанола, ДМЭ, растворимых оксигенатов и углеводородов в качестве газообразного продукта, отводимого с верха колонны, и четвертого водного потока, содержащего практически чистую воду в качестве жидкого продукта, выходящего из нижней части колонны; и возвращение по меньшей мере части газообразного продукта, отводимого с верха колонны, в повторный цикл в первую зону конверсии и/или во вторую зону конверсии. Использование настоящего способа позволяет свести к минимуму образование побочных продуктов реакции, которые невозможно вернуть в повторный цикл или использовать в других процессах.

Также известно изобретение (Патент РФ 2398754 [28]), в котором

представлен способ получения легких алкенов, представляющих собой этилен и пропилен, характеризующемуся наличием стадий: а) контактирование содержащего метанол исходного сырья, содержащего в количестве от 65 до 100 мас.% метанола, в зоне реактора конверсии метанола с катализатором конверсии метанола и при реакционных условиях, имеющих температуру от 200°C до 300°C, давление от 200 до 1500 кПа и при массовой среднечасовой скорости подачи от 2 до 15 час⁻¹, чтобы получить поток метанола из зоны реактора конверсии, содержащий диметиловый эфир и воду; б) удаление по меньшей мере части воды из потока метанола зоны реактора конверсии метанола с образованием первого потока процесса, содержащего диметиловый эфир и имеющего пониженное содержание воды, и второго потока процесса, содержащего метанол и имеющий повышенное содержание воды по сравнению с указанным первым потоком процесса; в) направление части или всего второго потока процесса к промывной колонне; г) контактирование сырья, содержащего по меньшей мере часть первого потока процесса в зоне реактора конверсии кислородсодержащих соединений с катализатором конверсии кислородсодержащих соединений при реакционных условиях конверсии кислородсодержащих соединений, имеющих температуру от 200°C до 700°C и при абсолютном давлении реакции от 240 до 580 кПа, чтобы обеспечить превращение по меньшей мере части данного сырья в поток продуктов конверсии кислородсодержащих соединений, содержащих легкие и тяжелые алкены; и е) направление потока продуктов конверсии кислородсодержащих соединений к промывной колонне, в которой второй поток процесса промывает поток продуктов конверсии кислородсодержащих соединений, чтобы получить промытый поток алкенов для дальнейшего использования в реакции, и поток отходов, содержащий кислородсодержащие соединения и воду. Также изобретение относится к устройству для осуществления заявленного способа. Применение настоящего изобретения позволяет упростить получение легких алкенов из кислородсодержащего сырья.

Один из более привлекательных методов получения C_2-C_4 алкенов основан на каталитической конверсии метанола, поскольку метанол получают по передовым технологиям с очень высокой производительностью, достигающей 800000 т/г на одну технологическую линию, с использованием широко доступных исходных материалов, например, природный газ, включая метан, уголь и возобновляемая биомасса. В Патенте № 005667 Евразийского патентного ведомства [29] предложен способ конверсии метанола в алкены с применением цеолита (SAPO-34) в реакторе с псевдоожиженным слоем при непрерывной регенерации катализатора.

Формула изобретения:

1. Способ получения легких алкенов конверсией метанола с применением катализатора в форме микросфер, содержащего цеолит SAPO-34, включающий стадию введения метанола в контакт с псевдоожиженным или подвижным слоем такого катализатора и отличающийся тем, что цеолит SAPO-34 готовят путем гидротермической обработки материала из оксида алюминия, диоксида кремния и предварительно приготовленного в качестве шаблона тетраэтиламмонийфосфата.

2. Способ по п.1, включающий следующие дополнительные стадии: непрерывная регенерация катализатора указанного слоя воздухом и замена части использованного катализатора свежим катализатором с целью поддержать постоянство активности и селективности катализатора.

3. Способ по п.2, в котором регенерацию воздухом проводят при температуре от 480 до 610°C.

4. Способ по п.2 или 3, в котором стадии контактирования и регенерации осуществляют соответственно в реакторе и регенераторе с непрерывной циркуляцией катализатора между реактором и регенератором.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором метанол вводят в контакт с катализатором при температуре от 400 до 490°C и объемных

скоростях подачи жидкости от 0,6 до 2,7 ч⁻¹.

6. Способ по п.1, в котором предварительно приготовленный тетраэтиламмонийфосфатный шаблон получают *in situ* из триэтиламина, этилбромида и фосфорной кислоты.

7. Способ по п.1, в котором катализатор в форме микросфер получают осуществлением следующих стадий:

– тонкое измельчение смеси цеолита SAPO-34 и диоксида кремния под давлением и при температуре от 400 до 450°C с получением микросфер,

– кальцинирование этих микросфер при температуре от 350 до 580°C для удаления шаблона с получением катализатора в форме микросфер.

Изобретение (Патент РФ 2091305 [30]) посвящено кристаллическим микропористым силикоалюмофосфатам, являющимися катализатором для синтеза алкенов из метанола и сущность изобретения заключается в получении продукта из реакционноспособных источников SiO₂, Al₂O₃ и P₂O₅ и органического матричного материала путем смешения источника Al₂O₃ с источником P₂O₅ и соляной кислотой с последующей подачей в смесь источника SiO₂ и матричного материала и кристаллизацией продукта при нагревании полученного геля. Источники Al₂O₃ и SiO₂ взяты в том же самом молярном отношении, что и в составе целевого продукта, источник P₂O₅ добавлен в избытке от стехиометрии, отношение SiO₂ к соляной кислоте в геле составляет 0,3...3,0.

1.4.3 Специально-адаптированные технологические схемы получения алкенов, приспособленные к имеющемуся действующему производству

В Патенте РФ 2469998 [31] предложен способ получения алкенов из кетонов. Один из вариантов включает реакцию кетона и водорода при температуре реакции от 150 до 250°C в присутствии Cu-содержащего катализатора гидрирования и твердой кислоты типа окиси металла, где Cu-содержащий катализатор гидрирования дополнительно содержит по крайней

мере один элемент IIIA группы и IIВ группы и VIВ группы периодической таблицы элементов, и где твердая кислота типа окиси металла представляет собой β -цеолит. Использование настоящего изобретения позволяет получать алкены с высокой селективностью.

Реакция между бензолом и пропиленом приводит к получению кумола (изопропилбензола). Окисление кумола приводит к гидропероксиду кумола. Гидропероксид кумола представляет собой кислоту, разлагающуюся на фенол и ацетон. Комбинация этих известных реакций представляет собой кумоловый способ и в настоящее время является основным способом получения фенола.

В кумоловом способе ацетон является побочным продуктом. Этот способ целесообразен тогда, когда требуются как фенол, так и ацетон. Однако, если количество произведенного ацетона превосходит спрос, снижается экономическая эффективность из-за разницы в цене между ацетоном и исходным пропиленовым сырьем. Тогда были предложены способы, в которых полученный как побочный продукт ацетон повторно используется в кумоловом способе через различные реакции.

Ацетон легко гидрируется в изопропиловый спирт, а изопропиловый спирт дегидратируется до пропилена. В патенте описан способ, в котором ацетон многократно используется в кумоловом способе, а именно, кумол получают реакцией бензола с пропиленом, полученным из ацетона, как описано выше.

В свою очередь кетоны могут быть получены любыми методами без ограничения. Например, может использоваться ацетон, который является побочным продуктом в производстве фенола, и метилэтилкетон, полученный дегидрированием 2 бутанола. В качестве кетона может использоваться ацетон, который получен с помощью продуцирующих изопропиловый спирт бактерий, которые производят изопропиловый спирт и ацетон из растительного сырья.

Растительное сырье практически не ограничено, пока оно является источником углерода, полученного из растений, и метаболизируется

бактериями. Источники растительного сырья включают части растений, такие как корни, стебли, стволы, ветви, листья, цветки и семена, растения или продукты их разложения. Термин растительное сырье в настоящем изобретении включает источники углерода, полученные из растений, частей растений или продуктов их разложения, которые могут использоваться как источники углерода культурами бактерий. Примеры источников углерода, полученных из растительного сырья, включают сахара, такие как крахмал, глюкоза, фруктоза, сахароза, ксилоза и арабиноза, или продукты разложения растений и гидролизаты целлюлозы, содержащие большое количество вышеупомянутых сахаров. Источники углерода в настоящем изобретении включают полученные из растительных масел глицерины и жирные кислоты. Предпочтительное растительное сырье включает сельскохозяйственные зерновые культуры, такие как зерно и кукуруза, рис, пшеницу, бобы, сахарный тростник, сахарную свеклу и хлопок. Эти материалы могут использоваться в любом виде без ограничения, и, например, могут использоваться в виде необработанного продукта, выжатого сока или молотого продукта. В воплощении изобретения описанные выше источники углерода могут использоваться непосредственно.

Изобретение (Патент РФ 2412144 [32]) описывает способ получения низших алкенов, который проводится в условиях каталитического крекинга алкенов и в качестве сырья получает обогащенную алкенами смесь, содержащую один или больше алкенов с C_4 или с большим числом атомов углерода, включающему в себя операции: а) обеспечение контакта сырья с кристаллическим алюмосиликатным катализатором, имеющим мольное отношение SiO_3/Al_2O_3 , по меньшей мере, 10, чтобы тем самым получить выходящий продукт реакции, содержащий низшие алкены; и б) отделение низших алкенов от выходящего продукта реакции; при этом давление при реакции составляет от -0,1 до менее 0,0 МПа, причем обогащенная алкенами смесь является смесью, содержащей C_4 - C_{12} линейные алкены. Применение настоящего способа позволяет преодолевать такие недостатки способов

предшествующего уровня техники, как высокое давление и температуру при реакции, низкие выходы и избирательность низших алкенов, плохую стабильность и короткий срок службы катализатора.

Изобретение (Патент РФ 2417976 [33]) относится к способу получения легких алкенов, включающему ввод исходного сырья (углеводородного масла) в контакт с катализатором в реакторе для каталитической конверсии, включающим одну или несколько реакционных зон для проведения реакции, где исходное сырье в виде углеводородного масла подвергают реакции каталитической конверсии в присутствии ингибитора, и отделение пара реагента, произвольно содержащего ингибитор, от кокса, нанесенного на катализатор, а целевое изделие, содержащее этилен и пропилен, получают путем отделения пара реагента, катализатор отделяют от кокса и восстанавливают для повторного использования в реакторе, причем отношения ингибитора к исходному сырью составляет 0,001-15% по весу, ингибитор выбирают из вещества, обладающего способностью вырабатывать водород, или имеющего восстановительную способность, или обладающего адсорбционной способностью на активном центре кислотных катализаторов и их смесей, причем вещество, обладающее способностью вырабатывать водород или содержащее водород, выбирают из водорода, тетрагидронафтадена, декалина, каталитического сухого крекинг-газа, коксового сухого газа и их смесей. Веществом, обладающим восстановительной способностью, является окись углерода, а вещество, обладающее адсорбционной способностью на активном центре кислотных катализаторов, выбирают из метанола, этилового спирта, аммиака, пиридина и их смесей. Применение настоящего способа позволяет ослабить дальнейшую реакцию преобразования легких алкенов, что приводит к увеличению выхода целевых продуктов

В изобретении (Патент РФ 2320704 [34]) рассмотрен способ получения алкенов из предпочтительно парафинсодержащего углеводородного сырья. Данное изобретение касается способа парового крекинга углеводородного

сырья для получения потока, содержащего легкие алкены, в частности, пропилен. В частности, может быть селективно преобразовано алкеновое сырье с нефтеперерабатывающих заводов или нефтехимических заводов для перераспределения количества алкенов, содержащихся в сырье, в вытекающем потоке.

Задачей настоящего изобретения является создание способа парового крекинга сырья для производства алкенов, имеющегося на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях, который обеспечивает высокую конверсию алкенов в более легкие алкены, в частности, в пропилен.

Задачей изобретения также является создание способа получения пропилена, обеспечивающего высокий выход и чистоту пропилена.

Задачей данного изобретения также является создание такого способа, которым можно произвести потоки алкенов, находящихся в пределах качества по меньшей мере химически чистого сорта.

Задачей данного изобретения также является создание способа получения алкенов, обеспечивающего стабильную во времени конверсию в алкены и стабильный состав продукта.

Задачей данного изобретения также является создание способа каталитического крекинга алкенсодержащих потоков, имеющих высокое содержание алкеновой основы, в пропилен независимо от происхождения и состава алкенового сырья.

Кроме того, задачей данного изобретения является создание такого способа каталитического крекинга алкенсодержащих потоков, при котором получаемые в результате фракционирования продукты являются экономически выгодными.

1.5 Выбор и обоснование технологии производства

Анализ информации, изложенной в разделах 1.3 и 1.4, позволяет сделать вывод, что производство алкенов из кислородсодержащих соединений, прежде

всего из предельных одноатомных спиртов метанола и этанола, является перспективным направлением.

При этом, с экономической точки зрения, применение метанола в качестве сырья более обоснованно, поскольку в промышленности метанол синтезируется из метана, а последний, в свою очередь, является основным веществом, входящим в состав природного газа и биогаза.

В [17] представлен промышленный способ получения этилена и пропилена из метанола. В Патенте Евразийского патентного ведомства № 005667 «Способ каталитического получения легких олефинов из метанола в реакторе с псевдоожиженным слоем» представлены технические решения, позволяющие повысить эффективность способа получения этилена, предложенного в [17]. В Патенте РФ № 2091305 «Кристаллические микропористые силикоалюмофосфаты, способ их получения и катализатор для синтеза олефинов из метанола» представлен катализатор, имеющий с улучшенной стабильностью к дезактивации и к применению в синтезе олефинов из метанола.

Объединив технические решения в вышеизложенных источниках, можно поставить следующую цель данного проекта – разработать технологический процесса получения легких алкенов из метанола, спроектировать основные узлы агрегата, а также подобрать катализатор, обеспечивающий высокую конверсию метанола в алкены.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать блок-схему установки дегидратации.

Предлагается установка дегидратации метанола, состоящая из 3 частей: реактора с псевдоожиженным слоем катализатора, колонны регенерации катализатора и колонны выделения конечного продукта (см. рисунок 1.4).

2. Предложить природу и физическое состояние катализатора.

В качестве катализатора процесса предлагается люмосиликатофосфатные

молекулярные сита. Их частицы содержат огромное количество пор, каждая размером 4 ангстрем или менее [17]. Размер пор катализатора ограничивает размер молекул, которые получаются в процессе, преимущественно этилен и пропилен. Таким образом, катализатор является высокоселективным.

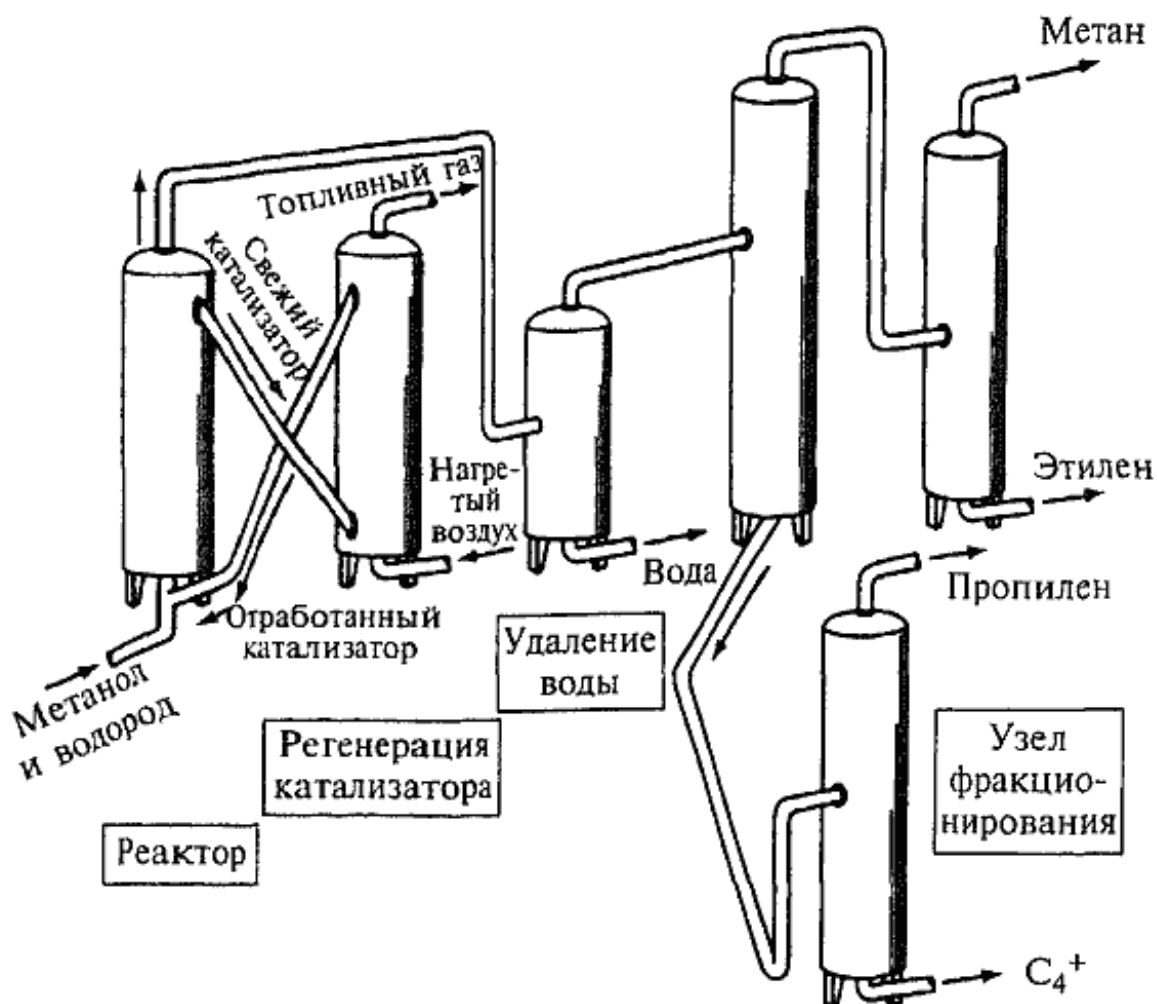


Рисунок 1.4 – Установка дегидратации метанола

Применение катализатора предполагается в виде псевдоожиженного слоя. Это позволяет катализатору двигаться вместе с сырьём, за счёт этого реакция ускоряется. В данном случае метанол смешивается с катализатором, представляющим собой очень тонко измельчённый порошок, вследствие чего он ведёт себя как псевдожидкость. К моменту прохождения через реактор, метанол на 99% превращается в этилен и пропилен в результате сложной

перегруппировки атомов углерода и водорода.

За счёт изменения режима процесса (давления и температуры) возможно получение этилена и пропилена в различных соотношениях (от 0,75 до 1,5) [17].

3. Разработать технологический процесс получения легких алкенов из метанола.

Для обеспечения непрерывности процесса необходимо обеспечить регенерацию катализатора. Для этого в ходе процесса катализатор постоянно отделяется от реакционной смеси и направляется на регенерацию, где он освобождается от углерода и других загрязнений, для чего через колонну регенерации пропускают нагретый воздух, при этом образуется смесь CO и CO₂. Смесь продуктов из верхней части реактора направляется в колонны разделения, где этилен и пропилен отделяются от более тяжёлых продуктов C₄+, непрореагировавшего метанола и воды, которая образуется в реакции.

В следующей главе разработаем технологический процесс получения алкенов из метанола. Особое внимание уделим расчету реактора с псевдооживленным слоем, в котором осуществляется синтез целевых продуктов. При этом, следует отметить очень важный факт, который существенно влияет на долговечность используемого оборудования – применение в качестве катализатора мелкодисперсных микропористых силикоалюмофосфатов. Так, соединения Al₂O₃ и SiO₂, входящие в состав катализатора, широко используются в машиностроении при изготовлении обрабатывающего инструмента благодаря своим повышенным износостойким свойствам.

Соединение Al₂O₃ в машиностроении известно как корунд, который применяется в качестве «режущих частиц» при изготовлении абразивного инструмента (полировальная лента, шлифовальный круг, полировальная паста), а также в качестве износостойкого покрытия для металлорежущего инструмента (резец, фреза, сверло и т.п.). Микротвердость составляет порядка 2000...2400 кг/мм² (для сравнения микротвердость твердого сплава T15K6

находится в диапазоне 1400...1800 кг/мм²) [35].

Соединение SiO₂, как и Al₂O₃ в машиностроении применяется в качестве «режущих частиц» при изготовлении абразивного инструмента для финишной обработки поверхностей деталей.

Таким образом, используемый катализатор будет приводить к повышенному абразивному износу узлов технологического оборудования, особенно на участках с повышенной скоростью газовых потоков, содержащих частицы катализатора. Поэтому важным представляется разработка реактора получения легких алкенов устойчивого к абразивному износу.

2 РАСЧЁТНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика сырья и готового продукта

Метанол – метиловый спирт, древесный спирт, CH_3OH (ГОСТ 2222-95). Бесцветная ядовитая жидкость с запахом, подобным запаху этилового спирта; $t_{\text{кип}}=64,5^\circ\text{C}$, плотность $0,7924 \text{ г/см}^3$ (20°C). С воздухом в объёмных концентрациях 6,72-36,5% образует взрывоопасные смеси; температура вспышки $15,6^\circ\text{C}$. Метиловый спирт смешивается во всех соотношениях с водой и большинством органических растворителей, обладает всеми свойствами одноатомных спиртов [36].

Процесс получения метилового спирта основан на каталитической конверсии углеводородов природного газа (метана или этана) с водяным паром. Сырьём служит природный, коксовый и другие углеводородсодержащие газы, из которых получают смесь CO и H_2 (синтез-газ) в соотношении 1 к 2 [37].

Природный газ является основным видом сырья для получения метанола. Существенное технологическое новшество в производстве этого продукта – разработанные в конце 90-х годов совмещенные процессы получения аммиака и метанола. Последний можно получать на аммиачных установках в качестве сопродукта.

Цены на природный газ имеют принципиальное значение для развития производства метанола. В последнее десятилетие рост его производства происходил главным образом в странах, располагающих дешевым природным газом (например, США, Россия, Иран, Катар и т.п.).

В настоящее время метанол является сырьем главным образом для химической промышленности. По оценкам зарубежных специалистов, существует несколько областей применения метанола, которые, при условии разработки новых экономичных технологий, могут в значительной мере повлиять на рост спроса на этот продукт. В частности, высокие цены на нефть диктуют необходимость применения технологии «от метанола к олефинам» («МТО»). Применение именно этой технологии целесообразно при очень

низких ценах на природный газ, места добычи которого, как правило, значительно удалены от мест потребления. Эта проблема может быть решена путем строительства полного производственного комплекса, включающего переработку природного газа в метанол, метанола в алкены, алкенов в полимеры.

Целевые продукты проектируемой технологии – этилен и пропилен. Данные вещества при нормальных условиях являются газами [17]. Основные физические свойства их представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные физические свойства этилена и пропилена

Алкен	Хим. формула	Мол. масса	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$\rho,$ кг/м ³	$T_{кр},$ $^\circ\text{C}$	$P_{кр},$ ата	Теплотвор. способность (низшая), ккал/кг
Этилен	C_2H_4	28,05	-169,2	-103,7	1,251	9,9	51,5	11280
Пропилен	C_3H_6	42,08	-185,3	-47,7	1,877	91,9	46,8	10950

В качестве катализатора для данного технологического процесса используется цеолитный катализатор (на основе оксида алюминия), который производится в соответствии с патентными правами и заявками на патент фирмы Казале [29]. Этот катализатор физически представляет собой микросферы со средним диаметром 120 мкм. Для повышения конверсии метанола в легкие алкены можно применить в качестве катализатора кристаллические микропористые силикоалюмофосфаты [30]. При этом следует отметить, что патентообладатель ф. Norsk Hydro утратила исключительное право на производство данного катализатора 27.09.2017 года в соответствии с Российским законодательством (т.е. по истечению 20 лет со дня патентования).

2.2 Описание технологической схемы производства

Предлагаемая опытно-промышленная технология рассчитана на

переработку 55000 тонн метанола за один год. Весь технологический процесс установки МТО состоит из 2 основных зон (технологическая схема представлена в приложении 1):

1) горячая зона, в которой метанол перерабатывается в алкены (этилен и пропилен);

2) холодная зона, в которой алкены отделяются и очищаются.

Горячая зона установки МТО предназначена для воспроизведения и контроля полученных результатов на небольшой пилотной установке [29] в течение относительно длительного периода времени в режиме и в условиях, предполагаемых для полногабаритной установки (а именно, использование метанола-сырца, работа под давлением, решение ряда проблем, связанных с критерием масштабного перехода, контроль за тепловым балансом и т.д.). Кроме того, проведение оптимизации основных технологических параметров (температура, давление, время срабатывания контакта).

При номинальной загрузке установка подвергает обработке 77 тонн метанола-сырца. Благодаря экспериментальному характеру установки существует возможность изменения параметров в технологических условиях. Нагрузку можно изменять с 80% (62 тонны метанола-сырца) до 150% (116 тонн метанола-сырца), а рабочее давление с 1 кг/см^2 до 4 кг/см^2 (основной вариант при 3 кг/см^2).

В горячей зоне установки МТО происходит три основных технологических процесса:

- 1) подготовка газа на технологию;
- 2) обработка реакционного газа и газа-продукта;
- 3) регенерация катализатора и обработка дымового газа.

Подготовка газа проводится следующим образом: в установку подаётся метанол-сырец (обычный состав 77,6 % весовых метанола, 22,2 % весовых воды, 0,2 % весовых CO_2 и 600-700 ppm насыщенных кислородом углеводородных примесей) или чистый метанол после дистилляции. Свежее

топливо испаряется в котле-теплообменник 2 при помощи пара под давлением 13 кг/см^2 , полученного из пара среднего давления (41 кг/см^2 , 340°C) после снижения давления и охлаждения перегретого пара питательной котловой водой.

Испарение происходит при 10 кг/см^2 . Таким образом, после сброса давления до давления реакции (3 кг/см^2 в основном варианте) образуется определённый перегрев, и нет опасности конденсации в трубах.

Перед входом в реактор метанол может быть нагрет до 350°C в обжиговой печи 3. Температура топлива является основным параметром, необходимым для контроля температуры реактора в пределах от 420°C до 480°C .

Во время пуска используют ту же обожжённую печь 3 для подогрева потока CO_2 в реакторе 4 и регенераторе 28.

При необходимости другого содержания воды для особых опытных режимов, пар добавляют после испарения метанола. Подобная процедура используется для аварийного управления температурой реактора.

Обработка реакционного газа и газа-продукта: реактор представляет собой вертикальный аппарат, содержащий турбулентный псевдооживленный слой катализатора. Аппарат обработан огнеупорным и износостойким материалом для предупреждения эрозии.

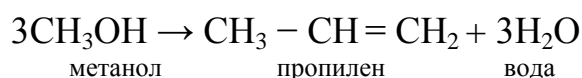
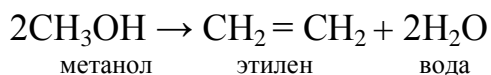
Внутренний диаметр реактора составляет 2 м на уровне слоя и 4 м в незанятой зоне непосредственно над слоем. Стандартная высота слоя катализатора – приблизительно 1,5 м, которая соответствует загруженному катализатору в 1500 кг. Общая высота реактора составляет примерно 6 м.

На выходе газа, расположенного в верхней части реактора, внутренний циклон собирает и возвращает в слой захваченные частицы катализатора.

Газ на технологию поступает в плотную фазу псевдооживленного слоя с днища реактора через специальную систему распределения, которая представляет собой конструкцию из труб с направляющими отверстиями.

Подобная система предотвращает обратный поток катализатора в линию подачи сырья в случае остановок. Объёмный поток регулируется проверкой системного давления и нагрузки. Таким образом, скорость ожижения находится в пределах от 0,4 до 0,9 м/с.

Основные химические реакции, протекающие в технологическом процессе МТО, следующие:



Вторичные реакции приводят к конверсии метанола в высшие олефины, парафины и низкомолекулярные продукты. Предполагается конверсия свыше 95 % метанола и свыше 85 % только в этилен и пропилен.

Температура экзотермической реакции регулируется главным образом посредством изменения температуры топлива на входе. Если данный вид регулирования недостаточно эффективен, топливо может быть разбавлено паром и, таким образом, уменьшится количество теплоты, образующейся на килограмм топлива. Третий способ регулирования температуры – распыление воды непосредственно над слоем. Температура реакции в пределах от 420°C до 480°C предполагается как основной параметр регулирования соотношения между этиленом и пропиленом в газах-продуктах.

В случае необходимости дальнейшего охлаждения, устанавливаются внутренние змеевики реактора с возможностью циркулирования диатермического масла или любого другого теплоносителя.

После слоя катализатора газовый продукт реакции вместе с частью катализатора поступает в незанятую зону реактора и выходит через специальный циклон для эффективного разделения и восстановления катализатора.

На выходе циклона скруббер Вентури 5 адиабатически насыщает водой потоки реактора и фильтрует мелкие частицы катализатора. Газовые потоки выходят из скруббера 5 при 132°C с 72,3 % весовых содержанием воды.

Для того чтобы избежать скопления мелких частиц, из скруббера 5 извлекают взвесь с 10 % катализатора и при помощи насоса 9 закачивают обратно в реактор, распыляя непосредственно над слоем.

Пар, содержащий взвесь, охлаждается приблизительно до 100°C при помощи водяной рубашки перед входом в насос 9 и насос рециркуляции скруббера 10.

Газообразные продукты, выходящие из скруббера 5, охлаждаются до 50°C в конденсаторе 6 охлаждающей водой. Полученный конденсат разделяется на фракции в сепараторе 7. Раствор содержащий алкены (этилен и пропилен) с помощью насоса 13 откачивается на склад. Метанол, не прошедший конверсию в реакторе, с помощью циркуляционного насоса 10 возвращается повторно в технологический процесс. Побочные продукты сгорают на факеле 37.

Лабораторный анализ с использованием газовой хроматографии предусмотрен для продукционного газа, выходящего из реактора, и после конденсации воды в сепараторе 7. Непрерывный анализ метанола в технологическом конденсате проводится для определения достигнутой конверсии.

Технологический конденсат при помощи насоса 8 накачивается в скруббер 5, где для насыщения стоков реактора необходима свежая вода. Избыточная вода подаётся на границу агрегата.

Регенерация катализатора и обработка дымового газа проводится следующим образом: в ходе основной реакции, при которой метанол преобразуется в олефины, катализатор частично загрязняется из-за образования углеродистых веществ на его поверхности. Для восстановления эффективности катализатора часть псевдоожиженного слоя непрерывно продувается из

реактора и пневматическим путём передаётся в реактор регенерации катализатора, который устраняет загрязнение, окисляя его до окиси углерода. Расход катализатора в регенераторе изменяется в зависимости от системной нагрузки. В основном варианте данный расход составляет 1670 кг/ч и регулируется специальными пневмоклапанами с горячими стенками. Без использования подобного непрерывного процесса регенерации катализатор в очень короткое время теряет активность (примерно через час).

С днища реактора 4 катализатор сдувается через отпарную колонну 20, в которой содержание органических продуктов выпаривается азотом. Данная фракция катализатора, собранная в емкости 23, пневматическим путём непрерывно подаётся потоком CO_2 в регенератор 28.

Небольшое количество катализатора продувается как использованный катализатор и собирается в емкости 23 перед тем, как попасть в регенератор 24. Это сохраняет часть катализатора, которая потеряла активность из-за необратимых процессов коксования и мелкого дробления.

Этап восстановления протекает в условиях псевдоожиженного слоя при температуре в пределах 500 – 600°C. В регенераторе 28 катализатор, который должен быть восстановлен, оживается воздушным потоком, нагретым в обжиговой печи 3. Температура воздуха регулируется для поддержания желаемой температуры восстановления. Воздух окисляет скопившиеся на поверхности катализатора углеродистые вещества в окись углерода, восстанавливая его активность. Содержание углерода в восстановленном катализаторе должно составлять приблизительно 0,8 % вес.

Помимо температуры воздуха на входе температура реакции регенерации может регулироваться при помощи ввода регулируемого количества инертного газа (CO_2) или распылением воды непосредственно над слоем катализатора. Аварийное управление температурой осуществляется путём добавления пара.

Реактор, восстанавливающий катализатор (обычно рассматривается как регенератор), представляет собой вертикальный аппарат, содержащий

турбулентный псевдооживленный слой катализатора, подобный реактору 4. Также, как и реактор, аппарат регенератора обработан огнеупорным и износостойким материалом и имеет внутренний циклон на выходе газа.

Внутренний диаметр регенератора составляет 1 м на уровне слоя и 1,5 м в незагруженной зоне над слоем. Стандартная высота слоя катализатора составляет приблизительно 2 м, которая соответствует загруженному катализатору в 850 кг. Общая высота аппарата: 6 м.

В регенераторе 28 также используется свежий катализатор для того, чтобы скомпенсировать технологические потери и израсходованный катализатор, который должен составлять приблизительно 0,6 кг/ч в основном варианте. Свежий катализатор загружается из ёмкостей в ёмкость свежего катализатора 36 и затем пневматически перемещается со сжатым воздухом при помощи инжектора 35. Данная система используется для первой загрузки катализатора.

Восстановленный катализатор поступает со дна регенератора 28 обратно в реактор 4 посредством регулируемого гравитационного потока, после деаэрации азота в отпарной колонне 30. Рубашка с принудительным потоком воздуха из дутьевого вентилятора 31 охлаждает катализатор от температуры восстановления до температуры реакции.

Отработанные газы из регенератора 28 охлаждаются в испарительном холодильнике 32 до 200°C перед тем, как попасть в рукавный фильтр 33. Фильтр восстанавливает мелкие фракции катализатора, не собранные внутренним циклоном регенератора. Мелкие фракции собираются в аппарате 34 и разряжаются. Они могут быть вновь введены в процесс, используя ту же систему, как и с новым катализатором с помощью инжектора 35.

Средством охлаждения в холодильнике 32 является деминерализованная вода, накачанная в закрытый контур при помощи объёмного насоса. Для дальнейшего управления температурой может быть использована эта же вода, распылённая непосредственно над слоем восстановленного катализатора.

Фильтрованные дымовые газы помещаются в камеру сгорания обожжиговой печи 3 для полного окисления CO в CO₂ и безопасного выхода в атмосферу.

На выходе рукавного фильтра 33 на газовых потоках предусмотрены анализаторы O₂, CO и CO₂ в линейном расположении.

2.3 Техничко-технологические расчёты

Ниже приведены данные по потокам в различных условиях нагрузки (см. таблицы 2.2, 2.3, 2.4): основной вариант, максимальная загрузка и минимальная загрузка.

Таблица 2.2 – Основной вариант

Наименование потока	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Паровая фракция (масса общая)	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00
Температура, °С	40,0	40,3	154,4	170,0	270,0	480,0	132,4	50,0	50,0
Давление, кг/см ²	0,99	10,00	9,85	5,00	3,20	2,95	2,50	2,30	2,30
Мольный поток, кг моль/час	118,0	118,0	118,0	0,0	118,0	152,0	205,0	169,4	35,6
Поток массы, кг/ч	3225,0	3225,0	3225,0	0,0	3225,0	3272,3	4230,3	3064,8	1165,6
Поток частиц, кг/ч						6,0			
Компоненты, Масс. %									
Метанол	77,60	77,60	77,60	0,00	77,60	0,63	0,71	0,96	0,03
Вода	22,20	22,20	22,20	100,0	22,20	64,48	72,29	99,02	2,05
ДМЕ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,06	0,00	0,21
Водород	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,05	0,00	0,19
СО	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,08
СО ₂	0,20	0,20	0,20	0,00	0,20	2,98	2,31	0,01	8,33
Метан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,60	0,46	0,00	1,67
Этан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,15	0,00	0,55
Этилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	15,57	12,05	0,00	43,71
Пропан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92	0,71	0,00	2,58
Пропилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,75	9,09	0,00	32,98
Бутан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,15	0,00	0,56
Бутены	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,79	1,39	0,00	5,03
С5+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71	0,55	0,00	2,00
Катализатор	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Кокс	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Азот	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02
Кислород	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
аргон	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Продолжение таблицы 2.2

Наименование потока	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Паровая фракция (масса общая)	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,30	1,00	1,00
Температура, °С	50,0	132,4	190,0	180,0	180,0	450,0	374,3	20,0	150,0
Давление, кг/см ²	2,95	3,30	24,00	3,00	3,00	3,00	3,00	23,99	3,00
Мольный поток, кг моль/час	68,3	15,3	32,3	2,1	16,3			40,7	40,7
Поток массы, кг/ч	1233,5	275,5	1386,8	91,2	700,0	1664,6	2365,2	1180,0	1180,0
Поток частиц, кг/ч		6,0							
Компоненты, Масс. %									
Метанол	0,97	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Вода	99,02	99,46	0,77	0,77	0,77	0,00	0,23	0,08	0,08
ДМЕ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водород	0,0	0,00	0,05	0,05	0,05	0,00	0,01	0,00	0,00
СО	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
СО ₂	0,01	0,00	98,73	98,73	98,73	0,00	29,22	0,20	0,20
Метан	0,00	0,00	0,16	0,16	0,16	0,00	0,05	0,00	0,00
Этан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Этилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутены	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
С5+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Катализатор	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	96,60	68,01	0,00	0,00
Кокс	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,40	2,39	0,00	0,00
Азот	0,00	0,00	0,28	0,28	0,28	0,00	0,08	75,03	75,03
Кислород	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	23,55	23,55
аргон	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,31	1,31

Продолжение таблицы 2.2

Наименование потока	19	20	21	22	24	25	26	27	28
Паровая фракция (масса общая)	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	1,00	1,00	0,00	0,00
Температура, °С	180,0	132,4	430,0	180,0	50,0	250,0	250,0	480,0	25,0
Давление, кг/см ²	3,00	3,30	3,00	3,00	6,00	2,80	2,75	3,00	3,00
Мольный поток, кг моль/час	2,2	15,3	0,0	2,1	101,4	74,8	74,8		
Поток массы, кг/ч	95,6	275,5	0,0	91,2	1831,3	2294,8	2294,8	0,6	0,6
Поток частиц, кг/ч						8,5			
Компоненты, Масс. %									
Метанол	0,00	0,96	0,00	0,00	0,97	0,00	0,00	0,00	77,60
Вода	0,77	99,02	0,00	0,75	99,02	0,00	0,23	0,08	0,08
ДМЕ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водород	0,05	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
СО	0,00	0,00	0,00	0,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
СО ₂	98,73	0,01	0,00	45,68	0,01	0,00	29,22	0,20	0,20
Метан	0,16	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00
Этан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Этилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутены	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
С5+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Катализатор	0,00	0,00	99,20	0,00	0,00	96,60	68,01	0,00	0,00
Кокс	0,00	0,00	0,80	0,00	0,00	3,40	2,39	0,00	0,00
Азот	0,28	0,00	0,00	43,96	0,00	0,00	0,08	75,03	75,03
Кислород	0,00	0,00	0,00	8,01	0,00	0,00	0,00	23,55	23,55
аргон	0,00	0,00	0,00	0,77	0,00	0,00	0,00	1,31	1,31

Таблица 2.3 – Максимальная загрузка

Наименование потока	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Паровая фракция (масса общая)	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00
Температура, °С	40,0	40,3	154,2	170,0	253,0	480,0	141,0	50,0	50,0
Давление, кг/см ²	0,20	10,00	9,80	5,00	4,20	3,95	3,50	3,25	3,25
Мольный поток, кг моль/час	177,0	177,0	177,0	0,0	177,0	228,2	305,6	252,5	53,1
Поток массы, кг/ч	4838,0	4838,0	4838,0	0,0	4838,0	4913,6	6313,5	4568,3	1745,2
Поток частиц, кг/ч						9,0			
Компоненты, Масс. %									
Метанол	77,60	77,60	77,60	0,00	77,60	0,62	0,71	0,97	0,02
Вода	22,20	22,20	22,20	100,0	22,20	64,42	72,08	99,02	1,59
ДМЕ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,06	0,00	0,21
Водород	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,05	0,00	0,19
СО	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,08
СО ₂	0,20	0,20	0,20	0,00	0,20	3,07	2,39	0,02	8,60
Метан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,60	0,46	0,00	1,68
Этан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,15	0,00	0,55
Этилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	15,56	12,11	0,00	43,81
Пропан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92	0,72	0,00	2,59
Пропилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,74	9,14	0,00	33,05
Бутан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,16	0,00	0,56
Бутены	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,79	1,39	0,00	5,04
С5+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71	0,56	0,00	2,01
Катализатор	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Кокс	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Азот	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02
Кислород	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
аргон	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Продолжение таблицы 2.3

Наименование потока	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Паровая фракция (масса общая)	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,29	1,00	1,00
Температура, °С	50,0	140,2	190,0	180,0	180,0	450,0	374,3	20,0	14,5
Давление, кг/см ²	3,95	3,95	24,00	4,00	4,00	4,00	3,00	23,99	4,00
Мольный поток, кг моль/час	99,1	21,6	41,7	3,3	23,3			53,2	53,2
Поток массы, кг/ч	1789,1	389,2	1786,8	141,5	1000,0	2497,4	2365,2	1540,0	1540,0
Поток частиц, кг/ч		9,0							
Компоненты, Масс. %									
Метанол	0,97	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Вода	99,02	99,47	0,77	0,77	0,77	0,00	0,22	0,08	0,08
ДМЕ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водород	0,00	0,00	0,05	0,05	0,05	0,00	0,01	0,00	0,00
СО	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
СО ₂	0,02	0,00	98,73	98,73	98,73	0,00	28,22	0,20	0,02
Метан	0,00	0,00	0,16	0,16	0,16	0,00	0,05	0,00	0,00
Этан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Этилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутены	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
С5+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Катализатор	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	96,60	68,99	0,00	0,00
Кокс	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,40	2,43	0,00	0,00
Азот	0,00	0,00	0,28	0,28	0,28	0,00	0,08	75,03	75,03
Кислород	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	23,55	23,55
аргон	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,31	1,31

Продолжение таблицы 2.3

Наименование потока	19	20	21	22	24	25	26	27	28
Паровая фракция (масса общая)	1,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	1,00	0,00	0,00
Температура, °С	180,0	170,0	430,0	549,9	50,0	250,0	250,0	480,0	25,0
Давление, кг/см ²	4,00	5,00	4,00	4,00	6,00	3,80	3,75	4,00	4,00
Мольный поток, кг моль/час	3,4	0,0		81,6	152,5	103,2	103,2		
Поток массы, кг/ч	145,3	0,0	2440,7	2775,9	2754,2	3165,1	3165,1	0,9	0,9
Поток частиц, кг/ч				3,6		12,6			
Компоненты, Масс. %									
Метанол	0,00	0,97	0,00	0,01	0,97	0,08	0,08	0,00	0,00
Вода	0,77	99,02	0,00	1,67	99,02	13,69	13,69	0,00	0,00
ДМЕ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водород	0,05	0,00	0,00	0,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
СО	0,00	0,00	0,00	48,13	0,00	0,80	0,80	0,00	0,00
СО ₂	98,73	0,02	0,00	0,00	0,02	42,21	42,21	0,00	0,00
Метан	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Этан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Этилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
Бутены	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
С5+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Катализатор	0,00	0,00	99,20	0,00	0,00	0,00	0,00	96,60	100,0
Кокс	0,00	0,00	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	3,40	0,00
Азот	0,28	0,00	0,00	41,74	0,00	36,61	36,61	0,00	0,00
Кислород	0,00	0,00	0,00	6,81	0,00	5,97	5,97	0,00	0,00
аргон	0,00	0,00	0,00	0,73	0,00	0,64	0,64	0,00	0,00

Таблица 2.4 – Минимальная загрузка

Наименование потока	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Паровая фракция (масса общая)	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00
Температура, °С	40,0	40,3	154,5	170,0	281,0	480,0	109,8	50,0	50,0
Давление, кг/см ²	0,20	10,00	9,90	5,00	1,20	0,95	0,70	0,55	0,95
Мольный поток, кг моль/час	94,4	94,4	94,4	0,0	94,4	121,7	167,1	29,8	56,0
Поток массы, кг/ч	2580,0	2580,0	2580,0	0,0	2580,0	2620,4	3442,5	958,7	1011,3
Поток частиц, кг/ч						4,8			
Компоненты, Масс. %									
Метанол	77,60	77,60	77,60	0,00	77,60	0,62	0,71	0,95	0,06
Вода	22,20	22,20	22,20	100,0	22,20	64,42	72,68	99,04	4,39
ДМЕ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,06	0,00	0,20
Водород	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,05	0,00	0,18
СО	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,08
СО ₂	0,20	0,20	0,20	0,00	0,20	3,07	2,34	0,01	8,38
Метан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,60	0,45	0,00	1,63
Этан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,15	0,00	0,53
Этилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	15,56	11,84	0,00	42,53
Пропан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92	0,70	0,00	2,51
Пропилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,74	8,94	0,00	32,09
Бутан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,15	0,00	0,55
Бутены	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,79	1,39	0,00	4,89
С5+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71	0,54	0,00	1,95
Катализатор	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Кокс	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Азот	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02
Кислород	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
аргон	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Продолжение таблицы 2.4

Наименование потока	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Паровая фракция (масса общая)	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,28	1,00	1,00
Температура, °С	50,0	109,8	190,0	180,0	180,0	450,0	377,1	20,0	160,0
Давление, кг/см ²	0,95	0,95	24,00	1,00	1,00	1,00	1,00	23,99	1,00
Мольный поток, кг моль/час	56,0	10,5	27,6	1,8	12,4			27,6	27,6
Поток массы, кг/ч	1011,3	189,2	1183,0	75,5	530,0	1331,8	1862,3	800,0	800,0
Поток частиц, кг/ч		4,8							
Компоненты, Масс. %									
Метанол	0,95	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Вода	99,04	99,45	0,77	0,77	0,77	0,00	0,22	0,08	0,08
ДМЕ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водород	0,00	0,00	0,05	0,05	0,05	0,00	0,01	0,00	0,00
СО	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
СО ₂	0,01	0,00	98,73	98,73	98,73	0,00	28,10	0,20	0,20
Метан	0,00	0,00	0,16	0,16	0,16	0,00	0,05	0,00	0,00
Этан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Этилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутены	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
С5+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Катализатор	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	96,60	69,11	0,00	0,00
Кокс	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,40	2,43	0,00	0,00
Азот	0,00	0,00	0,28	0,28	0,28	0,00	0,08	75,03	75,03
Кислород	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	23,55	23,55
аргон	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,31	1,31

Продолжение таблицы 2.4

Наименование потока	19	20	21	22	24	25	26	27	28
Паровая фракция (масса общая)	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	1,00	1,00	0,00	0,00
Температура, °С	180,0	50,0	430,0	550,0	50,0	250,0	250,0	480,0	25,0
Давление, кг/см ²	1,00	1,00	1,00	1,00	6,00	0,85	0,80	1,00	4,00
Мольный поток, кг моль/час	1,8	0,0		42,0	81,5	52,5	52,5		
Поток массы, кг/ч	77,5	0,0	1301,6	1442,5	1472,4	1631,7	1631,7	0,5	0,5
Поток частиц, кг/ч				1,8					
Компоненты, Масс. %									
Метанол	0,00	0,95	0,00	0,00	0,95	0,07	0,07	0,00	0,00
Вода	0,77	99,04	0,00	0,80	99,04	12,23	12,23	0,00	0,00
ДМЕ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водород	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
СО	0,00	0,00	0,00	0,94	0,00	0,83	0,83	0,00	0,00
СО ₂	98,73	0,01	0,00	49,17	0,01	43,47	43,47	0,20	0,20
Метан	0,16	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Этан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Этилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутены	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
С5+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Катализатор	0,00	69,11	99,20	0,00	0,00	0,00	0,00	96,6	100,00
Кокс	0,00	2,43	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	3,40	0,00
Азот	0,28	0,08	0,00	41,73	0,00	36,89	36,89	0,00	0,00
Кислород	0,00	0,00	0,00	6,64	0,00	5,87	5,87	0,00	0,00
аргон	0,00	0,00	0,00	0,73	0,00	0,64	0,64	0,00	0,00

Рассчитаем материальный баланс процесса дегидратации метанола для опытно-промышленной установки.

Исходные данные: переработка 5,95 тонн метанола в час (5950 кг/ч), степень конверсии метанола 95%, причём 85% преимущественно в этилен и пропилен (из этого количества примерно 55% превращается в этилен, 45% - в пропилен). Побочные продукты, в основном, бутены. Состав метанола-сырца: 77,6% масс. метанола (4617,2 кг), 22,2% масс. воды (1320,9 кг), 0,2% CO₂ (11,9 кг).

Количество непрореагировавшего метанола:

$$4617,2 \cdot 0,05 = 230,86 \text{ кг}$$

Общее количество метанола, идущее на превращение в этилен и пропилен:

$$4617,2 \cdot 0,85 = 3924,62 \text{ кг}$$

- на этилен:

$$3924,62 \cdot 0,55 = 2158,541 \text{ кг}$$

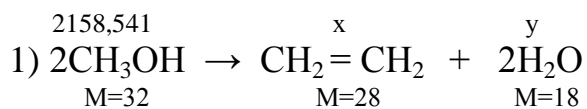
- на пропилен:

$$3924,62 \cdot 0,45 = 1766,079 \text{ кг}$$

Количество метанола, идущее на превращение в побочные продукты:

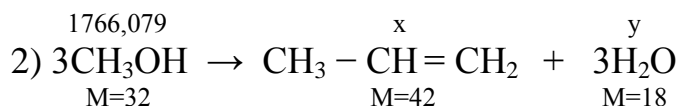
$$4617,2 \cdot 0,1 = 461,7 \text{ кг}$$

Рассчитаем количество продуктов (в том числе и побочных):



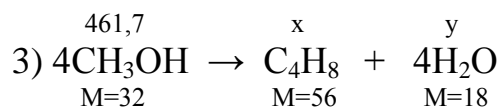
$$x = 2158,541 \cdot 28 / (32 \cdot 2) = 944,36 \text{ кг}$$

$$y = 2158,541 \cdot 18 \cdot 2 / (32 \cdot 2) = 1214,18 \text{ кг}$$



$$x = 1766,079 \cdot 42 / (32 \cdot 3) = 772,66 \text{ кг}$$

$$y = 1766,079 \cdot 18 \cdot 3 / (32 \cdot 3) = 993,4 \text{ кг}$$



$$x = 461,7 \cdot 56 / (32 \cdot 4) = 202 \text{ кг}$$

$$y = 461,7 \cdot 18 \cdot 4 / (32 \cdot 4) = 259,7 \text{ кг}$$

Общее количество воды на выходе: $1320,9 + 1214,18 + 993,4 + 259,7 = 3788,18$ кг.

Результаты сведём в таблицу 2.5

Таблица 2.5 – Материальный баланс опытно-промышленной технологии

Приход	Количество, кг/ч	Расход	Количество, кг/ч
Метанол	4617,2	Метанол	230,86
Вода	1320,9	Вода	3788,18
CO ₂	11,9	CO ₂	11,9
		Этилен	944,36
		Пропилен	772,66
		Побочные продукты	202
Всего	5950		5949,96

2.4 Основное оборудование

Основные аппараты, которые задействованы в процессе: реактор со взвешенным (кипящим) слоем и регенератор.

В реакторах со взвешенным слоем применяется мелкозернистый катализатор с диаметром частиц менее 0,5 мм.

Для создания кипящего слоя перегретые пары (газы) пропускают снизу вверх через решётку, на которой находится катализатор, с такой скоростью, чтобы частицы катализатора пришли в движение, и весь взвешенный слой перешёл из неподвижного состояния во взвешенное. Во взвешенном слое частицы катализатора передвигаются во всех направлениях, происходит их завихрение, подъём и опускание. Внешний вид слоя напоминает «кипящую» жидкость, откуда и произошло название «кипящий» слой.

Важнейшее преимущество взвешенного слоя – повышение активности катализатора в результате резкого увеличения эффективной площади частиц. В «кипящем» слое реакция протекает в изотермических условиях благодаря мгновенному выравниванию температуры, интенсифицируются процессы массо- и теплообмена. Минимальная толщина слоя, обеспечивающая устойчивую работу аппарата, обычно 150 – 200 мм. При необходимости размещения в реакторе теплообменных элементов толщину слоя иногда увеличивают до 700 – 800 мм. При увеличении слоя возрастает гидравлическое сопротивление системы. Для обеспечения «кипящего» слоя в реакторе необходима определённая скорость газа, отнесённая к свободному сечению аппарата, называемая критической. Критическая скорость соответствует началу «кипения» (псевдооживления).

Рабочая скорость обычно превышает критическую, находится в пределах 0,5 м/с, во всех случаях она должна быть меньше скорости уноса частиц из реактора. Это условие трудно осуществить в промышленных реакторах, так как частицы катализатора неодинаковы по размерам и скорость, не превышающая критическую для крупных частиц, оказывается выше скорости уноса для мелких частиц на верхнем уровне кипящего слоя. Это вызывает значительный унос катализатора в виде мельчайшей пыли. Для устранения такого явления необходимо обеспечить в нижней части реактора более высокую скорость, чем в верхней. Поэтому площадь решётки (сетки), на которой располагается катализатор, делают в 5-6 раз меньше сечения верхней части реактора.

При выбранном соотношении площадей скорость газа в верхней (расширяющейся) части реактора будет в 5-6 раз меньше. Для улавливания уносимой пыли установки оборудуются циклонами и электрофилтрами. Схема реактора с «кипящим» слоем катализатора показана на рисунке 2.1.

В аппарате имеется одна или несколько распределительных решёток. Реагирующая смесь проходит снизу вверх, образуя над каждой решёткой взвешенный слой катализатора. Продукты реакции удаляются из верхней

расширенной части аппарата через батарейные циклоны для улавливания частиц катализатора.

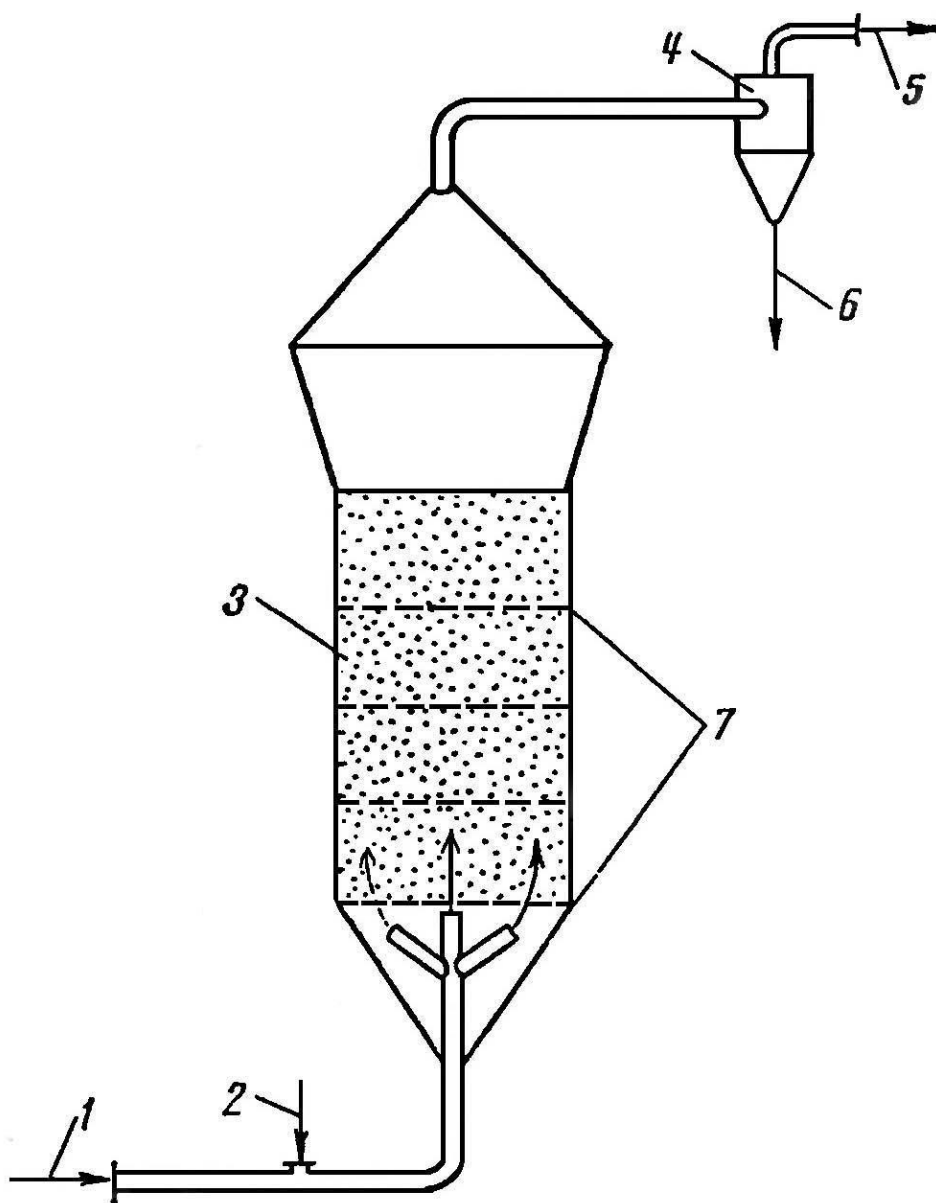


Рисунок 2.1 – Схема реактора с «кипящим» слоем катализатора: 1 – подача исходной смеси; 2 – подача свежего катализатора; 3 – реактор; 4 – циклон; 5 – линия продуктов реакции; 6 – отработанный катализатор; 7 – распределительные решётка.

При процессах дегидрирования и регенерации катализатора используется двухаппаратная система (рисунок 2.2), обеспечивающая непрерывный процесс

дегидрирования и восстановления катализатора [10].

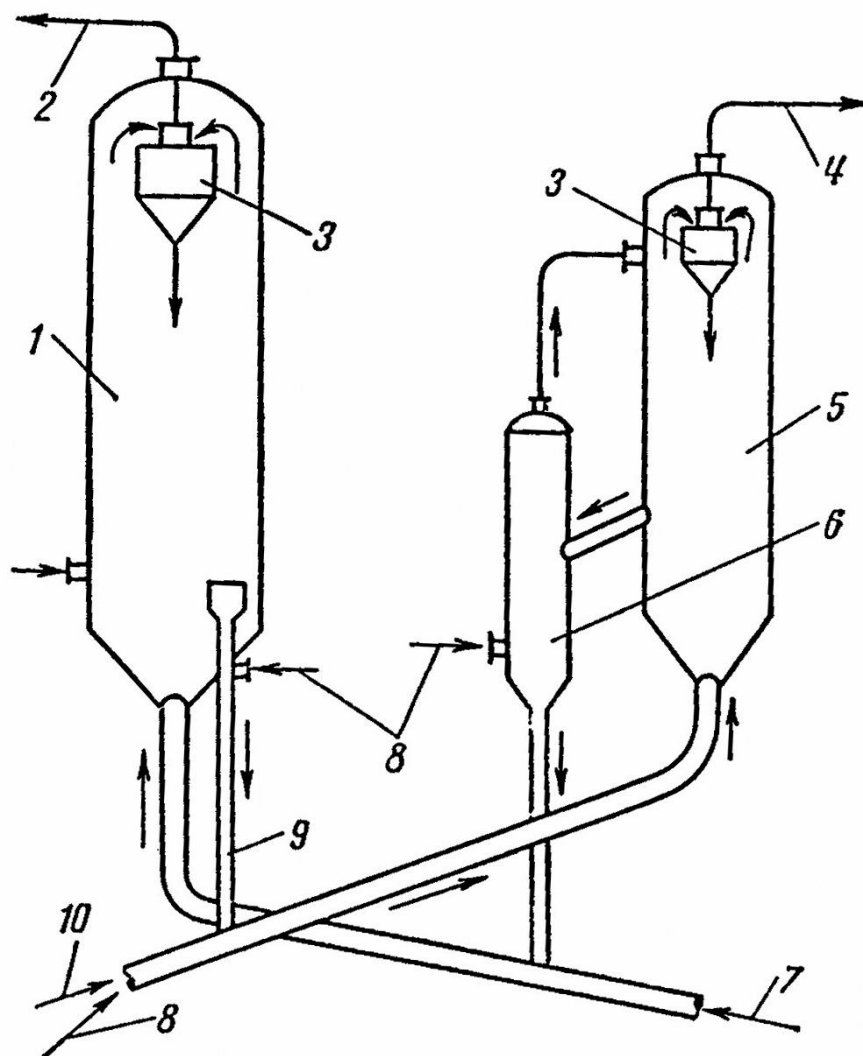


Рисунок 2.2 – Схема реактора с «кипящим» слоем и регенератора для восстановления активности катализатора: 1 – регенератор; 2 – линия регенерационных газов; 3 – батарейный цикл; 4 – продукты реакции на разделении; 5 – реактор; 6 – отпарная колонна; 7 – горячий воздух; 8 – подача водяного пара; 9 – подача восстановленного катализатора в реактор; 10 – подача сырья

Двухаппаратная система «реактор – регенератор» применяется не только для дегидрирования, но и для других эндотермических процессов, требующих нагрева исходной реакционной смеси до высоких температур, например, для каталитического крекинга нефтепродуктов. При дегидрировании в аппаратах с «кипящим» слоем катализатора предварительно нагретое сырьё в виде парогазовой смеси подаётся в реактор, где проходит зону кипящего слоя

катализатора, на поверхности которого протекает химическая реакция. Реакционная смесь отводится из реактора через циклон и холодильник на последующее разделение. Отработанный катализатор (из нижней части реактора) потоком горячего воздуха, нагретого в топке высокого давления, подаётся в регенератор, где так же, как и в реакторе, катализатор находится во взвешенном слое. При этом частицы катализатора омываются горячим воздухом и органические отложения, находящиеся на их поверхности, постепенно выгорают. Температура в аппарате при регенерации катализатора обычно не превышает 650°C.

Катализатор аккумулирует часть выделившегося тепла, которое может быть использовано целиком на эндотермическую реакцию. Остальная часть тепла уносится продуктами горения и отводится через холодильник. Таким образом, твёрдый катализатор одновременно используется и как теплоноситель.

Регенерированный катализатор непрерывно стекает обратно в реактор. Продукты горения из верхней части регенератора, пройдя циклоны, поступают в котёл-утилизатор, затем в фильтр и выбрасываются наружу. В фильтре улавливаются мельчайшие частички катализаторной пыли, которую используют в производстве. При эксплуатации реакторов и регенераторов могут происходить взрывы газовых смесей внутри аппаратов и горение газов при выходе наружу.

2.4.1 Расчет конструкции реактора

На основании опытных данных составим материальный баланс реактора на расчетную производительность. На основании экспериментальных данных, полученных при испытании опытно-промышленной установки ф. Казале [29], смоделируем материальный баланс для промышленного технологии производительностью 77000 кг/час (см. таблицу 2.6, данные получены исходя из математической пропорции).

Таблица 2.6 – Материальный баланс промышленной технологии

Наименование компонента	Вход в реактор		Выход с реактора	
	Расход, кг/ч	Состав, % масс	Расход, кг/ч	Состав, % масс
CH ₃ OH	59752	77,6	3003	3,9
H ₂ O	17094	22,2	49049	63,7
CO ₂	154	0,2	154	0,2
C ₂ H ₄			12243	15,9
C ₃ H ₆			10010	13
Побочные продукты			2618	3,4
Итого	77000	100	77000	100

Компоненты поступают в реактор в газообразном состоянии. Для удобства расчетов физических свойств смеси рассчитаем состав смеси в мольных долях.

Таблица 2.7 – Данные по мольным расходам и соотношениям потоков

Наименование компонента	Вход в реактор		Выход с реактора	
	Расход, кмоль/ч	Состав, % мол	Расход, кмоль/ч	Состав, % мол
CH ₃ OH	1867,3	66,2	93,8	2,6
H ₂ O	950	33,7	2724,9	76,9
CO ₂	3,5	0,1	3,5	0,1
C ₂ H ₄			437,3	12,3
C ₃ H ₆			238,3	6,8
Побочные продукты			46,8	1,3
Итого	2820,8	100	3544,6	100

Для расчета конструктивных размеров аппарата необходимо вычислить безразмерный критерий Архимеда [44]:

$$Ar = \frac{d_3^3 \cdot \rho_{cp} \cdot g \cdot \rho_c}{\mu_{cp}^2}, \quad (1)$$

где d_3 – эквивалентный диаметр катализатора, м; ρ_{cp} – усредненная плотность среды, кг/м³; g – ускорение свободного падения 9,8 м/с²; ρ_c – плотность катализатора, кг/м³; μ_{cp} – средняя динамическая вязкость смеси в реакторе, Па·с.

Эквивалентный диаметр зерна катализатора $d_3=1 \cdot 10^{-4}$ м, плотность катализатора составляет $\rho_c=2200$ кг/м³. Найдем неизвестные величины, входящие в формулу.

Рассчитаем плотность компонентов смеси в реакторе при нормальных условиях [45]:

$$\rho_0 = \frac{M}{22,4} \quad (2)$$

$$\rho_{CH_3OH} = \frac{32}{22,4} = 1,43$$

$$\rho_{H_2O} = \frac{18}{22,4} = 0,8$$

$$\rho_{CO_2} = \frac{18}{22,4} = 1,96$$

$$\rho_{C_2H_4} = \frac{28}{22,4} = 1,25$$

$$\rho_{C_3H_6} = \frac{42}{22,4} = 1,875$$

$$\rho_{ноб} = \frac{56}{22,4} = 3,04,$$

здесь молярная масса побочных продуктов принята по бутилену.

Средняя плотность смеси, входящей в реактор, определяется по формуле [45]:

$$\rho_0 = y_1 \cdot \rho_1 + y_2 \cdot \rho_2 + \dots + y_n \rho_n, \quad (3)$$

где y_i – концентрация вещества.

Рассчитаем среднюю плотность смеси, входящей в реактор при нормальных условиях:

$$\rho_{0_{\text{вх}}} = 0,662 \cdot 1,43 + 0,337 \cdot 0,8 + 0,001 \cdot 1,96 = 1,413 \text{ кг/м}^3.$$

Рассчитаем среднюю плотность смеси выходящей из реактора при нормальных условиях:

$$\rho_{0_{\text{вых}}} = 0,026 \cdot 1,43 + 0,769 \cdot 0,8 + 0,001 \cdot 1,96 + 0,123 \cdot 1,25 + 0,068 \cdot 1,875 + 0,013 \cdot 3,04 = 0,992 \text{ кг/м}^3.$$

Средняя плотность смеси в реакторе:

$$\rho_{0_{\text{ср}}} = (1,413 + 0,992) / 2 = 1,2016 \text{ кг/м}^3.$$

Средняя плотность газовой смеси при реальных условиях вычисляется по формуле [45]:

$$\rho = \frac{\rho_0 \cdot P \cdot T_0}{P_0 \cdot T}. \quad (4)$$

В зоне реакции следующие условия:

$$T_{\text{ср}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}; P = 0,3 \text{ МПа}; \rho_{\text{ср}} = \frac{1,2016 \cdot 0,3 \cdot 273}{0,1 \cdot (273 + 400)} = 1,46 \text{ кг/м}^3.$$

Динамическая вязкость газовой смеси рассчитывается по формуле [45]:

$$\mu_{\text{см}} = \frac{M_{\text{см}}}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i M_i}{\mu_i}}. \quad (5)$$

Средняя молярная масса смеси вычисляется по формуле:

$$M_{\text{см}} = y_1 \cdot M_1 + y_2 \cdot M_2 + \dots + y_n \cdot M_n. \quad (6)$$

Найдем среднюю молярную массы смеси на входе в реактор:

$$M_{\text{см}_{\text{вх}}} = 0,662 \cdot 32 + 0,337 \cdot 18 + 0,001 \cdot 44 = 27,31 \text{ кг/моль}.$$

Найдем среднюю молярную массы смеси на выходе из реактора:

$$M_{\text{см}_{\text{вых}}} = 0,026 \cdot 32 + 0,769 \cdot 18 + 0,001 \cdot 44 + 0,123 \cdot 28 + 0,068 \cdot 42 + 0,013 \cdot 56 = 21,837 \text{ кг/моль}.$$

Средняя молярная масса смеси в реакторе:

$$M_{\text{ср}} = (27,31 + 21,837) / 2 = 24,574 \text{ кг/моль}.$$

По справочным данным вязкость отдельных компонентов смеси [47]:

$$\mu_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,22 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2,35 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$$

$$\mu_{\text{CO}_2} = 2,994 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$$

$$\mu_{C_2H_4} = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$$

$$\mu_{C_3H_6} = 1,592 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$$

$$\mu_{ноб} = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с},$$

здесь динамическая вязкость побочного продукта принята по бутилену.

Средняя динамическая вязкость смеси на входе в реактор составляет:

$$\mu_{срвх} = 2,3610^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Средняя динамическая вязкость смеси на выходе в реактор составляет:

$$\mu_{срвых} = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Средняя динамическая вязкость смеси в реакторе:

$$\mu_{ср} = 2,11 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Найдем критерий Ar по формуле [44]:

$$Ar = \frac{1 \cdot 10^{-12} \cdot 1,46 \cdot 9,8 \cdot 2200}{(2,11 \cdot 10^{-5})^2} = 315.$$

Для определения диаметра аппарата необходимо определить скорость газа в сечении. Найдем критические скорости псевдооживленного слоя в аппарате. Исходя из их соотношения, выберем реальную скорость газа в аппарате.

Для определения скорости витания (уноса) частицы катализатора определим критерий Рейнольдса [44]:

$$Re_{\text{вит}} = \frac{Ar}{18 + 0,61 \cdot \sqrt{Ar}} = \frac{315}{18 + 0,61 \cdot \sqrt{315}} = 10,93, \quad (7)$$

Скорость витания частицы [44]:

$$\omega_{\text{вит}} = \frac{Re_{\text{вит}} \cdot \mu_{ср}}{\rho_{ср} \cdot d_3} \quad (8)$$

$$\omega_{\text{вит}} = \frac{10,93 \cdot 2,11 \cdot 10^{-5}}{1,2016 \cdot 10^{-4}} = 1,92 \text{ м/с}.$$

Скорость начала псевдооживления [44]:

$$\omega_{св} = \frac{Ar}{1400 + 5,22 \sqrt{Ar}} \quad (9)$$

$$\omega_{\text{св}} = \frac{315}{1400 + 5,22\sqrt{315}} = 0,21 \text{ м/с.}$$

Реальная скорость в аппарате выбирается исходя из соотношения $\omega_{\text{вит}}$ и $\omega_{\text{св}}$. Для данного случая скорость в аппарате должна превышать скорость начала ожигения в 1,5...3 раза. Выберем рабочую скорость в аппарате 0,4 м/с.

Диаметра аппарата [46]:

$$D = \sqrt{\frac{V_{\Gamma}}{\omega \cdot 0,785}} \quad (10)$$

Тогда диаметр части, заполненной катализатором будет равен:

$$D_1 = \sqrt{\frac{1,25}{0,4 \cdot 0,785}} = 1,995 \text{ м.}$$

Из конструктивных соображений и с учетом ряда нормальных линейных размеров примем $D_1=2$ м.

Скорость в сепарационной зоне реактора выбирается в 4...5 раз меньше чем в катализаторной. Примем ее равной 0,1 м/с. Тогда диаметр сепарационной зоны:

$$D_2 = \sqrt{\frac{1,25}{0,1 \cdot 0,785}} = 3,99 \text{ м.}$$

Из конструктивных и с учетом ряда нормальных линейных размеров примем $D_2=4$ м.

Скорость во внутреннем циклоне сепарационной части принимается 3...4 м/с. Выберем 4 м/с. Тогда диаметр циклона:

$$D_3 = \sqrt{\frac{1,25}{4 \cdot 0,785}} = 0,638 \text{ м.}$$

С учетом ряда нормальных линейных размеров примем $D_3=0,8$ м.

Рассчитаем высоту реакционной зоны реактора. Для этого найдем требуемый объем катализатора по формуле [46]:

$$V_{\text{кат}} = \xi \cdot V_{\Gamma} \cdot \tau, \quad (11)$$

$$V_{\text{кат}} = 2 \cdot 1,25 \cdot 1 = 2,5 \text{ м}^3.$$

Высота неподвижного слоя катализатора вычисляется по формуле [46]:

$$H_0 = \frac{V_{\text{кат}}}{S} \quad (12)$$

$$H_0 = \frac{2,5}{0,785 \cdot 2^2} = 0,796 \text{ м.}$$

Высота реакционной зоны для аппарата с псевдооживленным слоем [46]:

$$H = H_0 \frac{1 - \varepsilon_n}{1 - \varepsilon_k} \quad (13)$$

Значение порозности в промышленных аппаратах колеблется в пределах 0,55...0,75 согласно рекомендация [46]. Тогда получаем:

$$H = 0,796 \cdot \frac{0,45}{0,25} = 1,4328 \text{ м.}$$

Примем высоту реакционной зоны $H=1,5$ м.

Высота сепарационной зоны должна в 2,5...4 раза превышать высоту реакционной зоны [46], в нашем случае примем 3,5 м.

2.4.2 Критические условия для системы «реактор–регенератор»

Двухаппаратная система обладает специфичной пожарной опасностью. Реактор, заполненный горючими продуктами, и соединённый с ним регенератор, в который подаётся воздух, представляют собой две сообщающихся емкости, пары и газы в которых находятся в состоянии подвижного равновесия. Следовательно, нарушение режима давления в реакторе или регенераторе будет способствовать образованию горючих концентраций внутри аппаратов. При повышении давления в реакторе горючие пары и газы могут попасть в регенератор, а при повышении давления в регенераторе воздух будет переходить в реактор.

Нарушение динамического равновесия системы «реактор – регенератор» может наблюдаться, например, при попадании воды через неплотности теплообменной поверхности котла-утилизатора в систему отвода продуктов горения. Испарение воды приведёт к повышению давления в регенераторе и переходу воздуха в реактор. Горючие продукты могут попасть из реактора в

регенератор при повышении давления из-за прекращения подачи воды в конденсаторы-холодильники (в которые подаются продукты реакции из реактора). Нарушение динамического равновесия может быть вызвано образованием пробок («зависание» катализатора) в линиях, по которым транспортируется катализатор. В зависимости от того, в какой линии образовалась пробка, возможно попадание воздуха в реактор или горючих паров и газов в регенератор.

При недостаточной подаче горячего воздуха в регенератор или при сильном загрязнении катализатора в нем горючими отложениями наблюдается процесс неполного горения, при котором образуется окись углерода. При нормальной работе на поверхности катализатора после часа контактирования образуется от 1 до 2% углерода (кокса) к массе катализатора. В некоторых случаях количество углерода может достигать до 2,5 – 3%.

Избыток кокса на катализаторе, поступающем в регенератор, может быть вызван недостаточной подачей или полным прекращением подачи пара на отпаривание катализатора от углеводородов; увеличением температуры в реакционной зоне реактора; уменьшением скорости движения катализатора; низкой температурой в зоне регенерации катализатора. Кроме кокса, на поверхности катализатора отлагаются тяжёлые (смолистые) углеводороды.

К значительному увеличению давления в системе может привести не только закупорка катализатором транспортной линии реактора, но и снижение уровня катализатора в реакторе или регенераторе. Опорожнение напорных линий и попадание воздуха в реактор или газа в регенератор может вызвать воспламенение паров и взрыв.

Повреждения системы «реактор – регенератор» могут быть вызваны и температурными воздействиями на аппараты установок. Высокие рабочие температуры в аппаратах (в реакторе 550 – 570°C, в регенераторе 600 – 650°C), а также возможность резкого подъёма температуры при нарушении технологического регламента способствует образованию высоких внутренних

напряжений в конструктивных элементах, деформации аппаратов и транспортных линий. Наибольшее влияние температурные деформации оказывают на состояние внутренней облицовки аппаратов, а также на находящееся внутри них оборудование (решётки, циклоны, распределительные устройства и т.д.). На рисунке 2.3 изображён график взаимосвязи температуры в аппарате от количества кокса на катализаторе.

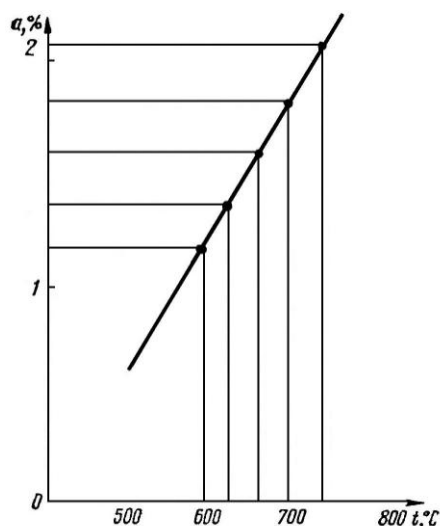


Рисунок 2.3 – Взаимосвязь температуры в регенераторе с содержанием кокса на катализаторе

Согласно графику, при соответствующем содержании кокса на катализаторе, выходящем из реактора, температура в регенераторе может подняться до 900°C, а в отдельных случаях – до 1000°C, т.е. на 300 – 400°C больше рабочей температуры. Это может привести к деформации не только реактора, но и связанных с ним транспортных линий.

Количество тепла, выделяемое при регенерации катализатора, зависит от количества поступающего воздуха в регенератор, так как оно определяет соотношение между CO и CO₂ в регенерационных газах. Повышение содержания CO в газах регенерации приведёт к значительному увеличению пожарной опасности аппаратов и транспортных линий реакторного блока, что вызывает необходимость соответствующей надёжной защиты.

Нарушение нормальной работы системы «реактор – регенератор» может быть вызвано химическим износом материала стенок аппаратов и транспортных линий. Усиленный химический износ объясняется высоким температурным режимом работы системы, а также непрерывным движением потоков сырья, катализатора и продуктов реакции. Выход горючих продуктов наружу может быть при повреждении стенок аппаратов и трубопроводов в результате абразивного истирания их движущимся катализатором. Наиболее сильной эрозии подвержены транспортные линии, в которых скорость движения частиц катализатора достигает 3 – 4 м/с при плотности катализатора 450 – 500 кг/м³ (особенно места сочленения транспортных линий).

Углеводороды, нагретые выше температуры самовоспламенения, при выходе через образовавшиеся отверстия будут воспламеняться с образованием факелов пламени, что может привести к деформации технологического оборудования. При проектировании транспортных линий катализатора предусматривается применение труб увеличенной толщины для тех узлов, которые особенно сильно подвергаются эрозии.

2.4.3 Перечень оборудования

Ниже перечислено оборудование, представленное на технологической схеме из приложения 1.

Данные, не указанные в технических характеристиках, будут предоставлены поставщиками оборудования. Материал, из которого изготовлено оборудование – нержавеющая сталь, а внутренние поверхности реакторов и теплообменников обработаны огнеупорным и износостойким материалом.

Таблица 2.8 – Перечень оборудования

№	наименование	Кол. - во	Техническая характеристика
1	Насос сырого метанола	2	Давление 14 кг/см ² , температура от -29°С до 80°С, расход 6,5 м ³ /ч, мощность 15 кВт
2	Испаритель сырого метанола	1	Межтрубное пространство: давление 12 кг/см ² , температура от -29°С до 180°С; трубное пространство: давление 32 кг/см ² , температура 250°С
3	Обжиговая печь	1	Рассчитанное давление 10 кг/см ²
4	Реактор	1	Давление 10 кг/см ² , температура от -29°С до 400°С, диаметр 1,92 м, высота 15,88 м
5	Скруббер	1	Давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 550°С
6	Конденсатор продукта	1	Межтрубное пространство: давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 160°С; трубное пространство: давление 6 кг/см ² , температура 70°С
7	Сепаратор конденсата	1	Давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 100°С, диаметр 0,6 м, высота 2,7 м
8	Насос технологического конденсата	1	Давление 12 кг/см ² , температура от -29°С до 100°С, расход 5 м ³ /ч, мощность 5,2 кВт
9	Насос вытекающей взвеси	1	Давление 12 кг/см ² , температура от -29°С до 160°С, расход 0,5 м ³ /ч, мощность 0,4 кВт
10	Циркуляционный насос	1	Давление 9 кг/см ² , температура от -29°С до 160°С, расход 5 м ³ /ч, мощность 0,9 кВт
11	Теплообменник к 12	1	Межтрубное пространство: давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 160°С; трубное пространство: давление 10 кг/см ² , температура 550°С
12	Емкость	1	Давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 300°С, диаметр 0,6 м, высота 1,0 м
13	Емкость	1	Давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 300°С, диаметр 0,6 м, высота 1,0 м
14	Внутренний теплообменник 13	1	Межтрубное пространство: давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 160°С; трубное пространство: давление 10 кг/см ² , температура 550°С
15	Насос из емкости 13	1	Давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 160°С

Продолжение таблицы 2.8

16	Насос	1	Давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 160°С
17	Насос	1	Давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 160°С
18	Внутренний теплообменник реактора	1	Межтрубное пространство: давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 160°С; трубное пространство: давление 10 кг/см ² , температура 550°С
19	Выводная труба катализатора реактора	1	Давление 10 кг/см ² , температура от -29°С до 550°С
20	Подача катализатора к отпарной колонне регенератора	1	Давление 10 кг/см ² , температура от -29°С до 550°С, диаметр 0,15 м, длина 2,26 м
21	Труба-стояк реактора	1	Давление 10 кг/см ² , температура от -29°С до 550°С
22	Входная труба к 24	1	Давление 10 кг/см ² , температура от -29°С до 550°С
23	Емкость использованного катализатора	1	Давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 300°С, диаметр 0,6 м, высота 1,0 м
24	Катализатор к емкости регенератора	1	Давление 10 кг/см ² , температура от -29°С до 550°С, диаметр 0,6 м, высота 1 м
25	Линия от 34 к 27	1	Давление 10 кг/см ² , температура от -29°С до 550°С
26	Ввод катализатора к регенератору	1	Давление 10 кг/см ² , температура от -29°С до 550°С
27	Линия от 23 к 28		Давление 10 кг/см ² , температура от -29°С до 550°С
28	Регенератор	1	Давление 10 кг/см ² , температура от -29°С до 400°С, диаметр 1,7 м, высота 13 м
29	Конвектор регенератора	1	Давление 10 кг/см ² , температура от -29°С до 700°С
30	Отпарная колонна регенератора катализатора	1	Давление 10 кг/см ² , температура от -29°С до 700°С, диаметр 0,17 м, длина 4 м
31	Дутьевой вентилятор охладителя катализатора	1	Объем воздуха 3110 м ³ /ч, перепад давления 545 мм Н ₂ О, температура от -29°С до 30°С, абсолютная мощность 6,1 кВт
32	Испарительный холодильник топочных газов	1	Давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 700°С
33	Рукавный фильтр	1	Давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 400°С, расход газа 2458 м ³ /ч
34	Емкость восстановленного катализатора	1	Давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 300°С

Продолжение таблицы 2.8

35	Инжектор	1	Давление 5 кг/см ² , температура от -29°С до 250°С
36	Емкость свежего катализатора	1	Давление 0,5 кг/см ² , температура от -29°С до 50°С, диаметр 0,6 м, высота 1 м
37	Факельная выхлопная труба	1	Давление 3,5 кг/см ² , температура от 29°С до 180°С, диаметр 0,2 м, высота 75 м
38	Внутренний циклон реактора	1	Давление 0,3 кг/см ² , температура 550°С, диаметр 0,7 м, длина 4,1 м
39	Внутренний циклон регенератора	1	Давление 0,3 кг/см ² , температура 700°С, диаметр 0,52 м, длина 3,3 м

2.5 Повышение износостойкости деталей технологического оборудования

В настоящее время основные элементы реакторов изготавливаются из нержавеющей стали с повышенной коррозионной стойкостью к агрессивной среде, но имеющей пониженную стойкость к абразивному износу. Недостаточная износостойкость конструкционных материалов оборудования приводит к быстрому выходу его из строя вследствие изнашивания абразивными частицами катализатора. При эксплуатации обычно стремятся не доводить оборудование до износа, превышающего установленные оптимальные значения, принятые за критерий износа. Все это ведет к преждевременным остановкам и простоям оборудования. С целью повышения долговечности технологического оборудования можно увеличивать его износостойкость путем применения различных способов упрочнения. Наиболее часто применяемые методики упрочнения основаны на повышении твердости и, соответственно, снижению износа. Далее проведен анализ технологий упрочнения конструкционных материалов и выбран оптимальный метод, приведены технологические режимы напыления газопламенных покрытий на поверхности деталей, входящих в состав реактора, подвергаемые повышенному износу, установлены оптимальные составы напыляемых композиций.

2.5.1 Потенциальные методы повышения износостойкости элементов технологического оборудования

Рассмотрим наиболее распространённые технологии повышения износостойкости поверхностей деталей, подвергаемых интенсивному абразивному износу в процессе эксплуатации:

1. Метод электроискрового легирования чаще всего используется при упрочнении режущего инструмента и основан на явлении электрической эрозии и полярного переноса материала анода (инструмент) на катод (упрочняемая деталь) в условиях импульсных разрядов в газовой среде. Благодаря полярному

эффекту, преимущественный перенос эродируемого материала (анода) на катод обеспечивает формирование на упрочняемой детали поверхностного слоя с требуемыми физико-химическими свойствами. При исходной твердости поверхности детали HRC 51-57, после упрочнения сплавом ВК60М микротвердость поверхности повышается до 3,8 раза. В среднем износостойкость и ресурс возрастают в 1,5-2 раза, суммарная толщина покрытия составляет 150-200 мкм при черновой и 80-120 мкм при чистовой обработке [48]. Однако применение данного метода для упрочнения крупногабаритных изделий нецелесообразно в силу повышенной стоимости.

2. Электродеформационное упрочнение. Метод схож с предыдущим, но упрочнение обеспечивается как электрическими разрядами, обеспечивающими перенос материала электрода на изделие, так и одновременным ударным воздействием электрода на упрочняемую поверхность. Установка для упрочнения позволяет получать упрочненный слой шириной до 10 мм. При упрочнении электродами из твердого сплава ВК60М, ВК6, ВК8 испытания показали, что износостойкость повышается в 1,3-2,4 раза [49]. Как и предыдущая технология, данная технологии малоприменима для упрочнения крупногабаритных изделий.

3. Лазерная упрочняющая обработка. Для упрочнения различных поверхностей используют импульсное и непрерывное лазерное излучение. Лазерная упрочняющая обработка при высокой степени локальности действия обеспечивает повышение износостойкости поверхностей в 2...10 раз. Глубина упрочненного слоя достигает 115-135 мкм [50].

4. Физическое осаждение (конденсация) покрытий. Данная технология включает вакуумное испарение тугоплавкого металла – образователя соединения покрытия, его частичную или полную ионизацию, подачу реакционного газа, химические и плазмохимические реакции, конденсацию покрытия на рабочих поверхностях [51]. Вакуумно-плазменным осаждением можно получить многослойные и многокомпозиционные покрытия на базе нитридных, карбидных, карбонитридных, оксидных, боридных соединений

тугоплавких металлов. Наибольшее распространение получили покрытия TiN, ZrN толщиной 3...5 мкм [51]. Данная технология показывает наибольшую эффективность при упрочении лезвийного инструмента. В нашем случае, при упрочении элементов реактора, подвергнутых повышенному абразивному износу частицами катализатора, применение данной технологии будет малоэффективным в силу крайне небольшой толщины наносимого покрытия.

5. Химико-термическая обработка. К наиболее распространённым методам можно отнести цементацию, азотирование и нитроцементацию. Толщина упроченного слоя достигается до 1 мм, при этом существенно повышается физико-механические свойства поверхностей деталей. Цементации подвергаются низкоуглеродистые стали, при этом толщина упроченного слоя доходит до 1 мм, а твердость поверхности до 55...63 HRC. Азотированию могут подвергаться углеродистые и легированные стали. Глубина азотированного слоя на поверхности детали составляет 0,3...0,6 мм при твердости до HV 600...800. Нитроцементации подвергаются низкоуглеродистые стали, при этом толщина упроченного слоя составляет 0,2...0,8 мм, а твердость поверхности до HV 600...1000. Сульфидирование и фосфатирование повышают износостойкость всего на 10...20 % [49].

6. Диффузионная металлизация. Лучшие результаты получены при упрочнении на глубину около 10 мкм. Исключительно высокой твердостью (до HV=2000) и высоким сопротивлением износу обладают борированные слои вследствие образования на поверхности высокотвердых боридов железа, однако борированные слои очень хрупки. Хромированное покрытие, нанесенное гальваническим способом, имеет твердость HV900...1000, высокую износостойкость, теплостойкость, химическую стойкость, низкий коэффициент трения. Прочность покрытия уменьшается с увеличением толщины слоя, поэтому толщина не должна превышать 3...5 мкм. Вместе с тем при нанесении такого покрытия усталостная прочность уменьшается на 25...40 %.

7. Газопламенное напыление. Данный вид упрочнения предполагает формирование капель (частиц) малого размера расплавленного металла и

перенос их на обрабатываемую поверхность, где они удерживаются, формируя тем самым непрерывное покрытие. Толщина формируемого покрытия составляет 0,2...0,6 мм, а твердость до 65...68 HRC. Этот способ позволяет без особых технологических трудностей получать покрытие с пределом прочности на отрыв не менее 55 кг/мм² при отсутствии перемешивания с металлом основы.

Из приведенного выше краткого обзора методов повышения износостойкости можно заключить, что одним из перспективных методов обработки является газопламенное напыление, как простой, технологичный и относительно недорогой способ. Преимущества газопламенного нанесения покрытий состоят в высокой производительности процесса, локальности обработки, незначительном влиянии на подложку, возможности нанесения покрытий на изделия больших размеров, отсутствии ограничений на сочетания материалов покрытия и подложки, что позволяет охватывать большую номенклатуру упрочняемых деталей, мобильность оборудования, простоту его обслуживания.

2.5.2 Технологические режимы напыления газопламенных покрытий

Напыление необходимо проводить сразу же после предварительной подготовки поверхности. Напыление проводится газопламенной горелкой в неконтролируемой атмосфере, но возможно напыление и в динамическом вакууме.

Режимы напыления:

- рабочее давление воздуха 6-8 кгс/см²;
- рабочее давление ацетилена 0,8-1 кгс/ см²;
- рабочее давление кислорода 5-6 кгс/ см²;
- расход кислорода 4-5 м³/час;
- расход ацетилена 0,8-1,2 м³/час;
- расход воздуха до 3 м³/час;
- расход порошка 2,5-3 кг/час;

Расстояние между соплом горелки и зоной напыления 150 мм, угол наклона горелки к упрочняемой поверхности 90°. При очень малом расстоянии между соплом и поверхностью возникает опасность коробления ее под действием термических напряжений. Когда же расстояние слишком большое, температура и скорость летящих частиц снижается, что приводит к образованию рыхлого покрытия и уменьшению адгезии.

Виды необходимых операций в процессе напыления

Напыление, как процесс ударного осаждения нагретых до плавления частиц на поверхности основного металла, включает следующие операции:

Предварительная обработка поверхности основного металла для обеспечения хорошей адгезии частиц напыляемого материала; напыление; последующая обработка покрытия, осуществляемая по необходимости и включающая термообработку и уплотнительную обработку термическим или иным способом; чистовая отделка поверхности покрытия.

Для придания шероховатости поверхности основы используют следующие основные способы обработки:

- 1-дробеструйную или пескоструйную обработку;
- 2-механическую обработку поверхности;

3-нанесение на поверхность изделия подслоя материала, обладающего высокой адгезией к основному металлу (например, молибдена или алюминид никеля). Для придания поверхности изделия шероховатости наиболее широко применяют струйноабразивную обработку, преимущество которой связано с возможностью обработки больших площадей.

В качестве абразивных материалов используют стальную дробь (крошку), дробь отбеленного чугуна, силикатный песок, речной песок, кварц, гранит, шлак, плавленый глинозем, карбид кремния и другие виды материалов в форме угловатых частиц с острыми гранями.

При обработке одним соплом струйноабразивного аппарата с использованием одной и той же обрабатывающей среды производительность процесса обдувки возрастает при повышении давления сжатого воздуха.

Эффективность обработки повышается при увеличении размера частиц, при этом возрастает шероховатость обрабатываемой поверхности. Малый размер частиц абразива обеспечивает небольшую шероховатость. На практике обработку поверхности материала изделий осуществляют смесью крупного и мелкого абразивного материала, чтобы полнее использовать преимущества той и другой фракции. Нанесение покрытия следует начинать вскоре после окончания предварительной обработки поверхности, поскольку длительная выдержка активированной поверхности с большой эффективной площадью сопровождается активным ее окислением, снижающим прочность сцепления покрытия с основным металлом.

В данном случае процесс напыления необходимо осуществлять в режимах, оптимальных для выбранного способа и типа оборудования. Оптимальный режим напыления зависит от многих факторов; характеристик источника нагрева (род рабочего газа, его расход, потребляемая мощность); химического состава, теплофизических свойств, формы, грануляции или диаметра (в случае проволочного и пруткового) напыляемого материала, состава металла основы; размера и формы изделия, состояния его поверхности под напыление, температуры подложки; угла и дистанции напыления и др.

В практике напыления следует руководствоваться приведенными ниже общими рекомендациями, касающимися различных сторон процесса напыления:

1. Состояние поверхности металла изделия. Если при визуальном осмотре на поверхности изделия обнаружены следы загрязнений (влага, оксиды, окалина), то следует вновь осуществить соответствующую очистку поверхности. После абразивной обработки первый слой следует напылять не позднее чем через 0.5 ч, общая продолжительность от окончания абразивной обработки до завершения процесса напыления покрытия не должна превышать 4 ч; в данной работе предусмотрено, чтобы процесс абразивной обработки происходил непосредственно перед процессом напыления.

2. Дистанция напыления. Оптимальное расстояние от среза сопла

горелки до поверхности напыления обычно не выходит за пределы 75...200 мм, в нашем случае 150 мм. При малой дистанции напыления создается опасность деформации основного металла под влиянием термических напряжений; когда же расстояние слишком большое, температура и скорость напыляемых частиц снижаются, что приводит к образованию рыхлого покрытия и уменьшению прочности сцепления с основой. В конечном счете, может произойти отслоение покрытия от основы.

3. Угол напыления. Наибольшая деформация напыляемых частиц при соударении с поверхностью основы происходит, если горелка установлена перпендикулярно к ее поверхности. В случаях, когда невозможно обеспечить этот угол, допускается отклонение от вертикали, но не более чем на $10...15^{\circ}$. При углах напыления менее 90° несколько снижается качество покрытия, ухудшаются в первую очередь адгезионные свойства.

4. Температура поверхности основного металла в процессе напыления. Перегрев поверхности основного металла в процессе напыления вызывает снижение прочности сцепления покрытия или становится причиной деформации. Теоретически температура поверхности основного металла не должна превышать 260°C . Более рационально проводить только локальный нагрев и охлаждение зоны напыления.

5. Равномерность толщины покрытия. Перепад толщины покрытия должен находиться в пределах 200...400 мкм. При отработке технологии напыления данная величина не превышала 200 мкм.

2.5.3 Подбор составов напыляемых порошков

Исследовали покрытия следующих составов:

1. H85Ю15 + (H70X17C4P4 + $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Co}$ 87% / TiO_2 13%).
2. H85Ю15 + ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{Co}$ + H85Ю15/H70X17C4P4 50/50)х2.
3. H70X17C4P4 + $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Co}$ 87% / TiO_2 13% + оплавление.
4. H85Ю15 + $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Co}$ + H85Ю15.

На рисунках 2.4–2.7 представлены фотографии микроструктуры полученных покрытий, полученных по методике косо́го шлифа.

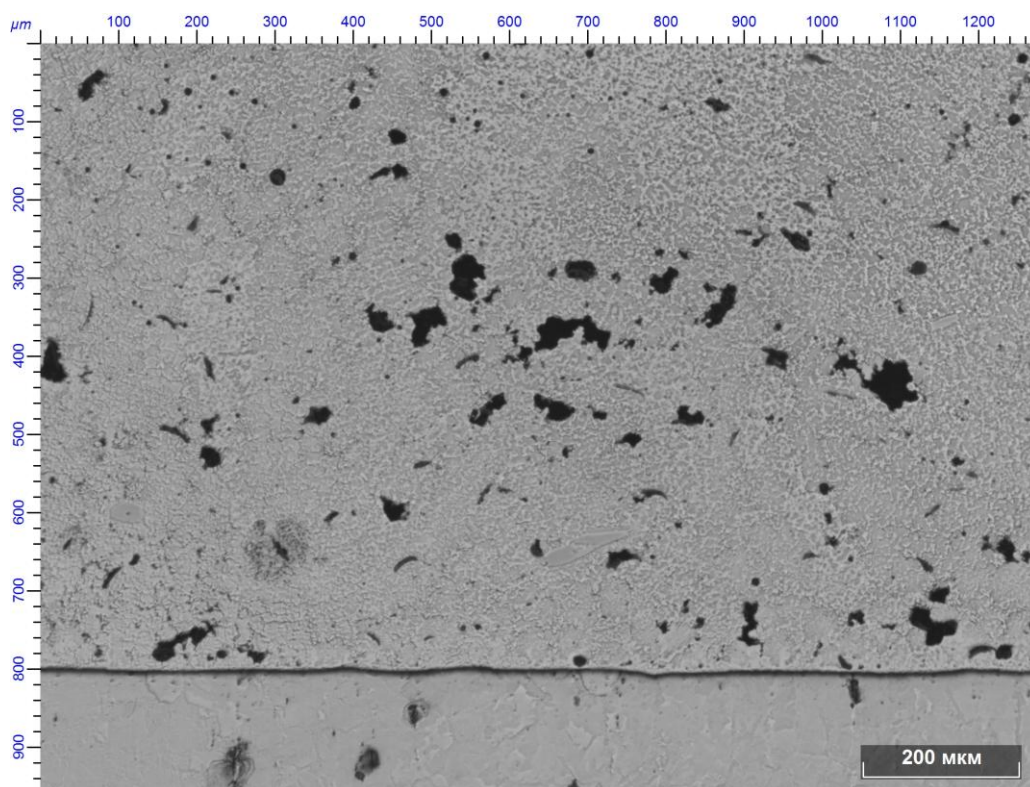


Рисунок 2.4 – Покрытие состава H85Ю15 + (H70X17C4P4 + Al₂O₃Co 87% / TiO₂ 13%)

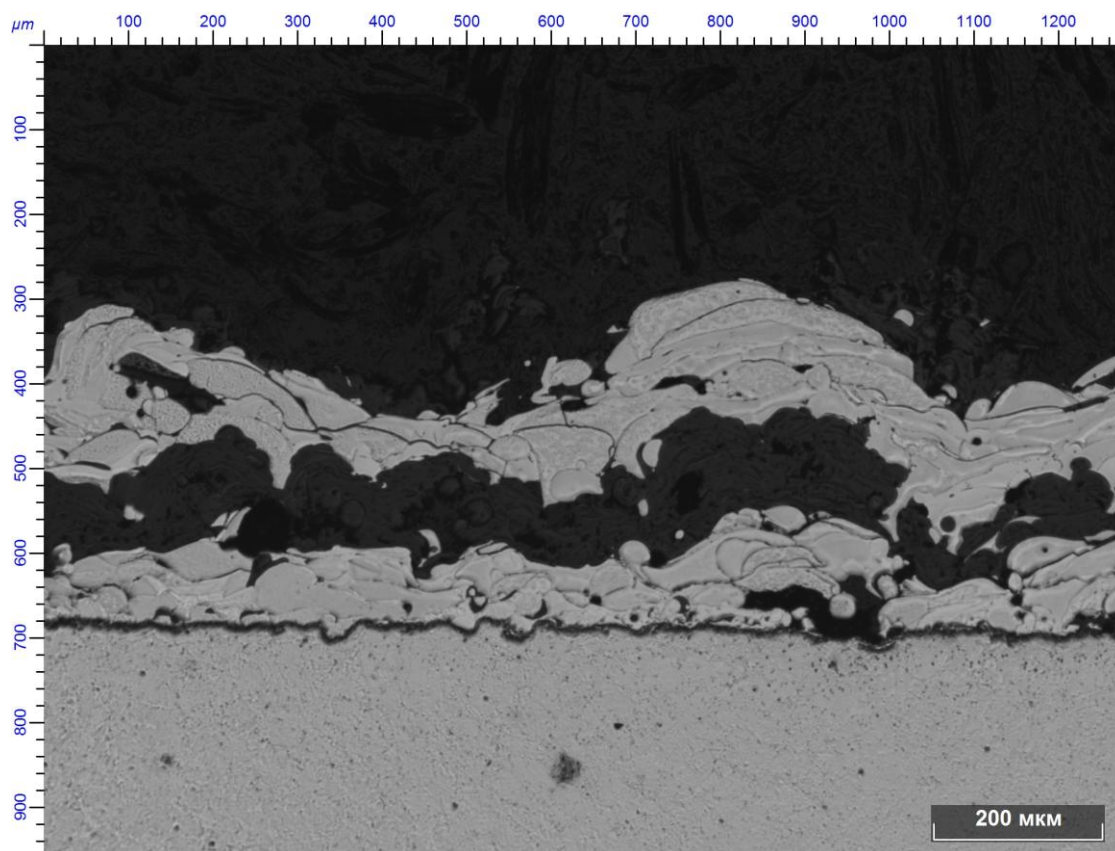


Рисунок 2.5 – Покрытие состава H85Ю15 + (Al₂O₃Co + H85Ю15/H70X17C4P4 50/50)x2

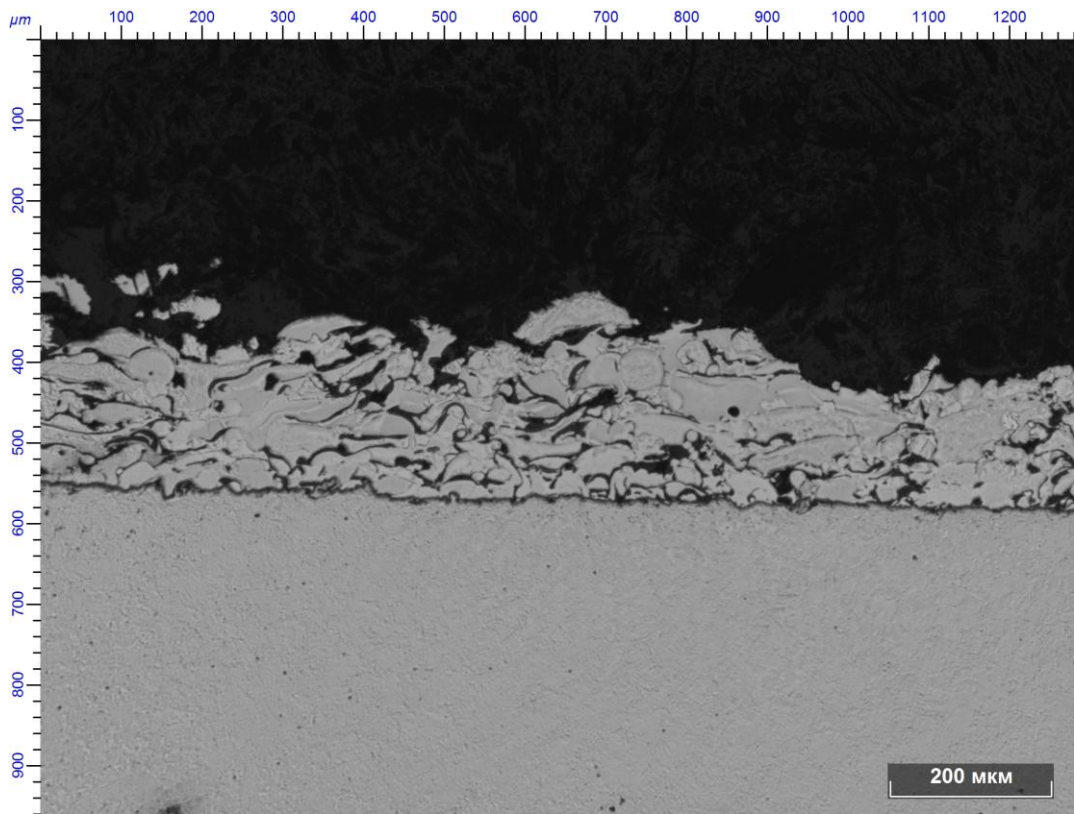


Рисунок 2.6 – Покрытие состава H70X17C4P4 + Al₂O₃Co 87% / TiO₂ 13% + оплавление

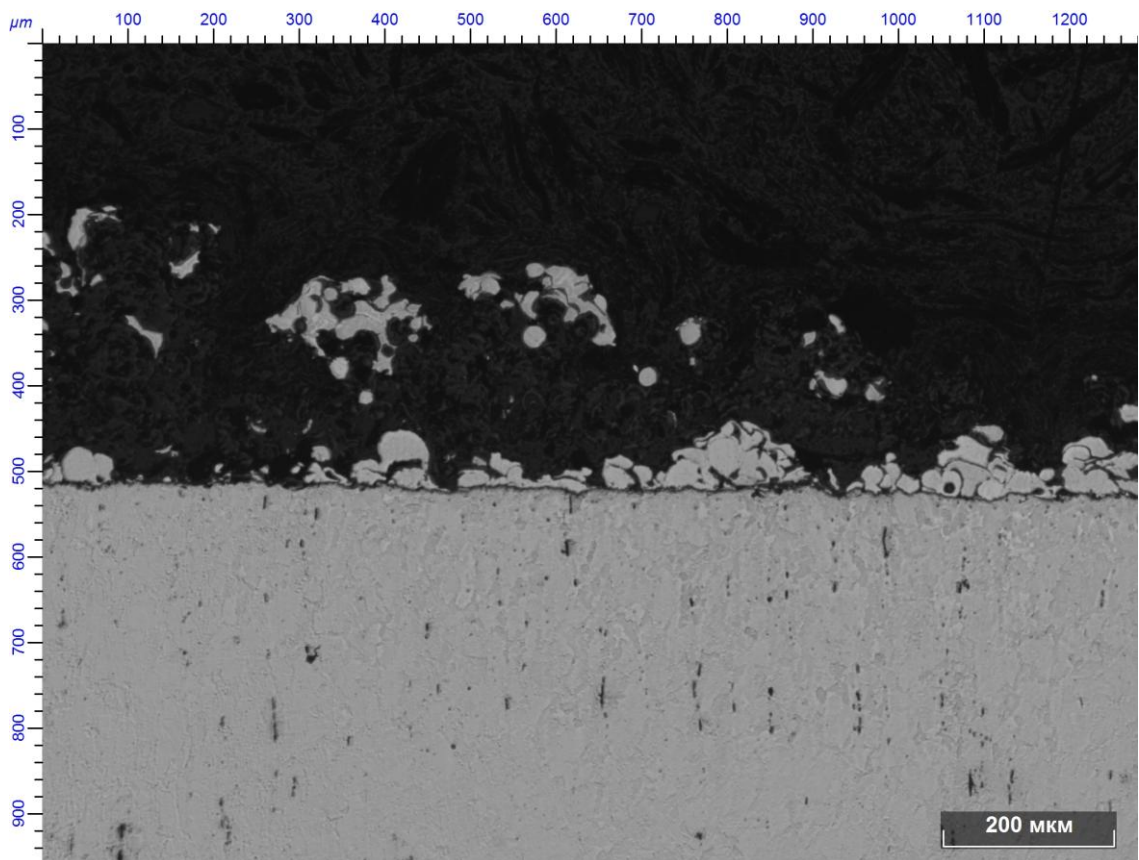


Рисунок 2.7 – Покрытие состава H85Ю15 + Al₂O₃Co + H85Ю15

Как следует из полученных данных, покрытие №1 имеет хорошую адгезию, незначительную пористость, отсутствуют выраженные когезионные границы. Покрытие №2 имеет четко выраженную слоистую структуру, пористость практически отсутствует; когезионные границы выражены слабо, что свидетельствует о хорошей плотности покрытия. Покрытие №3 не имеет четко выраженной слоистой структуры, что соответствует режиму напыления с последующим оплавлением. В покрытии отмечена значительная пористость, которая может приводить к снижению его прочности. В покрытии №4 также наблюдается слоистая структура, однако отмечается значительная неоднородность покрытия, что, вероятно, может быть связано с нарушением режима напыления.

На основании результатов, полученных в ходе теоретических и экспериментальных, можно обозначить следующие рекомендации по нанесению износостойкого покрытия на поверхности деталей:

1. После абразивной обработки первый слой следует напылять не позднее чем через 0,5 ч, общая продолжительность от окончания абразивной обработки до завершения процесса напыления покрытия не должна превышать 4 ч.
2. Оптимальное расстояние от среза сопла горелки до поверхности напыления обычно не выходит за пределы 75...200 мм.
3. Наилучшая адгезионная прочность получается, если горелка установлена перпендикулярно к напыляемой поверхности.
4. Теоретически температура поверхности основного металла не должна превышать 250...300°C. Более рационально проводить только локальный нагрев и охлаждение зоны напыления.
5. Перепад толщины покрытия должен находиться в пределах 200...400 мкм.
6. Оптимальным является газопламенное металлокерамическое покрытие состава $\text{H85Ю15} + (\text{Al}_2\text{O}_3\text{Co} + \text{H85Ю15}/\text{H70X17C4P4 } 50/50)\times 2$,

которое имеет хорошую адгезионную прочность и минимальное количество дефектов микроструктуры. Однако, окончательное заключение о качестве покрытий можно будет сделать только после проведения более детальных исследований, в частности, трибологических испытаний.

Таким образом, с целью увеличения долговечности узлов и деталей реактора, подверженных повышенному абразивному износу мелкодисперсными частицами катализатора предлагается на поверхности данных деталей нанести износостойкое металлокерамическое покрытие состава $\text{H85Ю15} + (\text{Al}_2\text{O}_3\text{Co} + \text{H85Ю15}/\text{H70X17C4P4 } 50/50) \times 2$ по технологическому регламенту, описанному выше (см. п. 2.5.2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемая технология получения этилена и пропилена из метанола представляет в настоящее время большой интерес, так как потребность в этилене и пропилене в мире продолжает возрастать. Легкие алкены обычно производят в промышленности с помощью парового или каталитического крекинга углеводородов, полученных из сырой нефти. Однако по мере сокращения запасов сырой нефти и увеличения цен на нее растет необходимость в альтернативных экономически выгодных способах получения указанного продукта. В связи с этим идет постоянный поиск более эффективных путей производства таких алкенов, как этилен и пропилен. Метанол производится в разных странах мира в больших количествах и пригоден для использования в качестве исходного материала для синтеза алкенов. В свою очередь метан, составляющий основную часть природного газа, имеется в больших объемах для использования в качестве сырья при производстве метанола.

Проект является экономически выгодным. Окупаемость его составит не более 5 лет. Также проект является экологически чистым, так как единственными отходами производства низших алкенов по данной технологии являются вода и углекислый газ.

Применение реактора с «кипящим» слоем в данном процессе имеет ряд преимуществ:

- повышение активности катализатора в результате уменьшения размеров частиц (размер пор катализатора ограничивает размер молекул, которые получают в процессе, преимущественно этилен и пропилен)

- в «кипящем» слое реакция протекает в изотермических условиях благодаря мгновенному выравниванию температуры

- псевдооживленный слой позволяет катализатору двигаться вместе с сырьём, за счёт этого реакция ускоряется.

Отдельно проведен анализ технологий упрочнения конструкционных

материалов и выбран оптимальный метод, приведены технологические режимы напыления газопламенных покрытий на поверхности деталей, входящих в состав реактора, подвергаемые повышенному абразивному износу, установлены оптимальные составы напыляемых композиций.

Подобрано оптимальное металлокерамическое покрытие состава H85Ю15 + (Al₂O₃Co + H85Ю15/H70X17C4P4 50/50)x2, которое имеет хорошую адгезионную прочность и минимальное количество дефектов микроструктуры. Однако, окончательное заключение о качестве покрытий можно будет сделать только после проведения более детальных исследований, в частности, натурных испытаний.

Таким образом, предлагаемая технология получения этилена и пропилена из метанола комплексно проработана и может найти промышленное применение.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ

1. Грандберг И.И. Органическая химия. – 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Дрофа, 2001. – 672 с.
2. Шабаров Ю.С. Органическая химия [Электронный ресурс]: учебник / Ю.С. Шабаров. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург : Лань, 2011. – 848 с.
3. Волков А.В. Рынки крупнотоннажных полимеров. – НИИ ВШЭ. – 2017. – 70 с.
4. Степанов А.В. Производство низших олефинов. – К: НАУКОВА ДУМКА, 1978. – 248 с.
5. Андреас ф., Грабе К. Химия и технология пропилена. – Л: Химия, 1973. – 368 с.
6. Исляйкин, М.К. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Механизмы органических реакций [Электронный ресурс]: учебное пособие / М.К. Исляйкин.– Электрон. дан. – Иваново: ИГХТУ, 2016. – 129 с.
7. Юкельсон Л. И. Технология основного органического синтеза. – М: Химия, 1968. – 848 с.
8. Абрамова А.В. Разработка катализаторов на основе цеолита типа пентасила для селективного получения низших олефинов из метанола и демитлового эфира // Катализ в промышленности. 2009. – № 4. – С. 2.
9. Ермаков Р.В., Плахотник В.А., Писаренко В.Н. Исследование и моделирование процессов каталитического превращения метанола и этанола в олефины C_2-C_4 // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. 21. № 1 (69). – С. 23-28.
10. Хусаинов Р.И. Каталитический крекинг с максимальным выходом олефинов C_3-C_4 // Educatio - 2015г. №5(12). – С. 96-98.
11. Лукьянов П., Басимов А. Пиролиз нефтяного сырья. – М: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1962.
12. Корсунский О. В., в сборнике 50 лет. Советская химическая наука и промышленность. – М: Химия, 1967.

13. Вихман Г. А., Круглов С. А. Основы конструирования аппаратов и машин нефтеперерабатывающих заводов. – М: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1978.– 328 с.
14. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки [Электронный ресурс]: учебник / В.М. Потехин, В.В. Потехин. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург : Лань, 2014. – 896 с.
15. Адельсон С. В. Процессы и аппараты нефтепереработки и нефтехимии. – М: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1963. – 311 с.
16. Тюрязев И. Я. Физико-химические и технологические основы получения дивинила из бутана и бутадиена. – М: Химия, 1966. – 180 с.
17. Бардик Доналд Л. Нефтехимия. – 2005. – 496 с.
18. Способ получения олефинов [текст]: пат. 2209202 Рос. Федерация : МПК С07 С 4/06, С10 G 11/22 / Риффитс Д.Ч., Ёлерс К., Рейд А.А.; заявитель и патентообладатель БП КЕМИКЭЛЗ ЛИМИТЕД; заявл. 07.09.1999; опубл. 27.07.2003.
19. Способ получения этилена [текст]: пат. 2528830 Рос. Федерация : МПК С07С 5/48, С07С 11/04 / Тарасов А.Л., Кустов Л.М., Кириченко О.А., Кучеров А.В.; заявитель и патентообладатель ИОХ РАН; заявл. 10.07.2013; опубл. 10.07.2013.
20. Способ получения этилена и пропилена [текст]: пат. 2433111 Рос. Федерация : МПК С07С 4/06, С07С 11/04, С07С 11/06 / Такамацу Й., Номура К.; заявитель и патентообладатель АСАХИ КАСЕИ КЕМИКАЛЗ КОРПОРЕЙШН (JP); заявл. 14.09.2006; опубл. 10.11.2011.
21. Способ увеличения выработки легких олефинов из углеводородного сырья посредством каталитического крекинга [текст]: пат. 2416594 Рос. Федерация : МПК С07С 4/06, С10G 11/00, С07С 11/04 / Цой С., Ким Й.С., Парк Д.С.; заявитель и патентообладатель ЭсКей ЭНЕРДЖИ КО., ЛТД.; заявл. 19.05.2006; опубл. 20.04.2011.
22. Способ получения этилена из углеводородного сырья [текст]: пат. 2548002

- Рос. Федерация : МПК C10G 9/14, C10G 9/06, C07C 4/00 / Мнушкин И.А.; заявитель и патентообладатель Мнушкин И.А.; заявл. 06.03.2014; опубл. 10.04.2015.
23. Способ получения низших олефиновых углеводородов [текст]: пат. 2468066 Рос. Федерация : МПК C07C 11/04, B01J 35/00 / Шекунова В.М., Синяпкин Ю.Т., Диденкулова И.И.; заявитель и патентообладатель "Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"; заявл. 07.07.2011; опубл. 27.11.2012.
24. Способ получения этилена [текст]: пат. 2528829 Рос. Федерация : МПК C07C 11/04, C07C 2/84 Тарасов А.Л., Кустов Л.М., Кучеров А.В.; заявитель и патентообладатель ИОХ РАН; заявл. 10.07.2013; опубл. 20.09.2014.
25. Способ получения олефинов [текст]: пат. 2419596 Рос. Федерация : МПК C07C 1/24, C07C 11/04, C07C 11/04 / Ейли К., Болтон Л.У., Грейси Б.П., Ли М.К., Партингтон С.Р.; заявитель и патентообладатель БП КЕМИКЭЛЗ ЛИМИТЕД; заявл 22.11.2006; опубл. 27.05.2011.
26. Способ получения этилена [текст]: пат. 2467992 Рос. Федерация : МПК C07C 1/24, C07C 11/04 / Грейси Б.П., Партингтон С.Р.; заявитель и патентообладатель БП П.Л.К. (GB); заявл. 08.10.2008; опубл. 27.11.2012.
27. Способ преобразования метанолового сырья в олефины [текст]: пат. 2487856 Рос. Федерация : МПК C07C 1/20, C07C 11/04/ Вора Б.В., Паджадо П.Р.; заявитель и патентообладатель ЮОП ЛЛК (US); заявл. 08.12.2008; опубл. 20.07.2013.
28. Способ получения легких олефинов и устройство для его осуществления [текст]: пат. 2398754 Рос. Федерация : МПК C07C 11/04, C07C 1/20, B01J 8/24 / Бодзано А.Д.; заявитель и патентообладатель ЮОП ЛЛК(US) ; заявл. 26.06.2008; опубл. 10.09.2010.
29. Способ каталитического получения легких олефинов из метанола в реакторе с псевдооживленным слоем [текст]: пат. 005667 Евразийское патентное ведомство: МПК C07C 11/02, B01J 29/85 / Поп Г., Ганя Р.,

- Иванеску Д., Игнатеску Г., Боеру Р., Бирега Р.; заявитель и патентообладатель КАЗАЛЕ КЕМИКАЛС С.А. (СН); заявл. 01.11.1999; опубл. 28.24.2005.
30. Кристаллические микропористые силикоалюмофосфаты, способ их получения и катализатор для синтеза олефинов из метанола [текст]: пат. 2091305 Рос. Федерация : МПК С01В 33/26, С01В 25/36, В01J 29/00 / Стейнар К., Руне В., Ханне Э.; заявитель и патентообладатель Норск Хюдро А.С. (NO); заявл. 09.12.1992; опубл. 27.09.1997.
31. Способ получения олефинов [текст]: пат. 2469998 Рос. Федерация : МПК С07С 11/02, С07С 1/24, В01J 29/70 / Охбубо Т., Фудживара К., Фуджита Т.; заявитель и патентообладатель МИТСУИ КЕМИКАЛС, ИНК. (JP); заявл. 22.10.2009; опубл. 20.12.2012.
32. Способ получения низших олефинов при давлении ниже атмосферного [текст]: пат. 2412144 Рос. Федерация : МПК С07С 4/06, С07С 11/04, С07С 11/06 / Се Ц., Лю Ц., Чжун С., Ву В.; заявитель и патентообладатель ЧАЙНА ПЕТРОЛЕУМ ЭНД КЕМИКАЛ КОРПОРЕЙШН (СН); заявл. 09.08.2006; опубл. 20.02.2011.
33. Способ каталитической конверсии легких олефинов [текст]: пат. 2417976 Рос. Федерация : МПК С07С 11/04, С07С 11/06, С10G 35/04 / Ли Ж., Лонг Ю., Хоу Ш.; заявитель и айна Петролиум энд Кемикал Корпорейшн (СН) ; заявл. 19.12.2006; опубл. 10.05.2011.
34. Получение олефинов [текст]: пат. 2320704 Рос. Федерация : МПК С10G 51/04, С10G 11/05, С07С 4/02/ Гротьянс Ж., Ванриссельберге В., Вермейрен В.; заявитель и патентообладатель ТОТАЛ ПЕТРОКЕМИКАЛЗ РИСЕРЧ ФЕЛЮИ (BE); заявл. 22.05.2003; опубл. 27.03.2008.
35. Схиртладзе А.Г. Проектирование металлообрабатывающих инструментов : учебное пособие / А.Г. Схиртладзе, В.А. Гречишников, С.Н. Григорьев, И.А. Коротков. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2015. — 256 с.
36. Руководство по судебно-медицинской экспертизе отравлений (под ред.

- Смусина Я. С., Бережного Р. В., Томилина В. В., Ширинского П. Г.). – М: Медицина, 1980. – 424 с.
37. Катализ в С1 – химии / под ред. Л. Кайма. – Л: Химия, 1987. – 296 с.
38. Паушкин Я. М., Адельсон С. В., Вишнякова Т. П. Технология нефтехимического синтеза. – М: Химия, 1973. – 446 с.
39. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессы и аппараты химических предприятий. – М: Химия, 1987 г.– 576 С.
40. ГОСТ 22222 – 95. Метанол. Технические условия. – введ. 01.01.2001. – М.: Изд-во стандартов, 1995.– 16 с.
- 41.Этилен, физико-химические свойства (под ред. Миллера). – М: Химия, 1977. – 204с.
42. ГОСТ 25070-2013. Этилен. Технические условия. – введ. 01.01.2015. – М.: Изд-во стандартов, 2013.– 8 с.
43. ГОСТ 25043-2013. Пропилен. Технические условия. – введ. 01.01.2015. – М.: Изд-во стандартов, 2013.– 11 с.
44. Вихмая Г. А., Кругдов С. А. Основы конструирования аппаратов и машин нефтеперерабатывающих заводов. М.: Машиностроение, 1978. 327с.
45. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Ленинград: Химия, 1987 год. – 572 с.
46. Тодес О.М., Цитович О.Б. Аппараты с кипящим зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. – Л.: Химия, 1981. – 296 с.
47. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 721 с.
48. Мартынов Г.А. Электроискровое легирование режущего инструмента // Мясная и молочная промышленность. 1989. № 3. - С.40-42.
49. Буглаев А.М. Установка для электродеформационного упрочнения дереворежущих ножей // Деревообрабатывающая промышленность. 1991. № 9. С.9-10.

50. Григорьянц А.Н., Сафонов А.Н. Основы лазерного термоупрочнения сплавов М.: Высшая школа, 1988. - 297 с.
51. Верещака А.С., Третьяков М.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1986. - 192 с.
52. Бареян А.Г. Применение специальных наплавов, покрытий и технологий упрочнения для повышения износостойкости ножей куттеров // Сборник научных трудов. Серия "Естественнонаучная" No1 СевКавГТУ, Ставрополь, 2004
53. Su C.L., Li J.R., He D.H., Cheng Z.X., Zhu Q.M. Synthesis of isobutene from synthesis gas over nanosize zirconia catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2000. – vol. 202 (1). – pp 81-89
54. Treger Yu.A., Rozanov V.N. Technologies for the synthesis of ethylene and propylene from natural gas // Review Journal of Chemistry. – 2016. – vol. 6 (1). – pp 83-123
55. Li J., Lin T., Li R., Ye M., Synthesis of tert-Butyl Alcohol from Isobutylene in C4 Raffinate by Counterflow Catalytic Hydration // Shiyou Huagong/Petrochemical Technology. – 2007. – vol. 36 (8). – pp 825-828
56. Zhang C.M., Adesina A.A., Wainwright M.S. Isobutene hydration over Amberlyst-15 in a slurry reactor // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2003. – vol. 42 (12). – pp 985-991
57. Caballero M.J., Suarez I., Coto B., Grieken R.V., Monrabal B. Synthesis and Characterization of Ethylene/Propylene Copolymers in the Whole Composition Range. – 2007. – vol. 257 (1). – pp 122-130
58. Пособие по проектированию. Г. С. Борисов, В. П. Брыков, Ю. И. Дытнерский и др. — 2-е изд., перераб. и дополн. — М.: Химия, 1991. — 496 с.: ил. — ISBN 5-7245-0133-3.

Приложение

