

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

Факультет Инженерно-физический
Кафедра Химии и химической технологии
Направление подготовки 18.03.01 – Химическая технология
Направленность (профиль) образовательной программы Химическая
технология природных энергоносителей и углеродных материалов

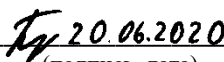
ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
_____ Ю.А. Гужель
« ____ » _____ 2020 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Подготовка сырья и каталитических систем в процессе производства
полиэтилена высокой плотности

Исполнитель


студент группы 618-об


_____ 20.06.2020
(подпись, дата)

А.А. Боравиков

Руководитель

канд.техн.наук


_____ (подпись, дата)


Ю.А. Гужель

Консультант:

по безопасности

жизнедеятельности

доцент, канд.техн.наук


_____ (подпись, дата)

А.В. Козырь

Нормоконтроль

доцент, докт.хим.наук


_____ (подпись, дата)

Т.А. Родина

Благовещенск 2020

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

Факультет Инженерно-физический
Кафедра Химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой
_____ Ю.А. Гужель
« ____ » _____ 20__ г.

З А Д А Н И Е

К выпускной квалификационной работе студента Боравикова Антона Александровича

1. Тема выпускной квалификационной работы: «Подготовка сырья и катализаторных систем в процессе производства полиэтилена высокой плотности» утверждена Приказом от 01.06.2020 г. №
2. Срок сдачи студентом законченной работы 04.07.2020 г.
3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: Производительность установки полиэтилена – 700 тыс. т/год. Годовое время работы установки – 8000 часов. Технологическая документация, нормативная документация, литературные данные
4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): Литературный обзор по производству полиэтилена. Характеристика сырья, катализаторных систем и способов их подготовки на ООО «ЗапСибНефтеХим». Описание технологических схем подготовки сырья и катализаторных систем. Обоснование и расчет модернизации установки
5. Перечень материалов приложения: Технологическая схема узла активации хромового катализатора. Технологическая схема подготовки сырья до модернизации. Технологическая схема подготовки сырья после модернизации. Общий вид адсорбера
6. Консультанты по выпускной квалификационной работе Козырь А. В., канд. техн. наук, доцент; раздел «Безопасность и экологичность производства»
7. Дата выдачи задания 02.06.2020 г.

Руководитель выпускной квалификационной работы: Гужель Юлия Александровна, канд. техн. наук

Задание принял к исполнению 02.06.2020 г.



РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 75 с., 11 рисунков, 18 таблиц, 26 источников, 4 листа графического материала.

ПОЛИЭТИЛЕН, ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ, ПОДГОТОВКА КАТАЛИЗАТОРА, БЛОК ОЧИСТКИ, АКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА, АДСОРБЦИЯ

В работе изучены существующие методы подготовки сырья и каталитических систем в процессе производства ПЭВП, а также методы подготовки сырья и каталитических систем на установке ПЭВП на ООО «ЗапСибНефтехим».

Цель работы – разработка способа модернизации блока подготовки сырья установки ПЭВП.

Графическая часть выполнена на 4 листах и включает технологическую схему существующего блока подготовки сырья, технологическую схему модернизированного блока подготовки сырья, технологическую схему установки активации хромового катализатора, общий вид адсорбера доочистки.

В теоретической части рассмотрены свойства полиэтилена, свойства этилена, физико-химические основы процессы полимеризации этилена и основные способы получения полиэтилена.

В ходе выполнения работы предложен способ модернизации блока подготовки сырья с помощью внедрения ступени доочистки сырья непосредственно перед полимеризацией, проведен расчет основных параметров адсорбера.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>	<i>Подготовка сырья и каталитических систем в процессе производства полиэтилена высокой плотности</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Разраб.</i>		<i>Боравиков А.А.</i>	<i>АА</i>	<i>20.06</i>		<i>У</i>	<i>3</i>	<i>75</i>
<i>Провер.</i>		<i>Гужель Ю.А.</i>	<i>Гужель</i>					
<i>Н. Контр.</i>		<i>Родина Т.А.</i>	<i>Т.А. Родина</i>					
<i>Утверд.</i>						<i>АмГУ ИФФ гр. 618-од</i>		

СОДЕРЖАНИЕ

Нормативные ссылки	6
Определения, обозначения, сокращения	7
Введение.....	8
1 Литературный обзор	9
1.1 Полиэтилен – общая характеристика.....	9
1.2 Свойства этилена и методы его получения.....	14
1.3 Физико-химические основы процесса полимеризации этилена	16
1.3.1 Механизм и кинетика полимеризации этилена	16
1.3.2 Влияние технологических параметров на процесс полимеризации	21
1.4 Способы получения полиэтиленов.....	23
2 Технологическая часть	28
2.1 Подготовка сырья.....	28
2.2 Подготовка катализаторов	29
2.2.1 Катализаторы Циглера-Натта	29
2.2.2 Катализаторы на основе хрома (катализатор Phillips)	31
2.2.3 Подготовка металлоценовых катализаторов.....	32
2.3 Производство полиэтилена на ООО «ЗапСибНефтехим»	34
2.3.1 Характеристика выпускаемых марок ПЭВП	34
2.3.2 Характеристика сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов	37
2.3.3 Поточная схема установки производства ПЭВП.....	40
2.3.4 Технологическая схема установки активации хромового катализатора.....	41

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>					
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>	<i>Подготовка сырья и катализаторных систем в процессе производства полиэтилена высокой плотности</i>			<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Разраб.</i>	<i>Боравиков А.А</i>	<i>Гу</i>	<i>20.06</i>	<i>У</i>				<i>4</i>	<i>75</i>	
<i>Провер.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>	<i>Гужель</i>								
<i>Н. Контр.</i>	<i>Родина Т.А.</i>	<i>Родина</i>								
<i>Утверд.</i>					<i>АМГУ ИФФ гр. 618-од</i>					

2.3.5 Технологическая схема подготовки сырья.....	44
2.4 Направление модернизации	53
2.5 Расчет основных параметров адсорбера.....	55
3 Безопасность и экологичность производства.....	67
3.1 Характеристика опасностей производства.....	67
3.2 Противоаварийная защита	68
3.3 Обеспечение безопасности рабочих.....	68
3.4 Обеспечение безопасности окружающей среды.....	70
Заключение	72
Библиографический список	73

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей бакалаврской работе использованы ссылки на следующие стандарты:

СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений

СТО СМК 4.2.3.21-2018 Оформление выпускных квалификационных и курсовых работ (проектов)

ПБ 09-540-03 2003 Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств

АТК 24.218.06-90 Штуцера для сосудов и аппаратов стальных сварных. Типы, основные параметры, размеры и общие технические требования

ГОСТ 16337-77 Полиэтилен высокого давления. Технические условия

ГОСТ 16338-85 Полиэтилен низкого давления. Технические условия

ГОСТ Р 52630-2012 Сосуды и аппараты стальные сварные. Общие технические условия (с Изменением N 1)

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>		<i>Боравиков А.А</i>	<i>[Подпись]</i>	<i>20.06</i>	<i>Подготовка сырья и каталитаторных систем в процессе производства полиэтилена высокой плотности</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Провер.</i>		<i>Гужель Ю.А.</i>	<i>[Подпись]</i>			<i>У</i>	<i>6</i>	<i>75</i>
<i>Н. Контр.</i>		<i>Родина Т.А.</i>	<i>[Подпись]</i>			<i>АмГУ ИФФ гр. 618-од</i>		
<i>Утверд.</i>								

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей бакалаврской работе применяются следующие термины с соответствующими определениями:

- а.е.м – атомная единица массы;
- АОС – алюминийорганическое соединение;
- ЛПЭНП – линейный полиэтилен низкой плотности;
- ЛПЭСП – линейный полиэтилен средней плотности;
- ПАЗ – противоаварийная защита;
- ПТР – предел текучести расплава;
- ПЭВП – полиэтилен высокой плотности;
- ПЭНП – полиэтилен низкой плотности;
- ПЭОНП – полиэтилен очень низкой плотности;
- ПЭСП – полиэтилен средней плотности;
- ТЭА – триэтилалюминий;
- ТЭБ – триэтилборан;
- ppm – parts per million – миллионные доли.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>					
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>	<i>Подготовка сырья и катализаторных систем в процессе производства полиэтилена высокой плотности</i>			<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Разраб.</i>	<i>Боравиков А.А</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>	<i>20.06</i>	<i>7</i>				<i>7</i>	<i>75</i>	
<i>Провер.</i>	<i>Родина Т.А.</i>	<i>MS</i>			<i>АмГУ ИФФ гр. 618-од</i>					
<i>Н. Контр.</i>										
<i>Утверд.</i>										

ВВЕДЕНИЕ

Полиэтилен на данный момент – это самый крупнотоннажным синтетическим полимером, и, несмотря на это, масштабы производства полиэтилена постоянно увеличиваются.

Изделия из полиэтилена окружают нас повсюду – от простых бытовых вещей до высокотехнологичных сложных технических устройств. Такое широкое распространение полиэтилена в различных областях применения обусловлено многообразием его видов, различающихся плотностью, твердостью, прочностью и стойкостью к различным воздействиям. При всем этом полиэтилен является экологически чистым материалом и может перерабатываться всеми известными способами.

Проблемой в производстве полиэтилена является сильное влияние на процесс получения и свойства продукта состава полимеризационной среды – материал с требуемыми характеристиками можно получить только из пригодных для этого исходных компонентов.

Решается проблема влияния состава сырья в производстве полиэтилена его подготовкой: очисткой мономеров и сомономеров от примесей, а также правильным приготовлением и дозированием катализаторных систем.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>	<i>Подготовка сырья и катализаторных систем в процессе производства полиэтилена высокой плотности</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Разраб.</i>		<i>Боравиков А.А</i>	<i>АА</i>	<i>20.06</i>		<i>У</i>	<i>8</i>	<i>75</i>
<i>Провер.</i>		<i>Гужель Ю.А.</i>	<i>Гужель</i>					
<i>Н. Контр.</i>		<i>Родина Т.А.</i>	<i>Т.А. Родина</i>					
<i>Утверд.</i>						<i>АмГУ ИФФ гр. 618-од</i>		

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Полиэтилен – общая характеристика

В настоящее время полиэтилен является одним из наиболее широко применяемых материалов. Он используется в производстве широкого спектра товаров бытового назначения, канцтоваров, игрушек, труб, кабелей, пленок для упаковки и строительства, и многого другого [1].

Полиэтилен – пластический материал с хорошими диэлектрическими свойствами. Ударостойкий, не ломающийся, с небольшой поглотительной способностью. Физиологически нейтральный, без запаха. Обладает низкой паро- и газопроницаемостью.

Полиэтилен не реагирует со щелочами любой концентрации, с растворами любых солей, карбоновыми, концентрированной соляной и плавиковой кислотами. Устойчив к алкоголю, бензину, воде, овощным сокам, маслу. Разрушается 50-процентной азотной кислотой, а также жидкими и газообразными хлором и фтором. Не растворим в органических растворителях и ограниченно набухает в них.

Полиэтилен стоек при нагревании в вакууме и атмосфере инертного газа. Но на воздухе деструктируется при нагревании уже при 80 °С. Устойчив к низким температурам до минус 70 °С. Под действием солнечной радиации, особенно ультрафиолетовых лучей, подвергается фотодеструкции (в качестве светостабилизаторов используется сажа, производные бензофенонов). Практически безвреден, из него не выделяются в окружающую среду опасные для здоровья человека вещества.

Как правило, полиэтилен выпускают в виде стабилизированных гранул диаметром от 2 до 5 миллиметров в окрашенном и неокрашенном виде,

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>	<i>Подготовка сырья и каталитических систем в процессе производства полиэтилена высокой плотности</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Разраб.</i>		<i>Боравиков А.А.</i>	<i>АА</i>	<i>20.06</i>		<i>У</i>	<i>9</i>	<i>75</i>
<i>Провер.</i>		<i>Гужель Ю.А.</i>	<i>Гужель</i>					
<i>Н. Контр.</i>		<i>Родина Т.А.</i>	<i>Т.А. Родина</i>					
<i>Утверд.</i>						<i>АМГУ ИФФ зр. 618-од</i>		

но возможен и промышленный выпуск полиэтилена в виде порошка [2].

Полиэтилен является наименее дорогим из основных синтетических полимеров, он биоразлагаем, а также может перерабатываться всеми известными для переработки пластмасс способами, такими как раздув, экструзия, литье под давлением, пневматическое формование, сваривается всеми основными способами: горячим газом, присадочным прутом, трением, контактной сваркой.

Полиэтилен может существовать в виде нескольких модификаций: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), линейный полиэтилен средней плотности (ЛПЭСП), полиэтилен средней плотности (ПЭСП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и полиэтилен очень низкой плотности (ПЭОНП).

Также существуют и другие специальные виды полиэтилена, такие как высокомолекулярный полиэтилен высокой плотности, молекулярный вес которого составляет от 200000 до 500000 а.е.м., а плотность находится в пределах $0,940 - 0,960 \text{ г/см}^3$; сверхвысокомолекулярный полиэтилен с молекулярным весом $3000000 - 7000000$ а.е.м. и удивительно низкой плотностью около $0,940 \text{ г/см}^3$; а также сшитый полиэтилен с крайне высокими показателями прочности [3].

Схематическое изображение структур некоторых видов полиэтилена представлено на рисунке 1.



Рисунок 1 – Схематическое изображение структур некоторых видов полиэтилена

На сегодняшний день наиболее широко распространенными являются три вида полиэтилена: ПЭВП, ПЭНП, и ЛПЭНП.

Полиэтилен низкой плотности

ПЭНП – эластичный мягкий материал, его получают полимеризацией этилена в присутствии инициаторов при температуре 200 °С – 300 °С и давлении 100 – 350 МПа.

ПЭНП отличается большим количеством коротких и длинных ответвлений, не позволяющих молекулам организовать высококристаллическую структуру – степень его кристалличности ограничивается показателем в 40 %. ПЭНП относится к термопластам общего назначения. Он имеет хорошие показатели морозостойкости – сохраняет эластичность до минус 70 °С, обладает высокой химической стойкостью, малым водопоглощением. Является хорошим диэлектриком. Недостатками являются низкие предельные температуры эксплуатации, сравнительно высокая газопроницаемость и низкая стойкость к маслам, а также к ультрафиолету. ПЭНП имеет плохие прочностные характеристики, низкую твердость. Основные характеристик ПЭНП согласно ГОСТ 16337-77 представлены в таблице 1 [4].

Таблица 1 – Свойства ПЭНП

Параметр	Значение
1	2
Температура плавления, °С	от 103 до 110
Насыпная плотность, г/см ³	от 0,5 до 0,6
Твердость по вдавливанию шарика под заданной нагрузкой, Па	от $1,66 \cdot 10^5$ до $2,25 \cdot 10^5$
Усадка при литье, %	от 1,0 до 3,5
Водопоглощение за 30 сут, %	0,020
Разрушающее напряжение при изгибе, Па	от $117,6 \cdot 10^5$ до $196,07 \cdot 10^5$
Предел прочности при срезе, Па	от $137,2 \cdot 10^5$ до $166,6 \cdot 10^5$
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · см	$1 \cdot 10^{16}$ от $1 \cdot 10^{17}$
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	10^{15}
Температура хрупкости, °С, не выше, для полиэтилена с показателем текучести расплава в г/10 мин	
	от 0,2 до 0,3 Минус 120
	от 0,6 до 1,0 Минус 110
	от 1,5 до 2,2 Минус 100
	3,5 Минус 80

Продолжение таблицы 1

1	2
5,5	Минус 70
от 7 до 8	Минус 60
12	Минус 55
20	Минус 45
Модуль упругости (секущий), Па для полиэтилена плотностью в г/см ³	
от 0,917 до 0,921	от 882,3·10 ⁵ до 1274,5·10 ⁵
от 0,922 до 0,926	от 1372·10 ⁵ до 1764,7·10 ⁵
0,928	2107,8·10 ⁵
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ¹⁰ Гц	от 0,0002 до 0,0005
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ¹⁰ Гц	от 2,25 до 2,31

Основная область применения ПЭВП – производство пленок различного назначения.

Полиэтилен высокой плотности

ПЭВП – жесткий прозрачный или полупрозрачный материал. Получается полимеризацией этилена при низком давлении в присутствии катализатора. Структура отличается крайне низким числом ответвлений от основной цепи. Имеет высокую прочность, небольшое удлинение при разрыве. Склонен к хладотекучести. ПЭВП непроницаем для влаги, химически стоек к маслам и жирам. Не выделяет токсичных веществ в окружающую среду и безопасен для человека.

Свойства ПЭВП представлены в таблице 2 [5].

Таблица 2 – Свойства ПЭВП

Параметр	Значение
1	2
Плотность, г/см ³	от 0,931 до 0,970
Температура для плавления, °С	от 125 до 132
Температура для размягчения в воздушной среде по Вика, °С	от 120 до 125
Плотность насыпания гранул, г/см ³	от 0,5 до 0,6
Плотность насыпания порошка, г/см ³	от 0,20 до 0,25
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	от 19,0 до 35,0
Предел прочности при срезе, МПа	от 19,0 до 35,0
Твердость по вдавливанию под заданной нагрузкой шарика, МПа	от 48,0 до 54,0
Удельное электрическое поверхностное сопротивление, Ом	10 ¹⁴

1	2
Удельное электрическое объемное сопротивление, Ом·см	от 10^{16} до 10^{17}
Водопоглощение за 30 суток, %	от 0,03 до 0,04
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^{10} Гц	от 0,0002 до 0,0005
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10^{10} Гц	от 2,32 до 2,36
Удельная теплоемкость при 20-25 °С, Дж/кг·°С	от 1680 до 1880
Теплопроводность, В/(м·°С)	от $41,8 \cdot 10^{-2}$ до $44 \cdot 10^{-2}$
Линейный коэффициент термического расширения, /°С	от $1,7 \cdot 10^4$ до $2,0 \cdot 10^4$

ПЭВП может применяться для различных изделий бытового и специального назначения: пленки, контейнеры, пластиковые пакеты, трубы.

Линейный полиэтилен низкой плотности

ЛПЭНП – тянущийся легкий полупрозрачный материал. Получается сополимеризацией этилена с высшими альфа-олефинами – бутеном, гексеном или октеном в присутствии катализатора. Обладает хорошей прочностью и эластичностью. Получается полимеризацией этилена при давлении около 4 МПа и температуре до 150 °С. По своей структуре аналогичен ПЭВП, но имеет большее число короткоцепных ответвлений. ЛПЭНП имеет высокую химическую стойкость, хорошие эксплуатационные характеристики в большом интервале температур, стоек к растрескиванию и прокалыванию. Он обладает наиболее высокими значениями прочности при растяжении и удлинении при разрыве. Является одним из лучших водонепроницаемых материалов, биологически инертен. ЛПЭНП используется в производстве пленок, кабельной изоляции различной толщины. Значительным недостатком данного материала является сложность его переработки.

Основные свойства ЛПЭНП приведены в таблице 3 [6].

Таблица 3 – Свойства ЛПЭНП

Параметр	Значение
Плотность, г/см ³	от 0,91 до 0,93
Предел текучести при растяжении (50 мм/мин), МПа	от 10 до 19
Модуль упругости при растяжении (1 мм/мин), МПа	от 200 до 550
Относительное удлинение при растяжении (50 мм/мин), более %	50
Температура плавления, °С	от 120 до 130
Кристалличность	средняя
Растворимость, выше °С	120

1.2 Свойства этилена и методы его получения

Этилен – простейший олефин с химической формулой C_2H_4 ($H_2C=CH_2$), при нормальных условиях – бесцветный газ со слабым сладковатым запахом. Температура кипения этилена составляет минус 103,7 °С, температура плавления – минус 169,2 °С. Критическая температура – 9,2 °С, критическое давление – 49,74 атм. На воздухе горит коптящим пламенем, с воздухом образует взрывоопасную смесь [7, 8].

В настоящее время получение этилена осуществляется тремя основными способами: пиролизом углеводородного сырья, высокотемпературным дегидрированием этана и парциальным окислением этана, однако, широкое распространение получил только первый.

Получение этилена в процессе пиролиза

Основным промышленным способом получения этилена является пиролиз углеводородного сырья, преимущественно углеводородных газов и жидких нефтяных дистиллятов (бензина и газойля). Процесс пиролиза проводят в трубчатых печах при температурах 800 °С – 900 °С и давлении 0,3 МПа.

В процессе пиролиза происходит глубокое разложение исходного сырья. При этом протекают как первичные реакции распада с образованием легких ненасыщенных углеводородов, так и вторичные: реакции изомеризации, циклизации, конденсации продуктов первичного распада и так далее. Разнообразие протекающих реакций приводит к тому, что образуется целый спектр продуктов – от газообразных до твердых.

С точки зрения получения этилена, лучшим сырьем для процесса пиролиза являются низшие парафиновые углеводороды и их смеси: этан, пропан, бутан; при использовании их в качестве сырья выход этилена может составить до 50 %. При использовании в качестве сырья прямогонного бензина выход этилена составит до 30 %, а при пиролизе газойля максимальный выход этилена будет около 25 %.

					ВКР.161857.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		14

Полученный в процессе пиролиза газ требует очистки и разделения. Легкая и тяжелая смолы отделяются на стадии первичного фракционирования, газ пиролиза направляют на стадию компримирования для выделения фракций C₅ и выше, где также происходит очистка от сероводорода и диоксида углерода. Затем газ проходит стадию осушки и поступает на разделение.

Разделение газа пиролиза проводится при повышенных давлениях и низких температурах. Сначала газ подвергают глубокому охлаждению, вследствие чего выделяются метан и водород. Этан-этиленовую фракцию очищают от ацетилена методом селективного гидрирования или абсорбции и разделяют на индивидуальные компоненты: этан и этилен чистотой 99,9 %. Этан возвращается в процесс пиролиза [1].

Высокотемпературное дегидрирование этана

Менее распространенным способом получения этилена является высокотемпературное дегидрирование этана. Реакция проводится при температуре около 900 °С и давлении 0,05 МПа с применением никелевого катализатора на оксиде хрома. В качестве сырья для процесса используется смесь этана и азота. Реакционный газ содержит около 33 % этилена, небольшую часть ароматики и ацетилена.

Парциальное окисление этана

Возможно получение этилена парциальным окислением этана воздухом. Процесс проводят в интервале температур 800 °С – 850 °С. Предварительно подогретые этан и кислород смешивают в соотношении 3:1 и подают в камеру сжигания, заполненную насадкой. Примерный состав отходящего из камеры сжигания газа таков: 33 % этилена, 26 % водорода, 14 % этана, 11,5 % монооксида углерода, 7,5 % метана, 4,2 % азота и небольшое количество пропана, диоксида углерода и кислорода; выход этилена составляет около 80 % [9].

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		15

1.3 Физико-химические основы процесса полимеризации этилена

Условия процессов полимеризации этилена для получения различных видов полиэтилена сильно отличаются по аппаратному оформлению и технологическим параметрам процесса. Это обусловлено тем, что реакции полимеризации этилена, в зависимости от условий, протекают по разным механизмам [10].

1.3.1 Механизм и кинетика полимеризации этилена

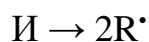
Полимеризация этилена при высоком давлении

Полимеризация этилена при высоком давлении протекает по свободно радикальному механизму [1]. Для осуществления процесса необходимо наличие инициаторов – веществ, запускающих реакцию.

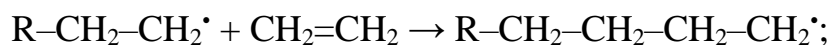
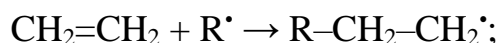
В качестве инициаторов процесса применяют кислород, перекиси и некоторые нитрильные соединения.

Радикальная полимеризация протекает в три стадии:

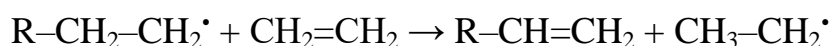
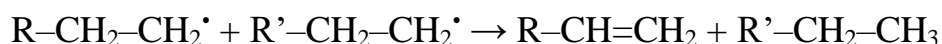
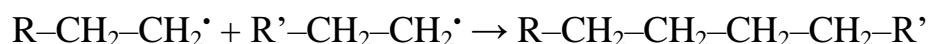
1. Инициирование реакции – заключается в образовании свободных радикалов за счет распада инициатора:



2. Рост цепи – происходит за счет присоединения мономеров к свободному радикалу с сохранением свободной валентности у концевого атома углерода, то есть с сохранением свойств свободного радикала:

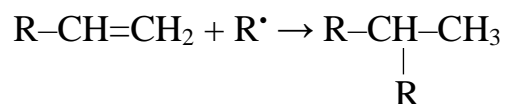


3. Обрыв цепи – заключается в рекомбинации двух радикалов, диспропорционировании или передаче цепи на мономер:

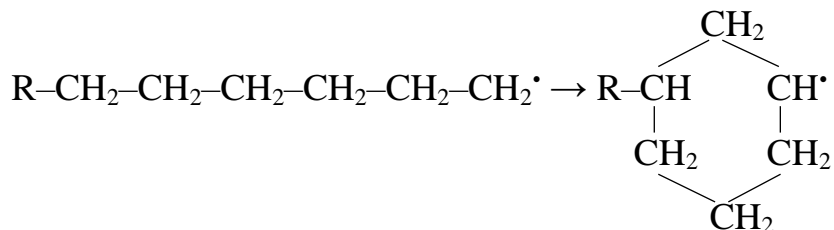


Макромолекулы могут иметь как линейное, так и разветвленное строение, что обусловлено диспропорционированием радикалов:

					ВКР.161857.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		16



За счет внутримолекулярной передачи цепи могут образовываться короткоцепные ответвления в виде шестичленного кольца:



Кинетика полимеризации этилена при высоком давлении

Скорость инициирования – образования первичных радикалов – будет равна:

$$W_{\text{и}} = 2k_{\text{и}}[\text{R}^\bullet] \quad (1)$$

где $k_{\text{и}}$ – константа скорости реакции инициирования, характерная для данного инициатора;

$[\text{R}^\bullet]$ – концентрация активных радикалов.

Скорость образования частицы $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2^\bullet$ будет равна:

$$W_{\text{M}} = k'_{\text{p}}[\text{R}^\bullet][\text{M}] \quad (2)$$

где k'_{p} – константа скорости этой реакции;

$[\text{M}]$ – концентрация мономера.

При этом полученный радикал в свою очередь может присоединять очередную молекулу мономера. Скорость этой стадии:

$$W_{\text{M}_1} = k''_{\text{p}}[\text{R}_1^\bullet][\text{M}] \quad (3)$$

где $[R_1^\bullet]$ -концентрация частицы $R-CH_2-CH_2^\bullet$.

Суммарная скорость полимеризации будет записываться так:

$$W = \sum_{i=1} k_p [R_i^\bullet] [M] \quad (4)$$

Для описания кинетики стадии обрыва принимают, что обрыв цепи происходит только по механизму рекомбинации радикалов. Тогда скорость стадии обрыва будет описываться уравнением:

$$W_{об} = k_{об} [R_i^\bullet]^2 \quad (5)$$

С применением принципа стационарности и выражением концентрации радикалов R_i^\bullet получается:

$$W_n = W_{об} \quad (6)$$

$$W_n = k_{об} [R_i^\bullet]^2 \quad (7)$$

$$[R_i^\bullet] = \sqrt{\frac{W_n}{k_{об}}} = \sqrt{\frac{2k_n[I]}{k_{об}}} \quad (8)$$

С учетом полученного выражения скорость полимеризации будет равна:

$$W_n = k_p [M] \sqrt{\frac{2k_n[I]}{k_{об}}} \quad (9)$$

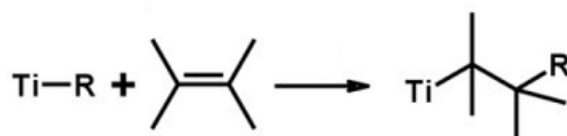
Из уравнения (9) видно, что скорость радикальной полимеризации будет пропорциональна концентрации мономера в первой степени и концентрации инициатора в степени 0,5.

Полимеризация этилена при низком давлении

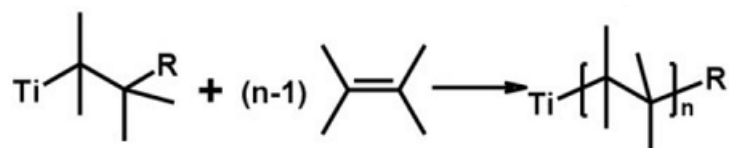
Полимеризация при низком давлении осуществляется в присутствии катализатора. В качестве катализаторов применяются соединения переходных металлов переменной валентности (Ti, Cr, Zr).

Полимеризация этилена при низком давлении протекает по анионному механизму по следующей схеме:

1. Инициирование – присоединение мономера к активному комплексу



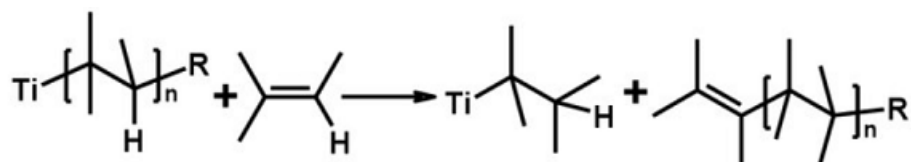
2. Рост цепи:



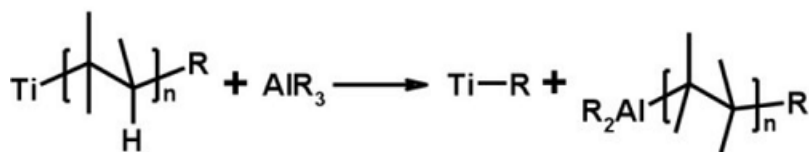
Реакция протекает по такой схеме до передачи цепи.

3. Передача цепи – происходит за счет регенерации активного центра вследствие передачи цепи на мономер или растворитель. Происходит распад полученного комплекса с образованием макромолекул полиэтилена [10].

Передача цепи на мономер:



Передача цепи на сокатализатор:



Кинетика полимеризации этилена при низком давлении

Скорость образования активных центров можно описать следующим уравнением:

$$W_{и} = k_{и}[kat][M] \quad (10)$$

где $k_{и}$ – константа скорости инициирования;

$[kat]$ – концентрация катализатора;

$[M]$ – концентрация мономера.

Скорость роста цепи будет равна:

$$W_{р} = k_{р}[M^+][M] \quad (11)$$

где $[M^+]$ – концентрация растущего макроиона.

Скорость обрыва цепи:

$$W_{о} = k_{о}[M^+] \quad (12)$$

Исходя из принципа стационарности и путем выражения концентрации макроиона получим следующее выражение:

$$[M^+] = \frac{k_{и}[kat][M]}{k_{о}} \quad (13)$$

Тогда уравнение скорости роста цепи будет иметь вид:

$$W_{р} = k_{р} \frac{k_{и}[kat][M]^2}{k_{о}} \quad (14)$$

Следовательно, скорость каталитической полимеризации этилена будет пропорциональна концентрации мономера во второй степени и концентрации катализатора в первой [11].

1.3.2 Влияние технологических параметров на процесс полимеризации

Полимеризация при высоком давлении

На процесс полимеризации этилена при высоком давлении влияют такие факторы как: давление, температура и фазовый состав.

Увеличение давления приводит к увеличению скорости процесса, что согласуется с принципом Ле Шателье, и повышению молекулярной массы макромолекул. Также повышение давления способствует образованию полиэтилен большей плотности, уменьшению разветвленности цепи и количества непредельных групп.

Повышение температуры приводит к увеличению скорости распада инициатора, следовательно, и скорости реакции. Однако следует учитывать, что процесс сильно экзотермичен и неконтролируемое повышение температуры может спровоцировать разложение этилена на углерод и водород. При этом с повышением температуры молекулярная масса и плотность полимера снизятся.

Этилен и полиэтилен в процессе полимеризации в зависимости от давления, температуры и количества полимера могут составлять как одну фазу, так и две фазы. Условия, при которых происходит расслоение, играют весьма важную роль при техническом осуществлении процесса и управления им.

При расслоении реакционной смеси, кинетика полимеризации изменяется, так как при наличии двух фаз концентрации мономера, инициатора, ингибитора и полимера в обеих фазах будут зависеть от их взаимной растворимости. Кроме того, расслоение может привести к отложению полимера на стенках реактора, что ухудшит теплопередачу через стенки реактора и может вызвать взрывоподобное разложение этилена.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		21

Фазовое состояние влияет также и на свойства полимера. В гомофазной системе преобладает процесс роста молекулярной цепи, образуются молекулы с небольшим числом коротких боковых ветвей.

В гетерофазной системе образуется большее число молекул с длинными боковыми ответвлениями; возможно также образование и частично сшитого полиэтилена большей молекулярной массы, который сильно ухудшает качество полимера. Скорость процесса полимеризации при этом значительно ниже, чем при гомофазной полимеризации этилена.

Полимеризация при низком давлении

На скорость процесса полимеризации этилена при высоком давлении значимое влияние оказывают следующие параметры: температура в реакционной зоне, концентрация мономера, состав и концентрация катализатора, и время контакта катализатора с мономером.

Концентрация катализатора влияет на выход полимера, при этом существуют определенные пределы (примерно 0,5 – 1,2 г/л), в которых повышение концентрации катализатора повышает выход полиэтилена, а при выходе за пределы происходит его снижение, если концентрация катализатора опустится ниже «пороговой», то процесс полимеризации полностью прекратится; значение «пороговой» концентрации зависит от наличия в полимеризационной среде примесей и мольного отношения компонентов катализаторной системы.

С увеличением концентрации мономера в растворителе или при повышении давления (для газофазного процесса) скорость процесса линейно возрастает, и, с достижением определенного значения, ее рост замедляется.

Повышение температуры также ускоряет процесс полимеризации, однако, при температурах, близких к температурам кипения растворителя, из-за резкого ухудшения растворимости этилена скорость полимеризации снижается. Повышение давления способствует появлению возможности дальнейшего увеличения температуры процесса.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		22

Увеличение времени контакта мономера с катализатором способствует повышению выхода полиэтилена на единицу массы катализатора, но при этом средняя скорость процесса падает.

Регулировать плотность полиэтилена можно путем сополимеризации этилена с сомономерами. При этом, повышение содержания сомономера в реакционной смеси линейно снижает плотность полимера [12].

1.4 Способы получения полиэтиленов

Получение полиэтилена высокого давления (низкой плотности)

Промышленное получение полиэтилена высокого давления проводится в реакторах двух типов: змеевиковом и автоклавном с мешалкой. Процесс полимеризации сильно экзотермичен, в связи с чем конверсию этилена искусственно ограничивают в пределах 10 % – 20 %, что приводит к большим объемам рециркулирующего этилена, также организуется отвод тепла при помощи рубашки с циркулирующей горячей водой и подачи части охлажденного сырья в полимеризационную зону реактора.

В последнее время проблема отвода тепла была частично решена благодаря ступенчатому вводу этилена и увеличению диаметра труб в змеевиковых реакторах, что позволило увеличить степень конверсии этилена до 25 % [1].

Полимеризация может проводиться в массе полимера и с растворителем или в суспензии.

Более широкое распространение получила полимеризация в массе.

Схема получения полиэтилена при высоком давлении представлена на рисунке 2.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		23

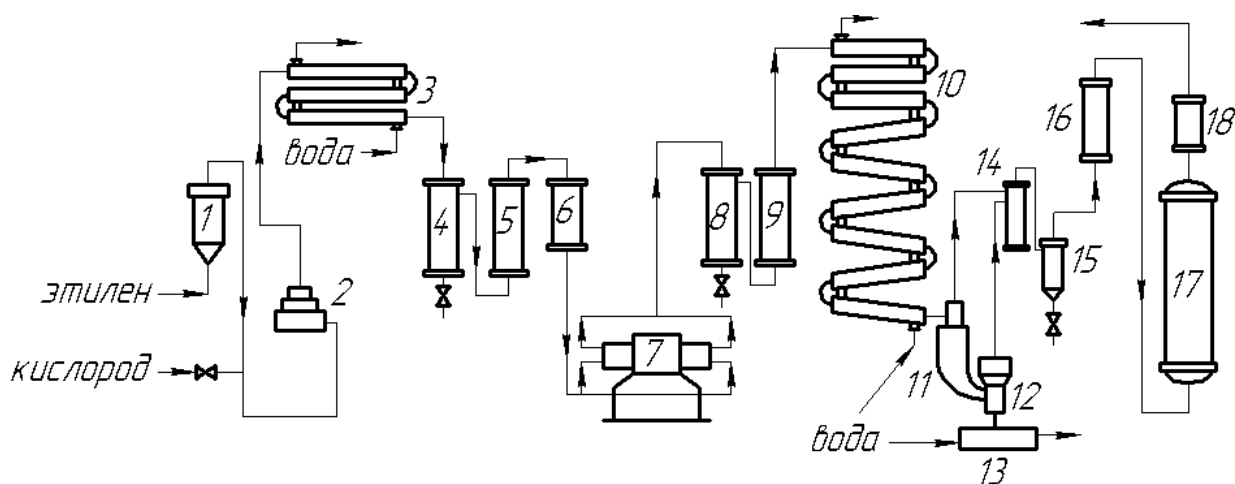


Рисунок 2 – Схема получения полиэтилена при высоком давлении:
 1, 6, 9, 16, 18 – фильтры; 2 – компрессор на 35 МПа; 3 – водяной холодильник; 4, 8 – смазкоотделители; 5 – буферная емкость; 7 – компрессор на 150 МПа; 10 – реактор; 11 – газоотделитель; 12 – шнековый приемник; 13 – ванна для полиэтилена; 14 – фильтр-ловушка; 15 – циклон; 17 – скруббер.

Описание схемы:

Этилен, поступающий на полимеризацию, представляет собой смесь свежего и рециркулирующего газа. Для очистки от механических примесей его пропускают через фильтр 1, содержащий тканевый фильтрующий слой, уложенный на решетку. В этилен из баллона вводят инициатор (кислород), количество которого определяется исходя из условий реакции. Концентрация кислорода должна строго контролироваться, так как при ее превышении этилен разлагается на углерод, водород и метан со взрывом.

После очистки от примесей и смешивания с кислородом этилен подается на сжатие до 30 – 35 МПа в компрессор 2, далее охлаждается в холодильнике 3, проходит смазкоотделитель 4 и попадает в буферную емкость 5. Из буферной емкости смесь этилена и кислорода проходит через фильтр 6 и подается на вторую ступень сжатия до 150 МПа в компрессоры 7, которые могут быть одно- или многоступенчатыми. Во избежание преждевременной

полимеризации из-за повышения температуры компрессоры 7 оборудованы водяными холодильниками.

Перед подачей в реактор полимеризации смесь этилена с кислородом проходит смазкоотделитель 8 и фильтр 9, затем попадает в реактор 10, оснащенный рубашками с циркулирующей водой, где происходит процесс полимеризации этилена. Условия процесса: 185 °С – 200 °С, 150 МПа, температура охлаждающей воды примерно 125 °С. За один цикл полимеризуется около 15 % этилена.

Полимер вместе с непрореагировавшим этиленом через редуцирующий вентиль перепускается в газоотделитель 11, а затем в шнековый приемник 12, где давление снижается до 0,5 МПа. Из шнекового приемника полиэтилен выдавливается в виде жгута и поступает на охлаждение и грануляцию в ванну 13. Непрореагировавший этилен из газоотделителя и шнекового приемника отводится через ловушку 14, циклон 15 и фильтр 16 на очистку в скруббер 17.

В настоящее время получила распространения схема рециркуляции этилена под давлением 35 МПа. Непрореагировавший газ из отделителя под давлением 30 – 35 МПа, пройдя очистку, смешивается со свежим этиленом и поступает в компрессор высокого давления.

Полимеризация этилена под высоким давлением с растворителем или в суспензии получила меньшее распространение. Реакция проводится в трубчатом реакторе при 200 °С и 100 МПа в присутствии бензола и около 0,002 % кислорода. Степень конверсии около 17 % [10].

Получение полиэтилена низкого давления (высокой плотности)

Полиэтилен низкого давления получают полимеризацией этилена в присутствии катализатора, в качестве которого может выступать катализатор Циглера-Натта, оксиднохромовый катализатор, или металлоценовый катализатор.

Технологический процесс получения полиэтилена при низком давлении может быть организован как периодически, так и непрерывно. Существует

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		25

несколько технологических схем производства, отличающихся конструкциями и способами отмывки полиэтилена от катализатора. Схема получения полиэтилена низкого давления по технологии компании «Филлипс» представлена на рисунке 3.

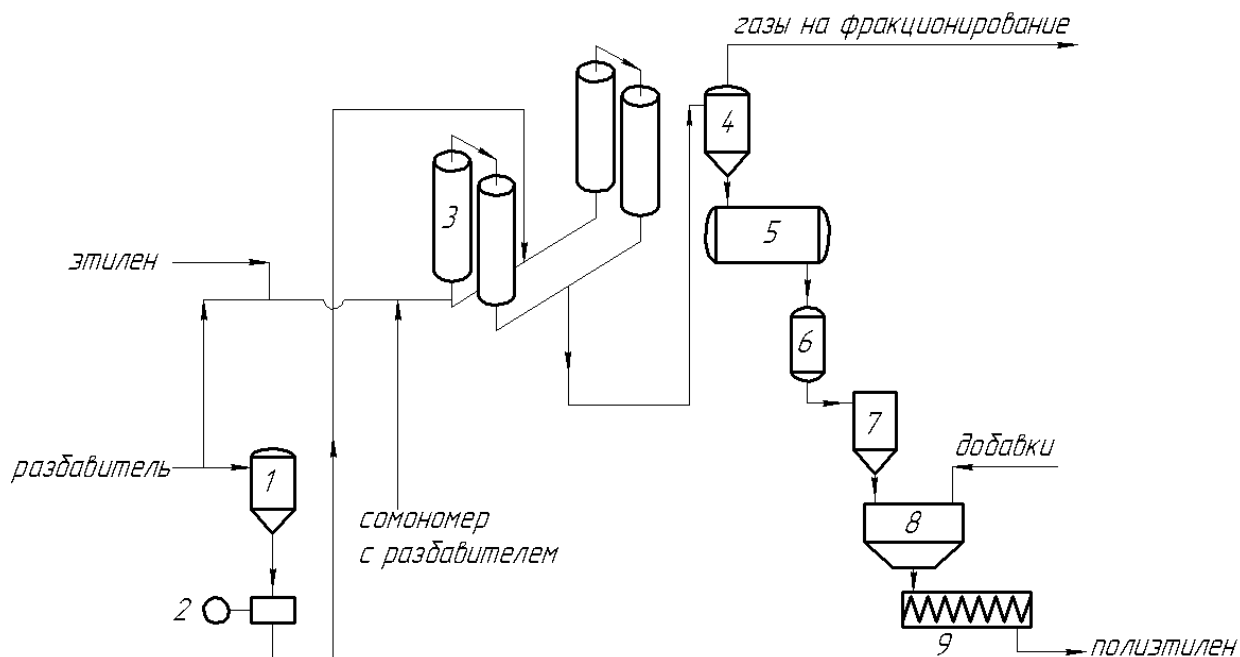


Рисунок 3 – Схема получения полиэтилена низкого давления:

- 1 – емкость для разбавления катализатора; 2 – насос для дозирования катализатора; 3 – петлевой реактор; 4 – испаритель-дегазатор; 5 – сушилка; 6 – аппарат для продувки; 7 – питающий резервуар для экструдера; 8 – смеситель; 9 – экструдер.

Описание схемы

Суспензия катализатора в углеводородном растворителе из емкости для разбавления 1 насосом 2 подается в петлевой реактор 3, куда также подается этилен и сомономер, смешанные с разбавителем. Время пребывания реакционной смеси в реакторе составляет до 4 ч и может регулироваться подачей разбавителя. Давление в реакторе 2 – 3 МПа, температура – 65 °С – 110 °С, расход катализатора 0,5 – 1 кг на 1 т полиэтилена.

Раствор полимера подвергается дегазации в испарителе-дегазаторе 4 при нормальном давлении, далее дегазированный раствор полиэтилена направляется в сушилку 5, продувается азотом в аппарате 6 и поступает на смешение с добавками и грануляцию в аппараты 7, 8 и 9 [12].

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		27

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Подготовка сырья

Современные заводы производят этилен с очень высокой чистотой, поэтому подготовка свежего этилена перед подачей на установки полимеризации обычно не требуется, однако, для проведения полимеризации может потребоваться дополнительная очистка мономера и сомономера.

Подготовка этилена, сомономеров и разбавителей сводится к удалению из них нежелательных компонентов, таких как кислород, ацетилен, сернистые соединения, монооксид и диоксид углерода, арсинов и фосфинов [13].

Кислород может привести к взрывному разложению катализатора в процессе производства ПЭВП, если применяются катализаторы Циглера, в других случаях способен снижать активность катализаторов.

Ацетилен является каталитическим ядом, а в присутствии примеси кислорода взрывоопасен.

Сернистые соединения являются ингибиторами процесса полимеризации, а также отравляют катализаторы очистки сырья, если таковые применяются.

Монооксид углерода является ингибитором полимеризации, при определенных условиях способен образовывать с металлами, входящими в состав катализаторов, лабильные взрывоопасные карбонилы.

Диоксид углерода сам по себе является неопасной примесью, однако в процессе полимеризации этилена способен диспропорционировать с образованием кислорода и монооксида углерода [14].

Арсин и фосфин являются очень сильными ядами для катализаторов даже в объемах порядка 1 ppm.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>	<i>Подготовка сырья и катализаторных систем в процессе производства полиэтилена высокой плотности</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Разраб.</i>		<i>Боравиков А.А.</i>	<i>АА</i>	<i>20.06</i>		<i>У</i>	<i>28</i>	<i>76</i>
<i>Провер.</i>		<i>Гужель Ю.А.</i>	<i>Гужель</i>					
<i>Н. Контр.</i>		<i>Родина Т.А.</i>	<i>Т.А. Родина</i>					
<i>Утверд.</i>						<i>АМГУ ИФФ зр. 618-од</i>		

Очистка этилена и сомономеров проводится в специальных узлах подготовки сырья, которые обычно состоят из системы адсорберов. В качестве сорбентов обычно применяются синтетические цеолиты и адсорбенты на основе активного оксида алюминия. Сорбенты могут быть промотированы различными соединениями для специфичной очистки сырья, а именно, они могут содержать: палладий – для очистки от ацетилена методом селективного гидрирования, окись меди – для очистки от монооксида углерода, медь – для удаления кислорода [15].

2.2 Подготовка катализаторов

При производстве полиэтиленов под низким давлением может применяться четыре вида катализаторов: Циглера-Натта, оксиднохромовые, металлоценовые и постметаллоценовые (изучаются, в промышленном производстве пока не используются).

Приготовление катализаторов является одной из важнейших стадий процесса, именно от катализатора зависит то, какие свойства будет иметь готовый полиэтилен.

2.2.1 Катализаторы Циглера-Натта

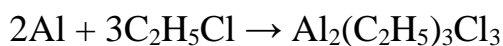
Катализаторы Циглера-Натта представляют собой комплексы, образующиеся при взаимодействии переходных металлов ($TiCl_4$, $TiCl_3$, $VOCl_3$) с алкилами и галогеноалкилами металлов II и III групп (AlR_3 , AlR_2Cl , $MgRCl$, ZnR_2) периодической системы химических элементов. Наиболее распространенным катализаторным комплексом Циглера-Натта является комплекс из триэтилалюминия и тетрахлорида титана.

Образование активного каталитического комплекса на примере триэтилалюминия и тетрахлорида титана протекает по следующей реакции:

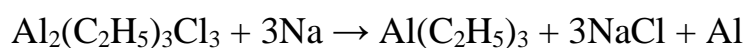


Активным комплексом является $Al(C_2H_5)_2Cl + TiCl_3$.

Получают триэтилалюминий в две стадии:



					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
						29
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		



От состава и концентрации катализаторного комплекса зависят как параметры процесса, так и свойства продукта.

Изменение мольного отношения компонентов катализатора оказывает влияние на свойства полиэтилена – так, при повышении мольного отношения алюминийорганического соединения (АОС) к четыреххлористому титану увеличивается средняя молекулярная масса полиэтилена, а также снижается количество кратных связей в макромолекуле. Данная зависимость отражена в таблице 4.

Таблица 4 – Влияние мольного отношения компонентов катализатора на молекулярную массу и количество кратных связей полиэтилена

Мольное отношение АОС и тетраоксида титана	Количество кратных связей на 1000 атомов углерода	Средняя молекулярная масса, а.е.м
1	0,8	50000
2	0,5	250000
3	0,2	1100000

На процесс полимеризации влияет и строение алкилалюминиевого компонента катализатора – от него зависит молекулярная масса полимера и степень восстановления титана. Данные по этой зависимости приведены в таблице 5 [13].

Таблица 5 – Зависимость молекулярной массы полимера и степени восстановления четыреххлористого титана от состава алкилалюминиевого компонента

Соединение	Степень восстановления титана, %	Молекулярная масса полиэтилена
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	83 – 85	350000 – 430000
$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	76 – 78	250000 – 300000
$\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$	58 – 60	130000 – 135000
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$	96 – 98	440000 – 500000
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	48 – 50	140000 – 180000

Катализаторы Циглера-Натта поставляются производителем в готовом виде в атмосфере инертного вещества, например – гексана. На установку в реактор полимеризации подаются при помощи разбавителя либо другой

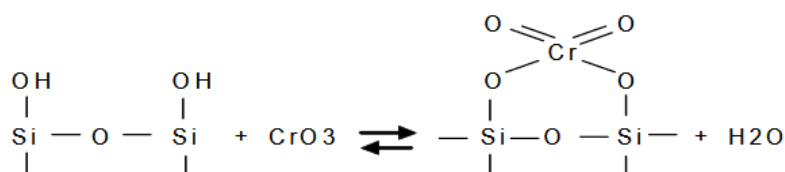
инертной среды, при этом при помощи регулирования количества подаваемого катализатора и добавления к нему, например, триэтилалюминия, может регулироваться концентрация и мольное отношение компонентов катализатора в полимеризационной среде.

2.2.2 Катализаторы на основе хрома (катализатор Phillips)

Катализаторы на основе хрома – это каталитические системы общего состава $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$. Получают эти катализаторы в три стадии: сушка носителя (силикагеля), нанесение на носитель соединений хрома – хромоцена, солей хрома или хромового ангидрида, и термическая активация катализатора. На производстве полиэтилена обычно осуществляют только последнюю стадию, так как туда он попадает в виде готового полупродукта, требующего лишь активации [16].

Активация осуществляется в токе сухого воздуха при $400\text{ }^\circ\text{C} - 900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 – 30 ч. После термической активации на поверхности нанесенных окиснохромовых катализаторов содержатся окислы хрома, как шестивалентного, так и пяти- и трехвалентного, тогда как в создании активных центров участвует только Cr(VI) .

Активация катализатора возможна только на носителе – без носителя хром при температурах выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ переходит в Cr_2O_3 , но на носителе стабилизируется в шестивалентном состоянии в виде хроматов и бихроматов:



Отвод влаги в процессе активации сдвигает равновесие вправо.

Содержание шестивалентного хрома в катализаторе зависит от температуры активации – с повышением температуры от $400\text{ }^\circ\text{C}$ до $800\text{ }^\circ\text{C}$ количество Cr(VI) снижается с 75 % до 8,8 %. Также доля шестивалентного хрома зависит от общего содержания хрома в катализаторе – чем оно выше, тем меньше доля Cr(VI) .

Активность катализатора зависит от состава и структуры носителя, количества нанесенного хрома, условий активации катализатора, а также температуры дегидратации носителя и условиями взаимодействия триоксида хрома с носителем. Так как процесс полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе протекает на поверхности катализатора, то очень важное значение приобретает выбор носителя, т.е. общий объем пор, удельная поверхность [17].

Окиснохромовый катализатор очень легко адсорбирует воду и довольно трудно ее отдает; 1 г активированного при 500 °С катализатора может содержать до 0,8 ммоль воды, при содержании же около 4 ммоль воды катализатор полностью дезактивируется.

Хромовые катализаторы более чувствительны к наличию примесей в полимеризационной среде по сравнению с катализаторами Циглера из-за малой концентрации активных центров и отсутствия алкилалюминиевых соединений, принимающих на себя отравление примесями. Ядами для хромовых катализаторов являются все соединения, содержащие гетероатомы (кислород, азот, сера, фосфор), а также ацетиленовые и ароматические углеводороды. Каталитические яды связываются с активными центрами и снижают или даже полностью прекращают активность катализатора.

2.2.3 Подготовка металлоценовых катализаторов

Металлоценовые катализаторы – это каталитические системы на основе металлоценов. Металлоцены представляют собой соединения переходных металлов с циклопентадиеном. Примеры структур металлоценов представлены на рисунке 4.

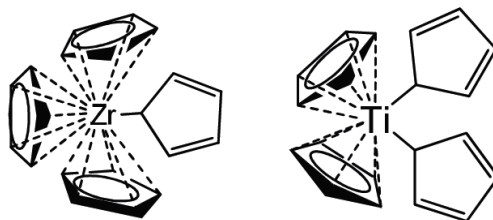


Рисунок 4 – Молекулярные структуры циркоцена и титаноцена

									Лист
									32
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					

ВКР.161857.180301.ПЗ

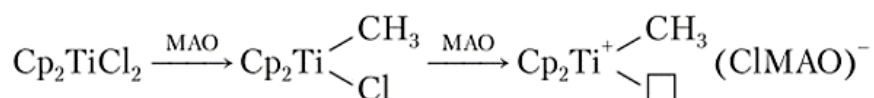
Практическое применение металлоценов в процессах производства полиэтилена имеет несколько преимуществ перед катализаторами Циглера-Натта и катализаторами на основе хрома:

- возможность использовать в качестве сомономеров большое количество соединений: α -олефины, диены, циклические и ароматические углеводороды;
- узкое молекулярно-массовое распределение у получаемого полимера;
- стереоселективность каталитических систем и возможность получать соединения различной микроструктуры;
- полимеризацию можно проводить в растворе, суспензии и газовой фазе [18].

Приготовление металлоценовых катализаторов включает в себя следующие стадии:

- 1) контактирование носителя (силикагель) с метилалюмоксаном в растворителе при температуре от 10 °С до 30 °С;
- 2) суспендирование или растворение металлоцена и метилалюмоксана во втором растворителе при температуре от 0 °С до 100 °С;
- 3) нанесение раствора для пропитки, содержащего металлоцен и метилалюмоксан, на носитель с алюмоксаном;
- 4) удаление растворителя с катализатора на носителе;
- 5) активация катализатора;
- 6) предполимеризация катализатора с этиленом с целью получения предварительно полимеризованной каталитической системы на носителе.

Активация катализатора на примере титаноцена протекает по следующей схеме [19]:



Механизм полимеризации этилена на металлоценовых катализаторах аналогичен механизму полимеризации на катализаторах Циглера-Натта,

поэтому для металлоценовых катализаторов влияние концентрации и мольного отношения компонентов системы схоже – повышение концентрации катализатора в определенных пределах вызывает повышение выхода полиэтилена, а за этими пределами – понижение; увеличение отношения MAO к металлоцену при этом увеличивает производительность катализатора [20].

2.3 Производство полиэтилена на ООО «ЗапСибНефтехим»

Установка производства ПЭВП введена в эксплуатацию в 2019 г.

Мощность производства по гранулированному полиэтилену высокой плотности составляет 700 тыс. тонн. Годовая мощность обеспечивается с учетом расчетного цикла времени в 8000 часов в год. Установка включает в себя две параллельных технологических линии мощностью в 350 тыс. тонн в год.

Полиэтилен высокой плотности производится методом жидкофазной полимеризации по технологии Innovene S компании INEOS.

2.3.1 Характеристика выпускаемых марок ПЭВП

Ассортимент марок ПЭВП, выпускаемого на установке производства ПЭВП предприятия «ЗапСибНефтехим» представлен большим числом позиций. Полиэтилен разных марок обладает различными характеристиками – краткая характеристика некоторых марок полиэтилена представлена в таблице 6.

Таблица 6 – Марки ПЭВП

Марка	ПТР, г/10 мин	Плотность, г/см ³	Характеристика/применение
1	2	3	4
PE HD10500	10	0,950	Сополимер этилена с гексеном-1 с широким молекулярно-массовым распределением. Продукт характеризуется сбалансированными физико-механическими свойствами в сочетании с хорошей перерабатываемостью. Пленки, произведенные из полимера, имеют высокие прочностные показатели.
PE HD14380	14	0,938	Сополимер этилена с гексеном-1 с широким молекулярно-массовым распределением. Продукт характеризуется сбалансированным сочетанием физико-механических свойств, оптических характеристик и хорошей перерабатываемости. Пленки из данного полимера, обладают высокими показателями жесткости, прочности и сопротивления разрыву.

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
PE HD15490	15	0,949	Сополимер этилена с гексеном-1 с широким молекулярно-массовым распределением. Продукт характеризуется сбалансированными физико-механическими свойствами в сочетании с хорошей перерабатываемостью. Пленки, произведенные из полимера, имеют высокие прочностные показатели.
PE HD80520	8	0,952	Бимодальный полиэтилен высокой плотности с широким молекулярно-массовым распределением. Продукт характеризуется улучшенным балансом механических свойств в сочетании с хорошей перерабатываемостью. Пленки из данного полимера, имеют улучшенные органолептические свойства и высокие прочностные показатели.
PE HD40552	4	0,955	Сополимер этилена с гексеном-1 высокой плотности с узким молекулярно-массовым распределением. Благодаря специальному составу рецептуры стабилизации, продукт характеризуется выгодным сочетанием хорошей перерабатываемости и отличных физико-механических свойств. Изделия, произведённые из полимера, имеют высокую ударную прочность, отличную стойкость к растрескиванию и устойчивость к действию УФ-излучения.
PE HD48572	4,8	0,957	Сополимер этилена с гексеном-1 высокой плотности с узким молекулярно-массовым распределением. Благодаря специальному составу рецептуры стабилизации, продукт характеризуется выгодным сочетанием хорошей перерабатываемости и отличных физико-механических свойств. Изделия, произведённые из полимера, имеют высокую ударную прочность, отличную стойкость к растрескиванию и устойчивость к действию УФ-излучения.
PE HD48572	4,8	0,957	Сополимер этилена с гексеном-1 высокой плотности с узким молекулярно-массовым распределением. Благодаря специальному составу рецептуры стабилизации, продукт характеризуется выгодным сочетанием хорошей перерабатываемости и отличных физико-механических свойств. Изделия, произведённые из полимера, имеют высокую ударную прочность, отличную стойкость к растрескиванию и устойчивость к действию УФ-излучения.
PE HD85610	8,5	0,961	Сополимер этилена с гексеном-1 высокой плотности с узким молекулярно-массовым распределением. Продукт характеризуется сбалансированным сочетанием физико-механических свойств. Изделия, произведённые из полимера, имеют высокую ударную прочность, оптимальную жесткость и улучшенный внешний вид.

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
PE HD85612	8,5	0,961	Сополимер этилена с гексенom-1 высокой плотности с узким молекулярно-массовым распределением. Благодаря специальному составу рецептуры стабилизации, продукт характеризуется улучшенным сочетанием физико-механических свойств. Изделия, произведённые из полимера, имеют высокую ударную прочность, оптимальную жесткость и устойчивость к действию УФ-излучения.
PE HD03580	0,3	0,958	Сополимер этилена с гексенom-1 высокой плотности. Продукт характеризуется сбалансированными физико-механическими свойствами в сочетании с отличной перерабатываемостью. Изделия, произведенные из полимера, имеют высокие показатели стойкости к медленному растрескиванию, жесткости и стойкости к воздействию агрессивных сред.
PE HD19550	1,9	0,955	Сополимер этилена с гексенom-1 высокой плотности. Продукт характеризуется сбалансированным сочетанием физико-механических свойств. Продукты, произведенные из полимера, обладают отличными показателями ударопрочности и жесткости, а также высокой стойкостью к медленному растрескиванию.
PE HD60502	6	0,950	Сополимер этилена с гексенom-1 высокой плотности. Благодаря специальному составу рецептуры стабилизации, продукт характеризуется улучшенным сочетанием физико-механических свойств в сочетании с хорошей перерабатываемостью. Изделия, произведённые из полимера, имеют высокую ударопрочность, отличную стойкость к медленному растрескиванию и устойчивость к действию УФ-излучения.
PE HD10530	10	0,953	Сополимер этилена с гексенom-1 высокой плотности. Продукт характеризуется сбалансированным сочетанием физико-механических свойств. Продукты, произведенные из полимера, устойчивы к агрессивным средам, обладают высокой жесткостью и стойкостью к медленному растрескиванию.
PE HD03490	0,3	0,949	Бимодальный сополимер полиэтилена с гексенom-1 высокой плотности. Продукт характеризуется сбалансированным сочетанием отличных физико-механических свойств и хорошей перерабатываемости. Оптимальный набор свойств полимера обеспечивает исключительную стойкость труб к внешнему воздействию, их надежность и долговечность
PE HD03594	0,3	0,959	Бимодальный саженаполненный сополимер полиэтилена с гексенom-1 высокой плотности. Продукт характеризуется сбалансированным сочетанием физико-механических свойств и хорошей перерабатываемостью. Трубы, произведённые из полимера, обладают высокими показателями длительной прочности и УФ-стойкости.

2.3.2 Характеристика сырья, материалов, полупродуктов и энерго-ресурсов

Характеристика сырья, материалов, полупродуктов представлена в таблице 7 [21].

Таблица 7 – Характеристика сырья, материалов, полупродуктов

Наименование сырья, материалов, полупродуктов	Показатели, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели
1	2	3
Сырье		
Этилен	Содержание основного вещества, % об., не менее	99,95
	Содержание ацетилена, ppm об., не более	1
	Содержание окиси углерода, ppm об., не более	0,1
	Содержание двуокиси углерода, ppm об., не более	0,1
	Содержание кислорода, ppm об., не более	0,1
	Содержание воды, ppm об., не более	0,1
	Общее содержание сернистых соединений, ppm об., не более	1
	Общее содержание азотистых соединений, ppm об., не более	0,1
	Содержание арсина, ppm об., не более	0,03
	Содержание фосфина, ppm об., не более	0,03
	Содержание COS, ppm об., не более	0,02
Водород	Объемная доля водорода, %, не менее	99,99
	Содержание ацетилена, ppm об., не более	5
	Общее содержание азотистых соединений, ppm масс., не более	0,1
	Содержание кислорода, ppm об., не более	0,5
	Содержание окисей углерода, ppm об., не более	0,2
	Содержание серы, ppm масс., не более	1
	Содержание воды, ppm об., не более	0,5
Бутен-1	Содержание основного вещества, % масс., не менее	99,0
	Содержание ацетиленов, ppm масс., не более	5
	Содержание окиси углерода, ppm масс., не более	1
	Содержание двуокиси углерода, ppm масс., не более	2
	Содержание аммиака, ppm масс., не более	5
	Содержание кислорода, ppm масс., не более	1
	Содержание воды, ppm масс., не более	20
	Общее содержание сернистых соединений, ppm об., не более	1
	Содержание пероксида (активный O ₂), ppm масс., не более	1
	Содержание фосфина, ppm масс., не более	0,03
	Содержание арсина, ppm масс., не более	0,03

Продолжение таблицы 7

1	2	3
Гексен-1	Содержание основного вещества, % масс., не менее	99
	Массовая доля олефинов, %, не более	1
	Содержание пероксида (активный O ₂), ppm масс., не более	1
	Содержание окиси углерода, ppm масс., не более	1
	Содержание двуокиси углерода, ppm масс., не более	1
	Содержание аммиачных соединений, ppm масс., не более	5
	Содержание кислорода, ppm масс., не более	1
	Содержание воды, ppm масс., не более	25
	Общее содержание сернистых соединений, ppm масс., не более	1
	Общее содержание хлоридов (-Cl), ppm масс., не более	1
	Содержание спиртов (-OH), ppm масс., не более	5
Изобутан	Массовая доля основного вещества, %, не менее	98,5
	Содержание ацетилена, ppm масс., не более	0,5
	Содержание окиси углерода, ppm масс., не более	100
	Содержание двуокиси углерода, ppm масс., не более	100
	Содержание водорода, ppm масс., не более	9
	Содержание аммиака, ppm масс., не более	1
	Содержание кислорода, ppm масс., не более	200
	Содержание воды, ppm масс., не более	10
	Содержание спиртов (-OH), ppm масс., не более	6
	Общее содержание хлоридов (-Cl), ppm масс., не более	1
	Общее содержание серы, ppm масс., не более	30
Катализаторы		
Хромовый катализатор С-24340	Массовая доля Cr и соединений хрома (III), %	1
	Массовая доля соединений кремния, %	90
Хромовый катализатор EP30X	Массовая доля синтетического аморфного кремния, %, более	85
	Массовая доля воды, %, менее	10
	Массовая доля соединений хрома (III), %, менее	5
Хромовый катализатор Magnapore 963	Плотность (насыпная), кг/м ³	400 – 600
	Температура плавления, °C, не менее	999
	Растворимость в воде	Частично
Хромовый катализатор PD 11074	Массовая доля синтетического аморфного диоксида кремния, % масс., более	86
	Массовая доля соединений хрома (III), % масс., менее	2,5
	Массовая доля воды, %, менее	6
Катализатор Циглера МТ 2510 в гексане	Содержание хлора, г/кг	390 ± 80
	Содержание титана, г/кг	160 ± 43
	Содержание магния, г/кг	41 ± 12
	Размер частиц катализатора, микрон	7 ± 5

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

ВКР.161857.180301.ПЗ

Продолжение таблицы 7

1	2	3
Катализатор Циглера МТ 4510 в гексане	Содержание хлора, г/кг	500 ± 100
	Содержание титана, г/кг	130 ± 41
	Содержание магния, г/кг	75 ± 25
	Размер частиц катализатора, микрон	8 ± 5
Катализатор Циглера МТ 2515 в гексане	Содержание хлора, г/кг	390 ± 80
	Содержание титана, г/кг	160 ± 43
	Содержание магния, г/кг	41 ± 12
	Размер частиц катализатора, микрон	7 ± 5
Катализатор Циглера МТ 6515 в гексане	Содержание хлора, г/кг	520 ± 100
	Содержание титана, г/кг	130 ± 41
	Содержание магния, г/кг	60 ± 20
	Размер частиц катализатора, микрон	7 ± 4
Сокатализаторы		
Триэтилалюминий (ТЭАЛ)	Содержание триэтилалюминия, % масс., более	94
	Содержание трибутилалюминия, % масс., менее	6
Триэтилборан (ТЭБ) в гексане	Массовая доля активного компонента (триэтилборана), % масс.	25
Промежуточные продукты		
Хромовый катализатор активированный (Cr VI)	Растворимость в воде	Не растворим
	Содержание оксида хрома (VI), % масс., менее	3
	Содержание диоксида титана, % масс., менее	5
	Содержание окиси алюминия, % масс., менее	5
	Содержание синтетического аморфного диоксида кремния, % масс., более	85
Вспомогательные материалы		
Адсорбент AxSorb 537	Плотность, кг/м ³ , менее	1000
	Содержание диоксида кремния, % масс.	1 – 3
Адсорбент AxSorb 913	Плотность, кг/м ³ , менее	1000
	Содержание диоксида кремния, % масс.	1 – 3
Адсорбент AxTrap 405	Содержание никеля, % масс.	30 – 40
	Содержание монооксида никеля, % масс.	30 – 40
	Содержание оксида алюминия, % масс.	20 – 30
	Содержание диоксида кремния, % масс., менее	1
	Плотность, кг/м ³	850
Адсорбент ADEC AIR	Содержание цеолитов, %, более	80
	Содержание минерального связующего вещества, %, более	15
	Содержание диоксида кремния, %, менее	3
	Содержание тридимита, %, менее	1
	Содержание кристобалита, %, менее	1
	Содержание кварцевой пыли с размером частиц менее 10 мкм, %, менее	0,1

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

ВКР.161857.180301.ПЗ

Лист

39

2.3.3 Поточная схема установки производства ПЭВП

Установку производства ПЭВП можно разделить на несколько основных блоков, таких как:

- установка активации хромового катализатора
- система подачи катализатора
- блок подготовки сырья
- блок полимеризации
- блок выделения и дегазации порошка полиэтилена
- система пневмотранспорта порошка ПЭВП

Поточная схема установки производства ПЭВП представлена на рисунке 5.

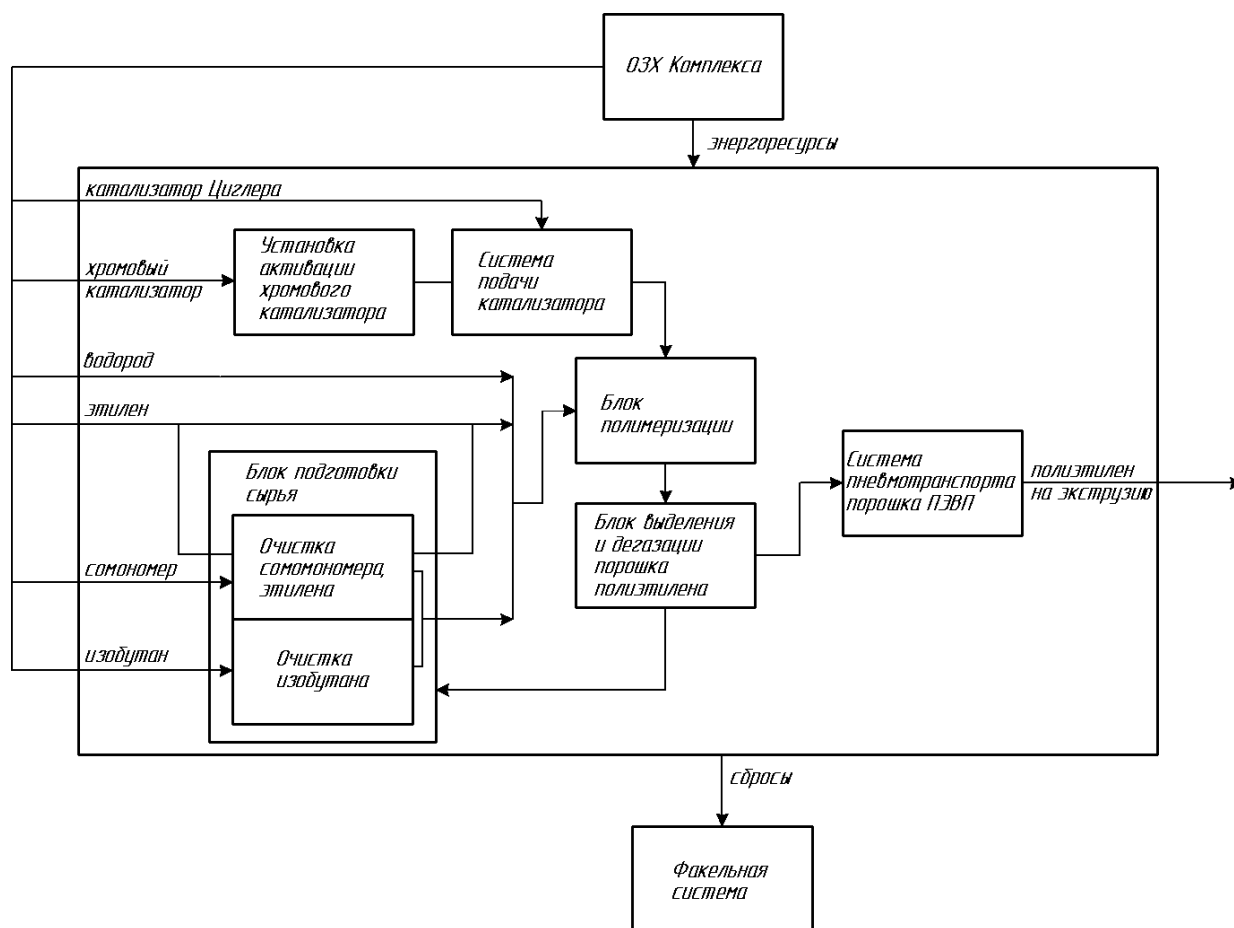


Рисунок 5 – Поточная схема установки производства ПЭВП

Подача сырья и катализаторов, вспомогательных материалов и энерго-ресурсов обеспечивается при помощи сетей общезаводского хозяйства (ОЗХ), сбор и утилизация выбросов осуществляется факельной системой предприятия.

Полимеризация осуществляется в суспензионном петлевом реакторе, в котором образование и рост частиц полимера осуществляется в среде инертного легкого углеводородсодержащего разбавителя (изобутана) при поступлении смеси мономера – этилена и сомономеров (гексена-1 или бутена-1), водорода, а также катализаторов и сокатализаторов процесса полимеризации. Полимеризация осуществляется в мономодальном и бимодальном режиме.

Дегазированный порошок ПЭВП через систему пневмотранспорта направляется для дальнейшего получения на стадии экструзии гранулированного полиэтилена черного, желтого и естественного цвета различных марок.

Все аппараты маркируются по общей закономерности – первые две цифры обозначают принадлежность аппарата к технологической линии: 40 – аппараты общие для обеих линий, 41 – аппарат принадлежит первой линии, 42 – аппарат принадлежит второй линии; буквы, расположенные после цифр – тип аппарата: С – скруббер, Е – теплообменник, V – сосуд, Р – насос, ЕН – электронагреватель, R – адсорбер (или реактор), F – фильтр, ВL – воздуходувка. Четыре последние цифры обозначают номер аппарата.

2.3.4 Технологическая схема установки активации хромового катализатора

Установка активации хромового катализатора предназначена для перевода исходного катализатора в активную форму.

Хромовый катализатор поступает на установку производства ПЭВП в неактивной форме в виде трехвалентного хрома на инертном кремниевом носителе.

В производстве ПЭВП используется несколько марок хромового катализатора. Тип катализатора и параметры активации определяются в

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		41

соответствии с целевой маркой получаемого полимера. Регулируемыми параметрами являются: масса партии катализатора, температура и интенсивность ее изменения, время контакта, расход рабочей среды.

Процесс активации осуществляется в псевдооживленном слое окислением Cr(III) в Cr(VI) кислородом воздуха при близком к атмосферному давлении, в диапазоне температур от температуры окружающей среды до 900 °С.

В состав установки активации хромового катализатора входит следующее оборудование:

- емкости осушки воздуха 40-V-2001А/В;
- электрический нагреватель сухого воздуха 40-Е-2004;
- фильтр сухого воздуха 40-F-2005;
- электроподогреватели 40-ЕН-2003А/В/С/Д;
- внутренний фильтр активатора 40-F-2001;
- внутренняя емкость активатора 40-R-2001;
- контейнер 40-V-2003;
- воздуходувка 40-BL-2001;
- нагреватель активатора 40-Н-2002.

Технологическая схема установки активации хромового катализатора изображена на рисунке 6.

Влажный воздух с давлением 0,8 МПа поступает в нижнюю часть емкостей осушки 40-V-2001А/В, заполненных влагопоглощающим агентом. Один осушитель находится в режиме адсорбции влаги, другой осушитель находится в режиме регенерации. Для регенерации увлажненного сорбента используется часть потока осушенного воздуха, нагретого в электрическом нагревателе 40-Е-2004 до 180 °С.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		42

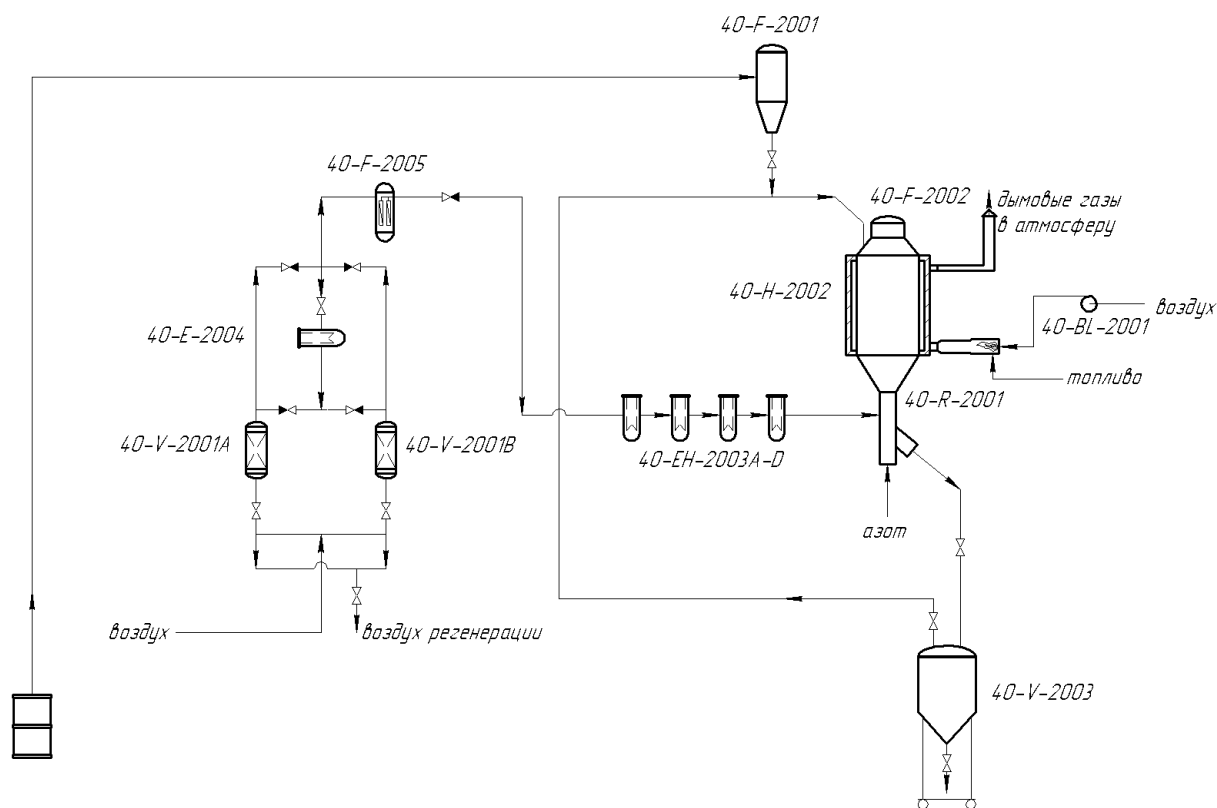


Рисунок 6 – Установка активации хромового катализатора

Осушенный воздух подогревается в электрическом нагревателе 40-Е-2004, проходит через фильтр 40-Ф-2005, где очищается от механических примесей, подогревается в электроподогревателе 40-ЕН-2003А-Д, после чего подается в емкость активатора катализатора 40-Р-2001, где производится продувка катализатора.

Неактивированный катализатор из бочки эжектируется в емкость 40-Ф-2001, откуда подается во внутреннюю емкость активатора 40-Р-2001 на основании, под которое поступает газ псевдоожижения.

Активация протекает в псевдоожиженном слое азота и воздуха при высокотемпературном режиме, который обеспечивается нагревателем активатора 40-Н-2002, представляющим собой наружную емкость активатора. Нагрев осуществляется при помощи горелки.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ВКР.161857.180301.ПЗ

Лист

43

Процесс активации может проходить при разных технологических параметрах в зависимости от типа катализатора и необходимых свойств продукта. В общем виде алгоритм активации следующий:

- 1-й этап подъема температуры до 93 °С,
- 2-й этап подъема температуры до 200 °С,
- 3-й этап подъема температуры до заданной температуры с заданной временной выдержкой.

Интенсивность подъема температуры не должна превышать 2 °С/мин.

В процессе нагрева производится поэтапная замена газа псевдоожижения с азота на воздух, при этом концентрация кислорода постепенно увеличивается с 3 % об до 21 % об. Скорость газа псевдоожижения поэтапно возрастает вместе с ростом температуры от 0,05 м/с до 0,08 м/с.

В процессе охлаждения до 320 °С интенсивность снижения температуры составляет не более 2 °С/мин., при дальнейшем охлаждении до 80 °С интенсивность снижения температуры составляет не более 4 °С/мин. Одновременно снижается скорость газа псевдоожижения до 0,06 м/с и производится замена воздуха на азот.

Выгрузка активированного хромового катализатора производится из бокового штуцера конического днища активатора в контейнер 40-V-2003 с помощью пневмоуправляемого клапана.

2.3.5 Технологическая схема подготовки сырья

Подача мономера – этилена, сомономеров – бутена-1 и гексена-1, разбавителя – изобутана, водорода на производство ПЭВП осуществляется по трубопроводам от производств и сетей ОЗХ Комплекса.

Водород

Водород не требует подготовки и сразу подается с давлением 5,5 МПа на смешение с другими компонентами.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		44

Этилен

Этилен с температурой 32 °С – 35 °С и давлением 5,1 – 5,14 МПа поступает по трубопроводу на установку производства ПЭВП и обычно подготовки не требует. В случае несоответствия качественных показателей этилена требованиям технологии по содержанию воды, а также в период пуска предусмотрена возможность дополнительной очистки этилена в адсорбере 41-R-5002. Данный адсорбер, входящий в секцию регенерации разбавителя, также используется для периодической очистки потока разбавителя (изобутана) после регенерации.

Изобутан

Технологическая схема узла подготовки изобутана приведена на рисунке 7.

Узел подготовки изобутана включает в себя следующее оборудование:

- подогреватель изобутана 40-E-5015;
- адсорберы очистки изобутана от серы 40-R-5005А/В;
- дегазатор изобутана 40-C-5005;
- подогреватель дегазатора изобутана 40-E-5012;
- конденсатор дегазатора изобутана 40-E-5013;
- холодильник дегазатора изобутана 40-E-5014;
- осушитель изобутана 41-R-5004;
- подогреватель системы регенерации 41-E-5020 (общий для секции подготовки сырья).

Изобутан перед подачей в реактор подвергается очистке от соединений серы, оксидов углерода, кислорода, воды и карбониллов.

Сжиженный изобутан подается на установку производства ПЭВП с давлением 0,8 МПа, поступает в подогреватель 40-E-5015, в котором нагревается до 20 °С. После подогревателя изобутан направляется на очистку от

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		45

соединений серы в адсорберы 40 R-5005A/B, один из которых – рабочий, второй – резервный, заполненные адсорбентом на основе цеолита.

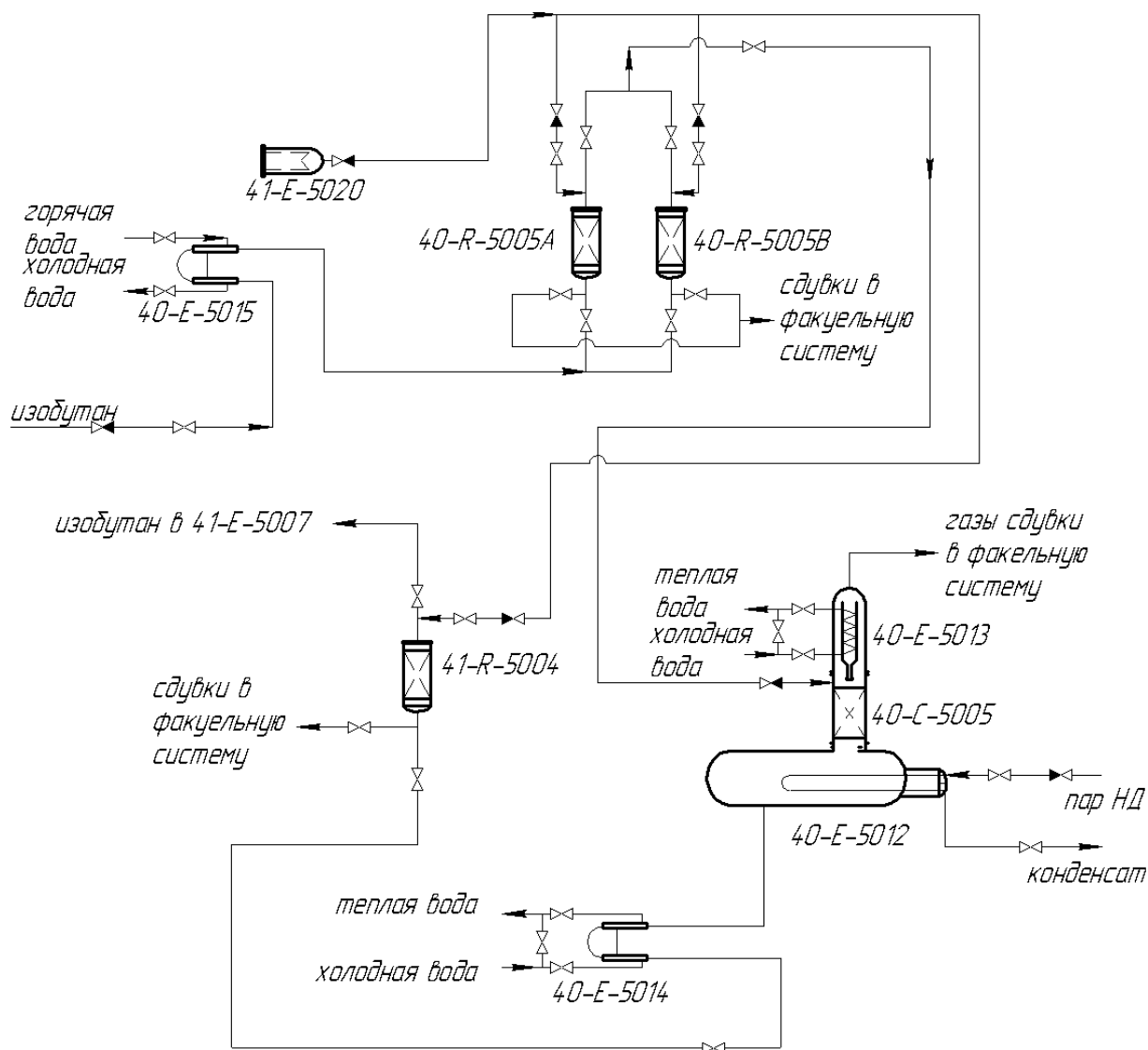


Рисунок 7 – Технологическая схема узла подготовки изобутана

После насыщения адсорбирующего слоя его необходимо заменить на новый. Периодичность замены адсорбента 1 год. Для продувки перед выгрузкой отработанного адсорбента предусмотрена подача азота регенерации от подогревателя 41-Е-5020. Сдувки, содержащие углеводороды, направляются в коллектор факельной системы.

Далее очищенный от соединений серы изобутан поступает в дегазатор изобутана 40-С-5005, который представляет собой колонный аппарат, заполненный кольцами Палля, где удаляется избыточный кислород, окись углерода, двуокись углерода. Параметры технологического процесса: давление – до 0,5 МПа, температура 42 °С – 45 °С. Подвод тепла к дегазатору осуществляется подачей пара низкого давления в подогреватель 40-Е-5012. Пары изобутана из дегазатора поступают в конденсатор 40-Е-5013, охлаждаемый оборотной водой. Несконденсированные газы из конденсатора направляются в коллектор факельной системы.

Очищенный дегазированный изобутан поступает в холодильник 40-Е-5014, где охлаждается оборотной водой, и при температуре 30 °С – 35 °С направляется в осушитель изобутана 41-Р-5004, заполненный влагопоглотителем на основе цеолита, где осуществляется удаление избыточной воды.

Осушитель периодически регенерируется для удаления воды с помощью горячего азота регенерации с давлением 0,25 МПа, нагретого в электроподогревателе 41-Е-5020. Сдувки направляются в коллектор факельной системы. Процедура регенерации проходит в несколько стадий. Они сведены в таблицу 8.

Таблица 8 – Стадии регенерации адсорбента осушки изобутана

Стадия	Продолжительность	Направление потока
Сброс давления	30 минут	нисходящий
Нагрев до 150 °С + выдержка при 150 °С	10 часов	нисходящий
Нагрев 270 °С + выдержка при 270 °С	12 часов	нисходящий
Охлаждение	20 часов	нисходящий
Заполнение и подъем давления	30 минут	восходящий
Режим ожидания	5 часов	
Всего	48 часов	

Очищенный изобутан направляется в систему выделения разбавителя низкого давления на вход теплообменника 41-Е-5007.

Сомомеры

Технологическая схема узла подготовки сомомеров представлена на рисунке 8.

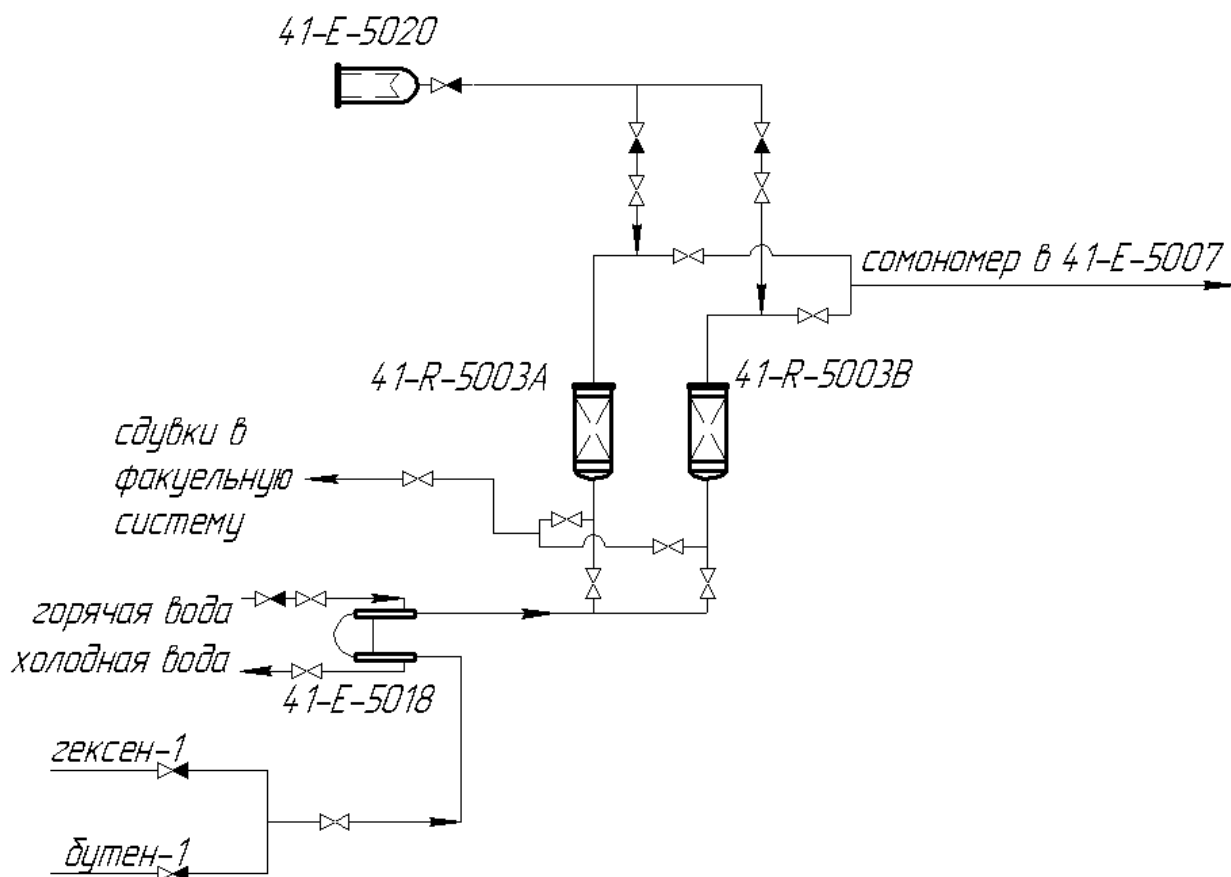


Рисунок 8 – Технологическая схема узла подготовки сомомеров

Узел подготовки сомомеров включает в себя следующее оборудование:

- подогреватель сомомера 41-E-5018;
- адсорберы осушки сомомера 41-R-5003А/В;

Бутен-1 и гексен-1, которые используются в качестве сомомеров в производстве некоторых марок с катализатором Циглера с целью регулирования плотности полимера, подлежат очистке от воды.

Сомомеры подаются при давлении 0,8 МПа по трубопроводу на производство ПЭВП. Для бутена-1 и гексена-1 используется один и тот же блок

адсорберов и нагреватель, поскольку эти два сомономера не вводятся одновременно.

Сомономер подается в подогреватель 41-Е-5018, где нагревается до 20 °С горячей водой, поступающей из контура хладагента реакторов. Очистка сомономеров осуществляется в адсорберах 41-Р-5003А/В, заполненных адсорбентом типа молекулярных сит. Далее сомономер направляется в систему разбавителя низкого давления на вход теплообменника 41-Е-5007.

В нормальном режиме – один адсорбер в работе, второй – на регенерации или в режиме ожидания. Рабочий цикл каждого адсорбера включает период адсорбции и период регенерации. Регенерация сорбента проводится 1 раз в 30-дневный цикл адсорбции.

Регенерация осуществляется азотом с давлением 0,25 МПа.

Перед началом проведения регенерации содержимое адсорбера сбрасывается в другой передавливанием азотом.

Нагрев азота для регенерации осуществляется в электроподогревателе 41-Е-5020 до максимальной температуры 270 °С.

Процедура регенерации проходит в несколько стадий. Они сведены в таблицу 9.

Таблица 9 – Стадии регенерации адсорбента осушки сомономеров

Стадия	Продолжительность	Направление потока
Сброс давления	30 минут	нисходящий
Продувка азотом	1 час	нисходящий
Нагрев до 150 °С + выдержка при 150 °С	6 часов	нисходящий
Нагрев 230 °С + выдержка при 230 °С	7 часов	нисходящий
Охлаждение	9 часов	нисходящий
Заполнение и подъем давления	30 минут	восходящий
Всего	24 часа	

Рецикл разбавителя

Технологическая схема очистки рециклового разбавителя представлена на рисунке 9.

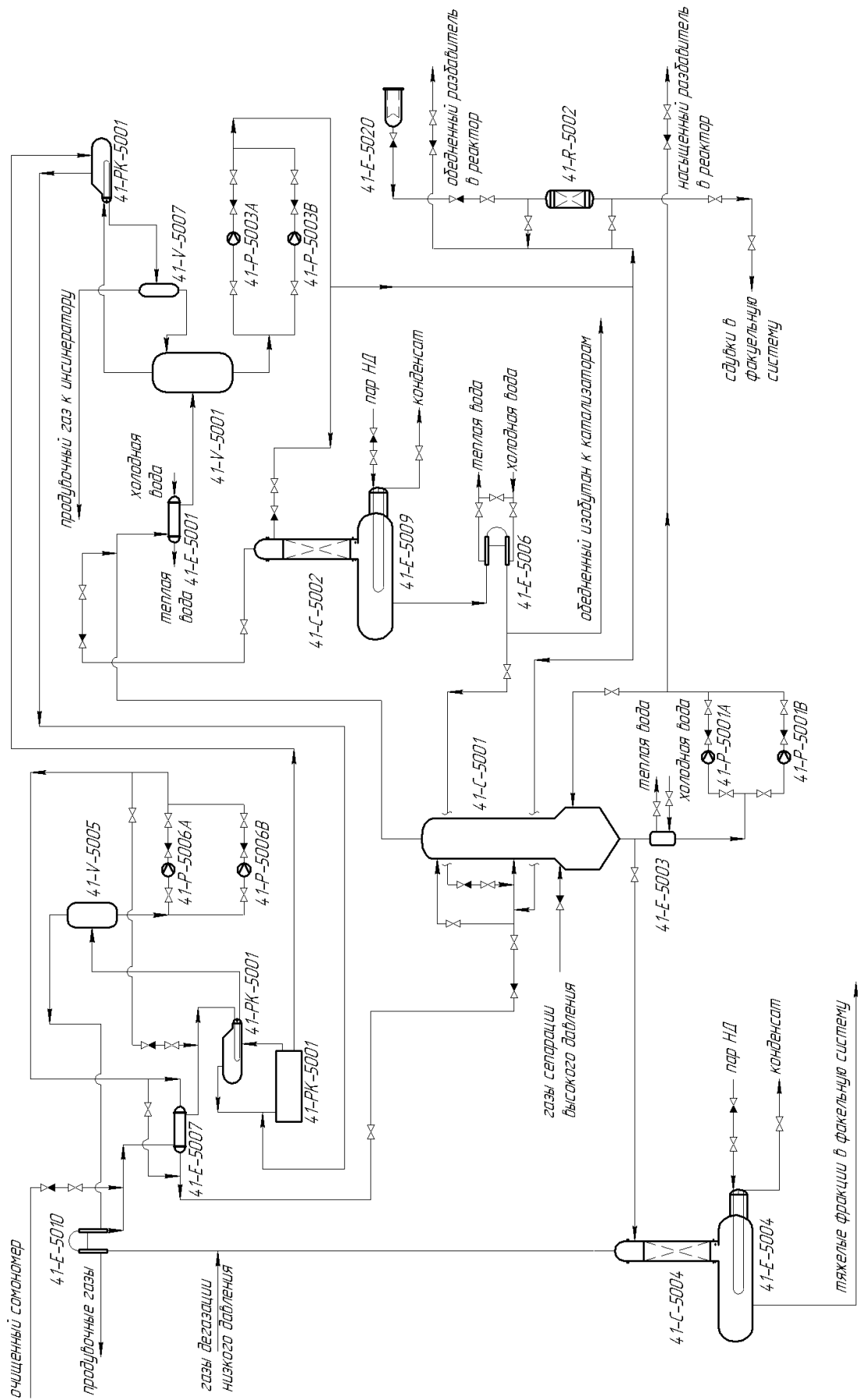


Рисунок 9 – Технологическая схема очистки рециклового разбавителя

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ВКР.161857.180301.ПЗ

В состав секции сепарации и регенерации разбавителя входит следующее основное оборудование:

- скруббер 41-С-5001;
- холодильник 41-Е-5003;
- насосы рецикла 41-Р-5001А/В;
- колонна тяжелых фракций 41-С-5004;
- ребойлер колонны тяжелых фракций 41-Е-5004;
- конденсатор 41-Е-5001;
- емкость орошения 41-V-5001;
- сепаратор легких фракций 41-V-5007;
- насосы рецикла 41-Р-5003А/В;
- конденсатор легких фракций 41-Е-5011;
- дегазатор обедненного изобутана 41-С-5002;
- ребойлер обедненного изобутана 41-Е-5009;
- холодильник 41-Е-5006.

Рецикловый изобутан, поступающий с дегазации ПЭВП, охлаждается в теплообменнике 41-Е-5010 за счет отходящих газов до температуры примерно 33 °С, смешивается с потоком свежих изобутана и сомономера, поступает в межтрубное пространство кожухотрубчатого теплообменника 41-Е-5007, где дополнительно охлаждается до 21 °С за счет конденсата из сепаратора 41-V-5005. Двухфазный поток смешивается с конденсатом из сепаратора 41-V-5005 и поступает в холодильную установку 41-РК-5001, где охлаждается до температуры минус 35 °С. Далее смесь подается в сепаратор 41-V-5005, где происходит отделение азота и других легких газов от сжиженных углеводородов. Отделенные газы нагреваются в теплообменнике 41-Е-5010 до 5 °С, и далее могут быть использованы в качестве продувочного газа или направлены в факельный коллектор.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		51

Конденсат из сепаратора 41-V-5005 насосами 41-P-5006A/B подается в трубное пространство теплообменника 41-E-5007, где нагревается до температуры 12 °С – 15 °С, и поступает в скруббер 41-C-5001. Так же в скруббер подаются газы с сепаратора высокого давления дегазации полиэтилена.

В скруббере 41-C-5001 происходит выделение из циркулирующего потока разбавителя тяжелых фракций для обеспечения более точного управления условиями процесса.

Поток разбавителя, обогащенный тяжелыми фракциями, из кубовой части скруббера 41-C-5001 разделяется на два – одна часть насосами 41-P-5001A/B направляется в реакторы полимеризации после охлаждения в холодильнике 41-E-5003, другая – в колонну обработки тяжелых фракций 41-C-5004, откуда тяжелые фракции направляются в факельную систему, а легкие возвращаются в рецикл, смешиваясь с газами дегазации полиэтилена.

Поток обедненного изобутана, выходящий из верхней части скруббера, частично конденсируется в теплообменнике 41-E-5001 оборотной водой. Частично сконденсированный поток поступает в емкость орошения 41-V-5001, откуда паровая смесь подается в холодильную установку 41-РК-5001 на дальнейшую конденсацию, где охлаждается до температуры минус 35 °С.

Далее газожидкостная смесь направляется в сепаратор 41-V-5007. Жидкие углеводороды возвращаются в емкость 41-V-5001, а несконденсировавшиеся газы направляются на установку генерации пара или в коллектор факельной системы.

Из емкости орошения 41-V-5001 сконденсированный разбавитель насосами 41-P-5003A/B направляется в реакторы полимеризации, на орошение скруббера 41-C-5001 и в дегазатор обедненного изобутана 41-C-5002. В случае несоответствия качества потока легких фракций по содержанию влаги его перед подачей в реакторы пропускают через адсорбер 41-R-5002 для осушки.

Из нижней части дегазатора 41-C-5002 выходит поток обедненного изобутана, который охлаждается в холодильнике 41-E-5006 оборотной водой, а

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		52

затем направляется в узел подготовки и подачи катализатора для промывки трубопроводов, избыток изобутана возвращается в скруббер 41-С-5001.

Легкие фракции из верхней части дегазатора 41-С-5002 направляются в теплообменник 41-Е-5001 для дальнейшей рециркуляции.

2.4 Направление модернизации

Система подготовки сырья на установке производства ПЭВП предприятия ЗапСибНефтехим успешно справляется с очисткой сырья от многих нежелательных компонентов. Показатели качества сырьевых потоков до и после очистки приведены в таблице 10 и таблице 11.

Таблица 10 – Качество изобутана по содержанию удаляемых примесей

Компонент	Значение	
	До очистки	После очистки
Окись углерода		не более 2,5 ppm масс.
- Метилэтилкетон	не более 5,0 ppm масс.	
- Ацетальдегид	не более 3,0 ppm масс.	
Монооксид углерода	не более 100 ppm масс.	не более 1 ppm масс.
Диоксид углерода	не более 100 ppm масс.	не более 5 ppm масс.
Кислород	не более 200 ppm масс.	не более 5 ppm масс.
Вода	не более 10 ppm масс.	не более 1 ppm масс.
Общая сера	не более 30 ppm масс.	не более 1 ppm масс.

Таблица 11 – Качество сомономеров по содержанию воды

Компонент	Значение	
	До очистки	После очистки
Вода в бутене-1	не более 20 ppm масс.	не более 1 ppm масс.
Вода в гексене-1	не более 25 ppm масс.	не более 1 ppm масс.

Как видно из представленных данных, очистка производится не от всех примесей – спирты, пероксиды и соединения азота не удаляются и остаются в реакционной среде, отравляя катализатор.

Содержание спиртов, пероксидов и соединений азота в сырьевых потоках отображено в таблице 12.

Таблица 12 – Содержание спиртов, пероксидов и соединений азота

Сырьевой поток	Параметр	Значение
Этилен	Общее содержание азотистых соединений, ppm масс., не более	0,1
Водород	Общее содержание азотистых соединений, ppm масс., не более	0,1
Бутен-1	Содержание аммиака, ppm масс., не более	5
	Содержание пероксида (активный O ₂), ppm масс., не более	1
Гексен-1	Содержание пероксида (активный O ₂), ppm масс., не более	1
	Содержание аммиачных соединений, ppm масс., не более	5
	Содержание спиртов (-OH), ppm масс., не более	5
Изобутан	Содержание аммиака, ppm масс., не более	1
	Содержание спиртов (-OH), ppm масс., не более	6

Все эти вещества являются сильными каталитическими ядами, так как могут выступать в качестве доноров электронов и взаимодействовать с катализаторами, уменьшая их активность и общую производительность.

На рынке существует множество решений по тонкой доочистке олефиновых углеводородов от разнообразных примесей, но наиболее перспективным и выгодным является комплексная очистка сырья на гибридных адсорбентах, способных поглощать большую часть всех полярных соединений. Наиболее успешными в данной области являются сорбенты компаний BASF – Celexsorb CDL и Axens – AxSorb 902.

По характеристикам эти сорбенты аналогичны, они могут поглощать кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, пероксиды), соединения азота и серы, воду.

Введение дополнительной ступени очистки в виде адсорбера, содержащего гибридный сорбент, на пути потока реакционной смеси в реактор полимеризации позволит удалять из сырья те компоненты, которые не удаляются существующей системой очистки, также дополнительно будут удаляться вода, оксигенаты, соединения серы и оксиды углерода.

Ожидаемые показатели качества сырьевых потоков после введения конечной ступени очистки приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Показатели качества сырья после введения дополнительной ступени очистки

Сырьевой поток	Параметр	Значение	
		До очистки	После очистки
Смесь в реактор	Содержание азотистых соединений, ppm масс., не более	2	отсутствие
	Содержание спиртов (–ОН), ppm масс., не более	6	отсутствие
	Содержание окиси углерода, ppm масс., не более		
	- Метилэтилкетон	2,5	отсутствие
	- Ацетальдегид		
	Содержание монооксида углерода, ppm масс., не более	1	0,5
	Содержание диоксида углерода, ppm масс., не более	5	1
	Содержание кислорода, ppm масс., не более	5	5
	Содержание воды, ppm масс., не более	1	0,5
	Содержание общей серы, ppm масс., не более	1	отсутствие
	Содержание пероксидов, ppm масс., не более	0,2	отсутствие

2.5 Расчет основных параметров адсорбера

В качестве основного оборудования выбран стальной адсорбер, наполненный адсорбентом Celexsorb CDL на основе синтетического цеолита. Общий вид аппарата представлен на рисунке 10.

Исходные данные для расчета приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Исходные данные для расчета

Величина	Значение
Расход потока сырья	44000 кг/ч
Насыпная плотность адсорбента	689 кг/м ³
Поверхность на единицу массы	460 м ² /г
Температура адсорбции	50 °С
Давление адсорбции	1 МПа
Время цикла адсорбции	48 ч
Общая доля удаляемых примесей	0,0000187 масс.

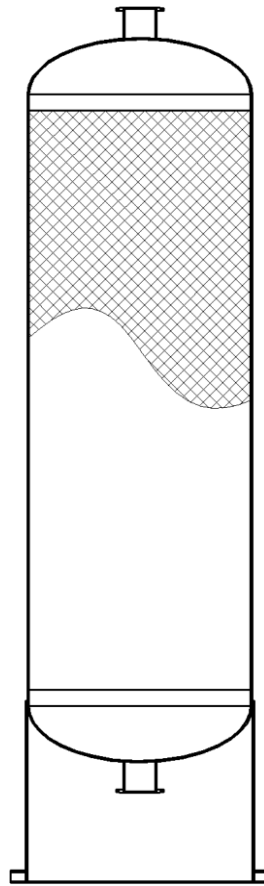


Рисунок 10 – Адсорбер доочистки

Определение количества примесей и адсорбента.

Количество адсорбируемой примеси [22]:

$$G_{\text{пр}} = G c_0 \tau \quad (15)$$

где G – расход сырья, кг/ч;

c_0 – доля примеси в очищаемом потоке;

τ – время адсорбции.

$$G_{\text{пр}} = 44000 \cdot 0,0000187 \cdot 48 = 39,49 \text{ кг} \quad (16)$$

Количество адсорбента, загружаемого в реактор:

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		56

$$G_{ад} = \frac{V_{пр}}{a_{дин}} \quad (17)$$

где $V_{пр}$ – объем примеси;

$a_{дин}$ – динамическая емкость адсорбента по адсорбируемым примесям
– принимаем равной $0,25 \text{ см}^3/\text{г} = 0,00025 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Объем примеси найдем из уравнения:

$$V_{пр} = \frac{G_{пр}}{\rho_{см}} \quad (18)$$

где $\rho_{см}$ – плотность смеси в условиях адсорбции.

Плотность смеси принимаем равной плотности разбавителя. Плотность изобутана при нормальных условиях – $2,7 \text{ кг/м}^3$.

Тогда плотность смеси при условиях адсорбции:

$$\rho_{см} = \rho_0 \frac{T_0 \cdot p_{ад}}{T_{ад} \cdot p_0} = 2,7 \frac{273 \cdot 1}{(273 + 50) \cdot 0,1} = 22,8 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \quad (19)$$

Объем примеси:

$$V_{пр} = \frac{39,49}{22,8} = 1,73 \text{ м}^3 \quad (20)$$

Тогда:

$$G'_{ад} = \frac{1,73}{0,00025} = 6922,6 \text{ кг} \quad (21)$$

Объем адсорбента в одном адсорбере:

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		57

$$V'_{ад} = \frac{G_{ад}}{\rho_{ад}} = \frac{6922,6}{689} = 10,05 \text{ м}^3 \quad (22)$$

Количество адсорбента с учетом потери активности со временем:

$$V_{ад} = V'_{ад} \cdot 1,2 = 12,06 \text{ м}^3 \quad (23)$$

$$G_{ад} = 6922,6 \cdot 1,2 = 8307,2 \text{ кг} \quad (24)$$

Конструктивные параметры адсорбера

Фиктивная скорость газового v потока обычно находится в пределах 0,1 – 0,5 м/с, принимаем ее равной 0,2 м/с или 720 м/ч.

Объемный расход очищаемого газа:

$$V_{см} = \frac{G}{\rho_{см}} = \frac{44000}{22,8} = 1928,1 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}} \quad (25)$$

Поперечная площадь сечения адсорбера:

$$F = \frac{V_{см}}{v} = \frac{1928,1}{720} = 2,68 \text{ м} \quad (26)$$

Расчетный внутренний диаметр адсорбера:

$$D_{вн} = 2 \sqrt{\frac{F}{\pi}} = 2 \sqrt{\frac{2,68}{3,14}} = 1,85 \text{ м} \quad (27)$$

За конечное значение внутреннего диаметра адсорбера принимаем ближайшее стандартное значение, равное 1,8 м.

					ВКР.161857.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		58

Высота слоя адсорбента:

$$H_{\text{ад}} = \frac{V_{\text{ад}}}{0,785 D_{\text{ВН}}^2} = \frac{10,05}{0,785 \cdot 1,8^2} = 4,74 \text{ м} \quad (28)$$

Высоту цилиндрической части адсорбера $H_{\text{ц}}$ принимаем равной 5 м.

В качестве конструкционного материала адсорбера с учетом свойств рабочей среды и температурных режимов аппарата выбираем сталь СтЗсп на основании ГОСТ 52630-2012 [23].

Характеристики стали:

Предел текучести для остаточной деформации $\sigma_{\text{в}} = 370 - 480 \text{ Н/мм}^2$

Временное сопротивление разрыву $\sigma_{\text{т}} = 245 \text{ Н/мм}^2$

Пределы эксплуатации: от минус 20 °С до 425 °С при давлениях до 5 МПа.

Допускаемое напряжение:

$$[\sigma] = \sigma^* \cdot \eta \quad (29)$$

$$\sigma^* = 0,85 \frac{\sigma_{\text{т}}}{n_{\text{т}}} \text{ или } \sigma^* = 1,2 \frac{\sigma_{\text{в}}}{n_{\text{в}}} \quad (30)$$

$$\sigma_1^* = 0,85 \cdot \frac{245}{1,5} = 138,83 \frac{\text{Н}}{\text{мм}^2} \quad (31)$$

$$\sigma_2^* = 1,2 \cdot \frac{480}{1,5} = 221,54 \frac{\text{Н}}{\text{мм}^2} \quad (32)$$

Из двух значений выбираем наименьшее. Тогда:

$$[\sigma] = 138,83 \cdot 0,9 = 125 \text{ МПа} \quad (33)$$

					ВКР.161857.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		59

Толщина стенки аппарата:

$$S = \frac{P_p \cdot D_{\text{вн}}}{2[\sigma] \cdot \varphi - p_p} + C + \Delta S \quad (34)$$

где P_p – расчетное избыточное давление, МПа;

φ – коэффициент прочности продольного сварного шва, принимаем равным 1;

C – прибавка на коррозию, принимаем равной 3 мм;

ΔS – надбавка с учетом высоты аппарата, принимаем равной 2 мм.

Расчетное избыточное давление при использовании токсичных, взрывопожароопасных сред принимается на 10 % больше (но не меньше чем на 0,2 МПа). Тогда:

$$P_p = P_{\text{ад}} + 0,2 = 1 + 0,2 = 1,2 \text{ МПа} \quad (35)$$

$$S_{\text{ц}} = \frac{1,2 \cdot 1,6}{2 \cdot 125 \cdot 1 - 1,2} + 0,003 + 0,002 = 0,014 \text{ м} \quad (36)$$

Для аппаратов с внутренним диаметром менее 4000 мм форма крышки – эллиптическая.

Толщина стенки днища:

$$S = \frac{P_p \cdot D_{\text{вн}}}{2[\sigma] \cdot \varphi - 0,5p_p} + C \quad (37)$$

$$S_{\text{дн}} = \frac{1,2 \cdot 1,6}{2 \cdot 125 \cdot 1 - 0,5 \cdot 1,2} + 0,003 = 0,012 \text{ м} \quad (38)$$

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		60

Внутренняя высота эллиптического днища:

$$H_{\text{дн}} = 0,25D_{\text{вн}} = 0,25 \cdot 1,8 = 0,45 \text{ м} \quad (39)$$

Высоту обечайки опоры $h_{\text{оп}}$ принимаем равной 1500 мм.

Высота опорных лап:

$$h_{\text{лап}} = 0,015(H_{\text{ц}} + 2H_{\text{дн}}) = 0,015(6,5 + 0,4 \cdot 2) = 0,1 \text{ м} \quad (40)$$

Расстояние между швом приварки опоры и кольцевым сварным швом h_0 принимаем равным 40 мм.

Полная высота аппарата:

$$H_{\text{апп}} = H_{\text{дн}} + S_{\text{дн}} + H_{\text{ц}} - h_0 + h_{\text{оп}} + h_{\text{лап}} \quad (41)$$

$$H_{\text{апп}} = 0,45 + 0,012 + 5 - 0,04 + 1 + 0,1 = 6,522 \text{ м} \quad (42)$$

Проверка напряжений в аппарате при проведении гидравлических испытаний

Напряжение в нижней части обечайки:

$$\sigma = \frac{P_{\Gamma} (D_{\text{вн}} + (S_{\text{ц}} - C))}{2 \cdot \varphi \cdot (S_{\text{ц}} - C)} \quad (43)$$

где P_{Γ} – гидравлическое давление при испытаниях:

$$P_{\Gamma} = P_{\text{пр}} + H \cdot 10^{-2} \quad (44)$$

где H – высота аппарата:

$$H = H_{\text{ц}} + 2(H_{\text{дн}} + S_{\text{дн}}) = 5 + 2(0,45 + 0,012) = 5,924 \text{ м} \quad (45)$$

$P_{\text{пр}}$ – проверочное давление $P_{\text{пр}}$:

$$P_{\text{пр}} = P_{\text{р}} + 0,3 = 1,2 + 0,3 = 1,5 \text{ МПа} \quad (46)$$

Тогда:

$$P_{\text{г}} = 1,5 + 5,924 \cdot 10^{-2} = 1,6 \text{ МПа} \quad (47)$$

$$\sigma = \frac{1,8(1,6 + (0,014 - 0,003))}{2 \cdot 1 \cdot (0,014 - 0,003)} = 98,8 \text{ МПа} \quad (48)$$

Полученное значение напряжения σ меньше, чем допустимые для используемой стали, следовательно, прочность обечайки при гидравлических испытаниях обеспечена.

Напряжение в днищах:

$$\sigma = \frac{P_{\text{г}}(D_{\text{вн}} + 0,5 \cdot (S - C))}{2 \cdot \varphi \cdot (S - C)} \quad (49)$$

$$\sigma = \frac{1,8(1,6 + 0,5 \cdot (0,012 - 0,003))}{2 \cdot 1 \cdot (0,012 - 0,003)} = 120,3 \text{ МПа} \quad (50)$$

Полученное значение напряжения σ меньше, чем допустимые для используемой стали, следовательно, прочность днищ при гидравлических испытаниях обеспечена.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		62

Масса аппарата

Для определения массы аппарата необходимо определить объем металла.

Объем цилиндрической части аппарат:

$$V_{\text{цил}} = \frac{\pi}{4} \cdot (D_{\text{н}}^2 - D_{\text{вн}}^2) \cdot H_{\text{ц}} \quad (51)$$

где $D_{\text{н}}^2$ – наружный диаметр аппарата:

$$V_{\text{цил}} = \frac{3,14}{4} \cdot (1,828^2 - 1,8^2) \cdot 5 = 0,399 \text{ м}^3 \quad (52)$$

Объем металла выпуклой части эллиптического днища:

$$V_{\text{дн}} = \frac{\pi}{6} \cdot (D_{\text{н}}^2 \cdot H_{\text{дн.н}} - D_{\text{вн}}^2 \cdot H_{\text{дн}}) \quad (53)$$

где $H_{\text{дн.н}}$ – наружная высота днища.

$$V_{\text{дн}} = \frac{\pi}{6} \cdot (1,628^2 \cdot 0,462 - 1,6^2 \cdot 0,45) = 0,041 \text{ м}^3 \quad (54)$$

Общий объем металла:

$$V_{\text{мет}} = V_{\text{цил}} + 2V_{\text{дн}} = 0,46 + 2 \cdot 0,03 = 0,481 \text{ м}^3 \quad (55)$$

Плотность металла $\rho_{\text{мет}}$ равна 7500 кг/м^3 . Тогда масса аппарата без адсорбента:

$$Q_{\text{пуст}} = V_{\text{мет}} \cdot \rho_{\text{мет}} = 0,481 \cdot 7500 = 3607,5 \text{ кг} \quad (56)$$

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		63

Масса заполненного адсорбентом аппарата:

$$Q = Q_{\text{пуст}} + G_{\text{ад}} = 3607,5 + 8307,2 = 11914,7 \text{ кг} \quad (57)$$

Расчет штуцеров

Диаметр штуцера определяется по уравнению:

$$D_{\text{шт}} = \sqrt{\frac{4V_{\text{см}}}{\pi\omega}} \quad (58)$$

где ω – рекомендуемая скорость потока газа, принимаем равной 10 м/с.

$$D_{\text{шт}} = \sqrt{\frac{4 \cdot \frac{1928,1}{3600}}{3,14 \cdot 10}} = 0,26 \text{ м} \quad (59)$$

Принимаем внутренний диаметр штуцера равным стандартному значению 0,25 м.

Основные параметры штуцера приведены в таблице 15. Изображение штуцера приведено на рисунке 11 [24].

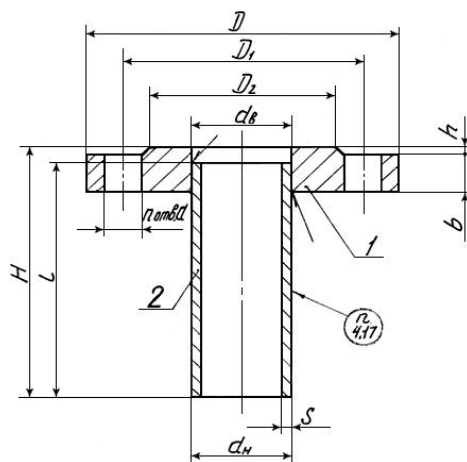


Рисунок 11 – Общий вид штуцера

1 – фланец; 2 – патрубок.

					ВКР.161857.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		64

Таблица 15 – Основные параметры штуцера

Параметр штуцера	Значение
d_H	276 мм
D	390 мм
D_1	350 мм
D_2	320 мм
$d_{отв}$	12 мм
H	251 мм
S	10 мм
b	23 мм
h	3 мм
l	240 мм

Расходы потоков меняются незначительно, поэтому штуцеры на верхней и нижней частях аппарата выбираются одинаковыми.

Параметры процесса десорбции

Параметры процесса десорбции принимаем аналогичные параметрам регенерации существующих адсорберов и приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Параметры регенерации адсорбента

Стадия	Продолжительность	Направление потока
Сброс давления	30 минут	нисходящий
Нагрев до 150 °С + выдержка при 150 °С	10 часов	нисходящий
Нагрев 270 °С + выдержка при 270 °С	12 часов	нисходящий
Охлаждение	20 часов	нисходящий
Заполнение и подъем давления	30 минут	восходящий
Режим ожидания	5 часов	
Всего	48 часов	

Для возможности ведения непрерывного процесса очистки предусмотрена установка двух параллельно работающих адсорберов.

Подключение адсорберов должно быть осуществлено следующим образом:

- сырьевой поток заводится в нижнюю часть адсорбера;
- азот регенерации заводится в верхнюю часть адсорбера;
- сдувки направляются в коллектор факельной системы к остальным сдувкам регенерации.

Сводная характеристика аппарата

Основные параметры аппарата представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Основные параметры аппарата

Основные параметры	Значение
Конструкционный материал	Сталь СтЗсп
Полная высота аппарата	7154 мм
Внутренний диаметр аппарата	1800 мм
Наружный диаметр аппарата	1828 мм
Масса пустого аппарата	3607,5 кг
Масса заполненного аппарата	11914,7 кг

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		66

3 БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА

Производство ПЭВП характеризуется наличием большого числа опасных факторов, что связано с особенностями технологического процесса.

3.1 Характеристика опасностей производства

К основным опасным факторам производства ПЭВП относятся:

- использование в технологическом процессе взрывопожароопасных и токсичных соединений, таких как углеводороды: этилен, бутен-1, гексен-1, изобутан; а также металлоорганических соединений: триэтилалюминия и триэтилборана, и водорода;
- мелкодисперсное состояние полиэтилена;
- применение высокотемпературных процессов: активация хромового катализатора, регенерация сорбентов, полимеризация;
- применение высоких давлений при подаче водорода, азота, водяного пара;
- наличие вращающихся и движущихся частей оборудования, таких как насосы, воздуходувки, экструдеры;
- наличие токоведущих частей оборудования.

Наиболее опасными местами на установке являются реакторы полимеризации, газовые сепараторы, насосные установки, участок хранения и дозирования сокатализаторов (ТЭА и ТЭБ), и низкие места, в которых могут скапливаться взрывоопасные среды.

Триэтилалюминий и триэтилборан являются чрезвычайно пирофорными веществами и могут спонтанно воспламеняться или взрываться при контакте с воздухом или водой.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>	<i>Подготовка сырья и каталитаторных систем в процессе производства полиэтилена высокой плотности</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Разраб.</i>		<i>Боравиков А.А.</i>	<i>[Подпись]</i>	<i>20.06</i>		<i>У</i>	<i>67</i>	<i>75</i>
<i>Провер.</i>		<i>Гужель Ю.А.</i>	<i>[Подпись]</i>					
<i>Н. Контр.</i>		<i>Родина Т.А.</i>	<i>[Подпись]</i>					
<i>Утверд.</i>						<i>АМГУ ИФФ гр. 618-од</i>		

3.2 Противоаварийная защита

На установке предусмотрены защитные меры для предотвращения аварийных ситуаций при нарушении технологического режима. Обеспечиваются эти меры системой противоаварийной защиты (ПАЗ), которая работает автономно и в автоматическом режиме. При нарушении режима система ПАЗ может инициировать остановку оборудования, закрытие или открытие отсекаелей, срабатывание защитной блокировки, вывод взрывопожароопасных сред из рабочей зоны.

Причинами для срабатывания системы ПАЗ могут служить:

- сверхвысокое или сверхнизкое давление в аппарате;
- сверхвысокий или сверхнизкий уровень заполнения аппарата;
- сверхвысокая или сверхнизкая температура в аппарате;
- превышение допустимого уровня вибрации оборудования.

В аппаратах, работающих под давлением, предусмотрены регулирование давления пружинно-предохранительными клапанами и возможность сброса среды в факельную систему.

3.3 Обеспечение безопасности рабочих

Для обеспечения безопасной эксплуатации установки производства полиэтилена предусмотрены определенные правила безопасности, согласно которым, обслуживающий персонал обязан:

- не допускать непосредственного контактирования с сырьем, реагентами, материалами и готовой продукцией;
- иметь достаточную для работы квалификацию, а также строго соблюдать технологический режим и правила промышленной безопасности, охраны труда и окружающей среды, а также правила пожарной и газовой безопасности;
- иметь в наличии средства индивидуальной защиты;
- курить только в специально оборудованных местах;

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		68

- содержать рабочее место в чистоте и порядке и проводить его регулярную уборку.

В качестве средств индивидуальной защиты на предприятии применяют:

- защитную одежду;
- защитную обувь;
- средства защиты головы;
- средства защиты органов дыхания;
- средства защиты лица и глаз;
- средства защиты рук;
- системы обеспечения безопасности работ на высоте;
- средства защиты органов слуха.

Для обеспечения комфортных условий работы в производственных помещениях поддерживаются оптимальные условия микроклимата согласно СанПиН 2.2.4.548-96. Условия приведены в таблице 18 [25].

Таблица 18 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Ia (до 139)	22 – 24	21 – 25	60 – 40	0,1
	Iб (140 – 174)	21 – 23	20 – 24	60 – 40	0,1
	IIa (175 – 232)	19 – 21	18 – 22	60 – 40	0,2
	IIб (233 – 290)	17 – 19	16 – 20	60 – 40	0,2
	III (более 290)	16 – 18	15 – 19	60 – 40	0,3
Теплый	Ia (до 139)	23 – 25	22 – 26	60 – 40	0,1
	Iб (140 – 174)	22 – 24	21 – 25	60 – 40	0,1
	IIa (175 – 232)	20 – 22	19 – 23	60 – 40	0,2
	IIб (233 – 290)	19 – 21	18 – 22	60 – 40	0,2
	III (более 290)	18 – 20	17 – 21	60 – 40	0,3

3.4 Обеспечение безопасности окружающей среды

Вредное влияние деятельности установки на окружающую среду может быть вызвано загрязнением воздуха, воды, почвы, возгоранием горючих сред, а также посредством большого шума.

Для минимизации возможных последствий работы установки для окружающей среды приняты надежные меры контроля загрязнения атмосферы:

- ограничение выбросов в атмосферу путем минимизации фланцевых соединений и использования высококачественной уплотнительной системы;
- подключение вентиляционных, дренажных и перепускных устройств к факельной системе, когда ожидается образование горючих, взрывоопасных или токсичных средств;
- переработка отходящих потоков или их сброс на факел;
- дегазация масел уплотнений компрессоров в замкнутых системах;
- дымоподавление на оголовке факела во время операций пуска и останова технологической установки;
- сокращение операций сжигания в факеле в случае технологических сбоев с помощью высоконадежной системы управления технологическим процессом.

В соответствии с требованиями «Общих правил взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств» ПБ 09-540-03 схема технологического процесса разделена на блоки, которые в случае необходимости могут быть отключены быстродействующими отсекающими устройствами от общей системы [26]. В пределах установки полимеризации применяются пожарные системы:

- пожарные гидранты;
- пожарные лафеты;
- пожарные шланговые бухты;
- сплинклерная установка сухого типа;

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		70




- сплинклерная установка мокрого типа;
- дренчерная система;
- сплинклерная система пенотушения;
- система распыления водяного тумана;
- углекислотная система пожаротушения.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		71

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы изучены возможные методы подготовки сырья и катализаторных систем в процессе производства полиэтилена, а также методы подготовки, используемые на установке полиэтилена ООО «ЗапСибНефтехим»; изучена структура и поточная схема установки ПЭВП ООО «ЗапСибНефтехим», изучена схема технологических установок, основных аппаратов и оборудования, их назначение, устройство, рабочие параметры, особенности эксплуатации.

В результате выполнения работы предложен способ модернизации блока подготовки сырья добавлением ступени доочистки, выполнен расчет основных параметров аппарата и подбор технологических параметров для заданного процесса, определены параметры оптимальной организации процесса.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>	<i>Подготовка сырья и катализаторных систем в процессе производства полиэтилена высокой плотности</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Разраб.</i>		<i>Боравиков А.А</i>		<i>20.06</i>		<i>У</i>	<i>72</i>	<i>75</i>
<i>Провер.</i>		<i>Гужель Ю.А.</i>				<i>АМГУ ИФФ зр. 618-од</i>		
<i>Н. Контр.</i>		<i>Родина Т.А.</i>						
<i>Утверд.</i>								

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Голубева И. А. Газохимия: Учебник для вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. / Голубева И. А., Жагфаров Ф. Г., Лapidус А. Л. – Москва: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013. – 405 с.: ил.

2 Полимерные материалы – Описание и марки полимеров - Полиэтилен [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.polymerbranch.com/catalogp/view/4.html> - 10.05.2020

3 Dennis B. Malpass. Introduction to Industrial Polyethylene. Properties: Catalysts, and Processes. / Dennis B. Malpass. – Wiley-Scrivener. – 2010. – 156 с.

4 ГОСТ 16337-77 Полиэтилен высокого давления. Технические условия; введ. 01.01.79. – М: Стандартиформ, 2005. – 38 с.

5 ГОСТ 16338-85 Полиэтилен низкого давления. Технические условия. – Взамен ГОСТ 16338-77; введ. 01.01.1987. – М: Стандартиформ, 2005. – 35 с.

6 Линейный полиэтилен высокого давления (ЛПВД) или низкой плотности (ЛПНП) [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.cameloplast.ru/info/polietilen-lpvd.php>

7 Жиряков В. Г. Органическая химия. – 6-е изд. / Жиряков В. Г. – Москва: Химия, 1977. – 407 с.: ил.

8 Etienne Grau. Polymerization of ethylene: from free radical homopolymerization to hybrid radical/ catalytic copolymerization. Polymers. Université Claude Bernard – Lyon I, 2010.

9 Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. – М.: Наука: МАИК “Наука/Интерпериодика”, 2002. – 696 с., ил.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>		<i>Боравиков А.А</i>	<i>[Подпись]</i>	<i>20.06</i>	<i>Подготовка сырья и каталитических систем в процессе производства полиэтилена высокой плотности</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Провер.</i>		<i>Гужель Ю.А.</i>	<i>[Подпись]</i>			<i>У</i>	<i>73</i>	<i>75</i>
<i>Н. Контр.</i>		<i>Родина Т.А.</i>	<i>[Подпись]</i>		<i>АМГУ ИФФ зр. 618-од</i>			
<i>Утверд.</i>								

10 Воробьев В.А. Технология полимеров: Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. / А.В. Воробьев, Р.А. Андрианов – М.: Высшая школа, 1980. – 303 с., ил.

11 Берлин Ал.Ал. Кинетика полимеризационных процессов / Ал. Ал. Берлин, С.А. Вольфсон, Н.С Ениколопян. – М., «Химия», 1978. – 320 с.

12 Архипова З.В. Полиэтилен низкого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза / З.В. Архипова, В.А. Григорьев, Е.В. Веселовская и др. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.

13 Адсорбционная очистка пиролизного газа от сероводорода // Наука, техника и образование. 2017. №5 (35). [Электронный ресурс]. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/adsorbtsionnaya-ochistka-piroliznogo-gaza-ot-serovodoroda>

14 Чурилин А.С. Методы очистки и выделения этилена из сухих газов каталитического крекинга. / А.С. Чурилин, Н.И. Зеленцова // ЭКСПОЗИЦИЯ НЕФТЬ ГАЗ. – 2013. №1 (26). – С. 49-53.

15 Асатова Е.В. Очистка этилена от примесей кислорода и воды / International scientific research 2017. Сборник материалов XXVI Международной научно-практической конференции. – Астрахань: Научный центр "Олимп", 2017. – 574 с.

16 Баулин А.А. Высокоэффективный нанесенный оксидно-хромовый катализатор для получения полиэтилена низкого давления в газофазной сополимеризации этилена с бутеном-1 / А.А. Баулин, В.Н. Кудряшов, Б.Н. Бобров // Высокомолекулярные Соединения. – 2008. Серия А, том 50, № 12. – С. 2082-2089.

17 Янтилина Д. Р. Активность Cr(VI) содержащих катализаторов полимеризации олефинов / Уфа: УГНТУ, 2006. – 33 с.

18 Пластикс on line: индустрия переработки пластмасс и полимеров / Журнал ПЛАСТИКС / № 5 (145), 2015 [Электронный ресурс]. – URL:

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		74

https://www.plastics.ru/index.php?lang=ru&view=journal&category_id=266&year=2015 / (10.05.2020)

19 Зезин А. Б. Высокомолекулярные соединения: учебник и практикум для академического бакалавриата / А. Б. Зезин – М.: Издательство Юрайт, 2016. – 340 с.

20 Седов И. В. Полимеризация и сополимеризация этилена. Растворимые и гетерогенизированные катализаторы на основе $(C_5H_5)_4Zr$ и $(C_5H_5)_4Ti$. диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.06 / И. В. Седов. – Черноголовка, Институт проблем хим. физики РАН, 2011. – 161 с.

21 Временный технологический регламент производства ПЭВП (ПЭВП) ТР-ЗСНХ-11-18 АТК 24.218.06-90

22 Борзенко Е.И. Автоматизированное проектирование блока адсорбции: учеб.-метод. пособие. / Е. И. Борзенко., А. В. Зайцев. – СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2014. – 57 с.

23 ГОСТ Р 52630-2012 Сосуды и аппараты стальные сварные. Общие технические условия (с Изменением N 1); введ. 2012–04–01. – М: Стандартинформ, 2012. – 121 с.

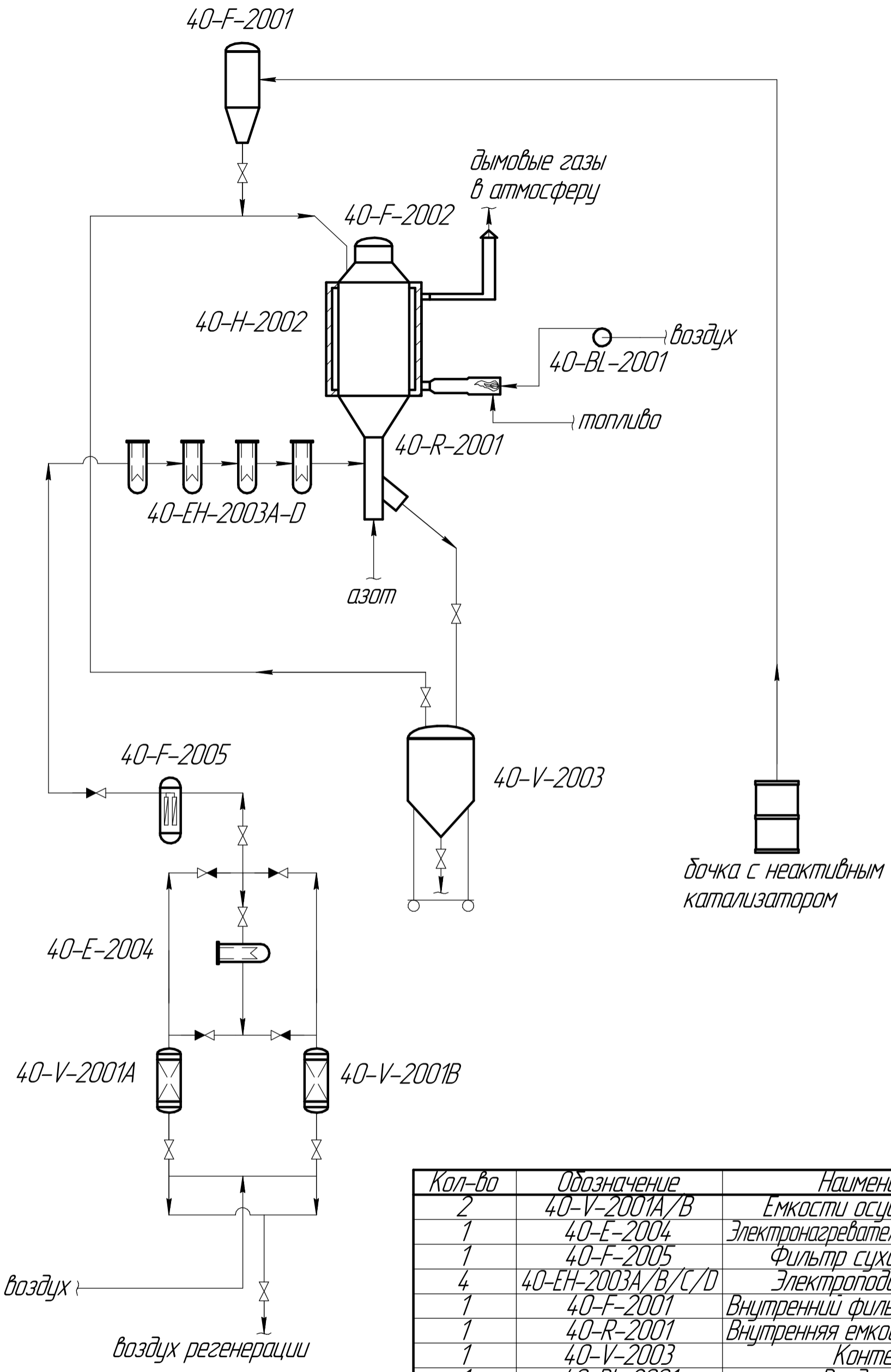
24 АТК 24.218.06-90 Штуцера для сосудов и аппаратов стальных сварных. Типы, основные параметры, размеры и общие технические требования; введ. 1995–12–01. – М: АО «ЦКБН». – 1995. – 10 с.

25 СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений; введ. 01.10.1996. – М: Информационно-издательский центр Минздрава России, 2001. – 20 с.

26 ПБ 09-540-03 2003 Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств; введ. 05.05.2003. – М: НПО ОБТ, 2004. – 105 с.

					<i>ВКР.161857.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		75

ВКР.161857.180301.СХ



Кол-во	Обозначение	Наименование
2	40-V-2001A/B	Емкости осушки воздуха
1	40-E-2004	Электронагреватель сухого воздуха
1	40-F-2005	Фильтр сухого воздуха
4	40-EH-2003A/B/C/D	Электродогреватели
1	40-F-2001	Внутренний фильтр активатора
1	40-R-2001	Внутренняя емкость активатора
1	40-V-2003	Контейнер
1	40-BL-2001	Воздуходувка
1	40-H-2002	Нагреватель активатора

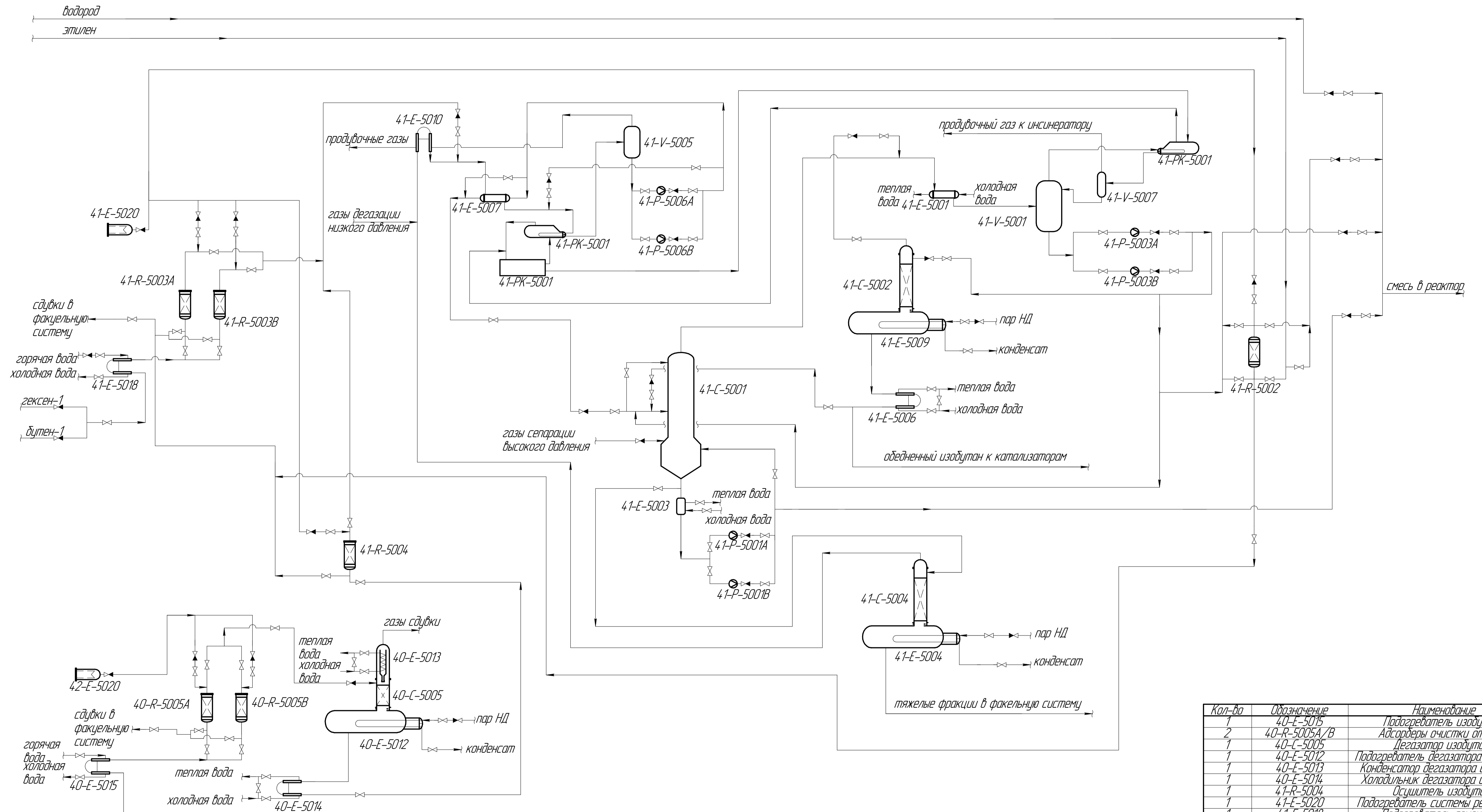
Справ. № Перв. примен.

Инд. № подл. Инв. № докл. Инв. № докл. Возм. инв. № Подп. и дата. Подп. и дата.

Изм.	Лист	№ док-м.	Подп.	Дата
Разраб.		Боравиков А.А.	<i>Боравиков</i>	20.06
Пров.		Гужель Ю.А.	<i>Гужель</i>	
Т.контр.				
И.контр.		Родина Т.А.	<i>Родина</i>	
Утв.				

ВКР.161857.180301.СХ

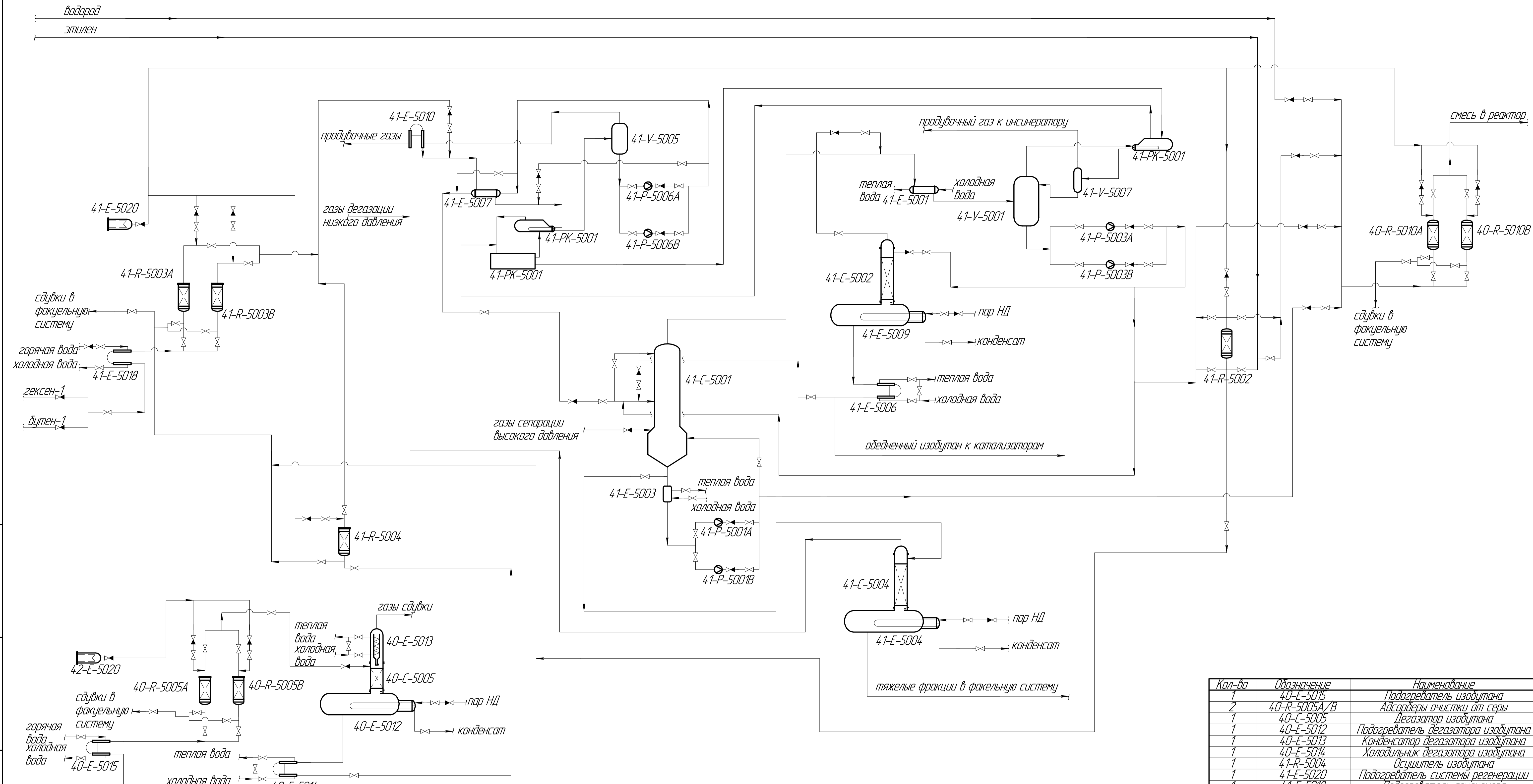
Установка активации хромового катализатора			Лит.	Масса	Масштаб
			У		
			Лист	1	Листов
					4
			АМГУ 618-од		



Кол-во	Обозначение	Наименование
1	40-E-5015	Подогреватель изодутана
2	40-R-5005A/B	Адсорберы очистки от серы
1	40-C-5005	Дезаэзатор изодутана
1	40-E-5012	Подогреватель дезаэзатора изодутана
1	40-E-5013	Конденсатор дезаэзатора изодутана
1	40-E-5014	Холодильник дезаэзатора изодутана
1	41-R-5004	Осушитель изодутана
1	41-E-5020	Подогреватель системы регенерации
1	41-E-5018	Подогреватель самомера
2	41-R-5003A/B	Адсорберы осушки самомера
1	41-C-5001	Скруддер
1	41-E-5003	Холодильник
2	41-P-5001A/B	Насосы рецикла
1	41-C-5004	Колонна тяжелых фракций
1	41-E-5004	Рецилер колонны тяжелых фракций
1	41-E-5001	Конденсатор
1	41-V-5001	Емкость орошения
1	41-V-5007	Сепаратор легких фракций
2	41-P-5003A/B	Насосы рецикла
1	41-E-5011	Конденсатор легких фракций
1	41-C-5002	Дезаэзатор одеденного изодутана
1	41-E-5009	Рецилер одеденного изодутана
1	41-E-5006	Холодильник

ВКР.16.1857.180301СХ

Блок подготовки сырья установки ПЗВП				Лист	Масса	Масштаб
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	у	
Разраб.	Боравиков А.А.	42	2006			
Проб.	Гужель Ю.А.	39			Лист 2	Листов 4
Т.контр.					АМГУ	
Исполн.	Радина Т.А.	18			618-00	
Утв.					Формат А1	



Кол-во	Обозначение	Наименование
1	40-E-5015	Подогреватель изобутана
2	40-R-5005A/B	Адсорберы очистки от серы
1	40-C-5005	Дегазатор изобутана
1	40-E-5012	Подогреватель дегазатора изобутана
1	40-E-5013	Конденсатор дегазатора изобутана
1	40-E-5014	Холодильник дегазатора изобутана
1	41-R-5004	Осушитель изобутана
1	41-E-5020	Подогреватель системы регенерации
1	41-E-5018	Подогреватель самонамера
2	41-R-5003A/B	Адсорберы осушки самонамера
1	41-C-5001	Скруббер
1	41-E-5003	Холодильник
2	41-P-5001A/B	Насосы рецикла
1	41-C-5004	Колонна тяжелых фракций
1	41-E-5004	Ребоилер колонны тяжелых фракций
1	41-E-5001	Конденсатор
1	41-V-5001	Емкость орошения
1	41-V-5007	Сепаратор легких фракций
2	41-P-5003A/B	Насосы рецикла
1	41-E-5011	Конденсатор легких фракций
1	41-C-5002	Дегазатор обедненного изобутана
1	41-E-5009	Ребоилер обедненного изобутана
1	41-E-5006	Холодильник
2	40-R-5010-A/B	Адсорберы доочистки

ВКР.16.1857.180301.CX

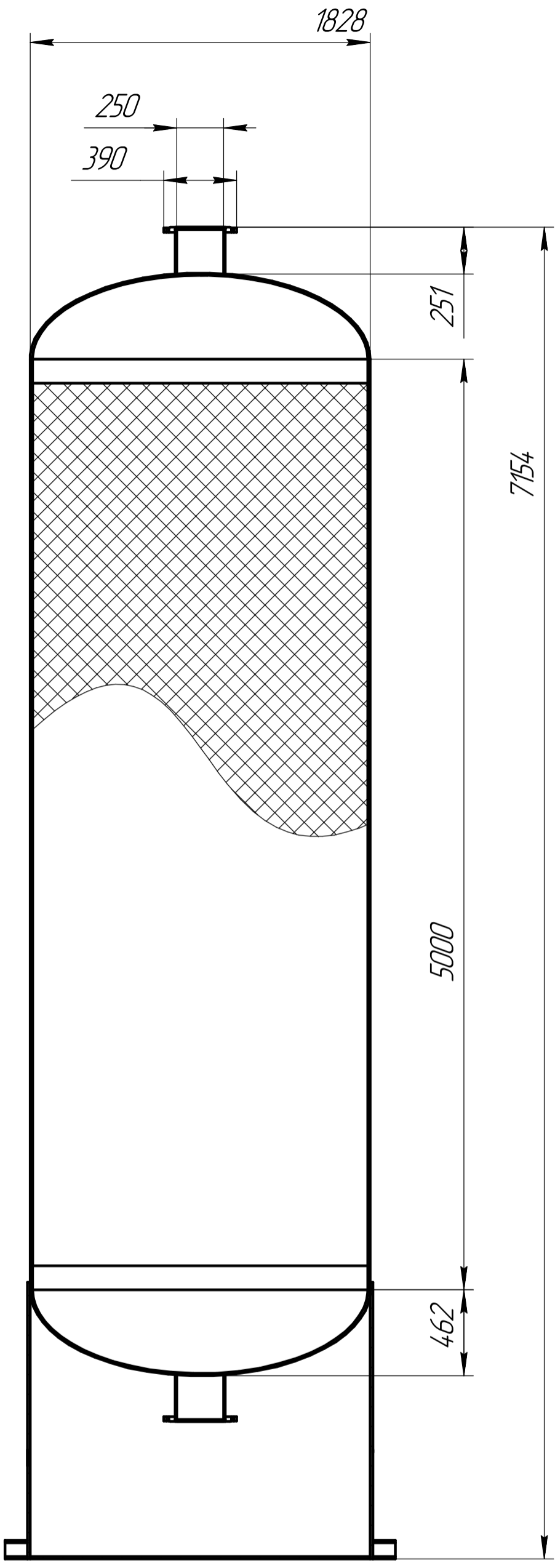
Блок подготовки сырья установки ПЗВП модернизированной

Изм. Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Лист	Масса	Масштаб
Разраб.	Боравиков А.А.	А.Е.	2006	у		
Проб.	Гужель Ю.А.	Ю.А.		Лист 3	Листов 4	
Т.контр.				АМГУ		
Исполн.	Радина Т.А.	Т.А.		618-00		
Утв.				Формат А1		

Копирабол
Формат А1

Лист 3 из 4
Лист 3 из 4
Лист 3 из 4
Лист 3 из 4
Лист 3 из 4

ВКР.161857.180301.В0



Справ. №	Перв. примен.
----------	---------------

Инд. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инд. № дубл.	Подп. и дата
--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
Разраб.		Боравиков А.А.	<i>АВ</i>	20.06
Проб.		Гужель Ю.А.	<i>Гужель</i>	
Т.контр.				
Н.контр.		Родина Т.А.	<i>Т.А. Родина</i>	
Утв.				

ВКР.161857.180301.В0		
Адсорбер доочистки	Лит.	Масштаб
	У	1:25
	Лист 4	Листов 4
	АМГУ 618-од	

СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа на наличие заимствований

Проверка выполнена в системе Антиплагиат.ВУЗ

Автор работы	Боравиков Антон
Подразделение	
Тип работы	Выпускная квалификационная работа
Название работы	ВКР Боравиков.pdf
Название файла	ВКР Боравиков.pdf
Процент заимствования	19.85 %
Процент самоцитирования	0.00 %
Процент цитирования	4.03 %
Процент оригинальности	76.12 %
Дата проверки	08:26:44 23 июня 2020г.
Модули поиска	Модуль поиска "АмГУ"; Модуль выделения библиографических записей; Сводная коллекция ЭБС; Модуль поиска "Интернет Плюс"; Коллекция РГБ; Цитирование; Модуль поиска переводных заимствований; Модуль поиска переводных заимствований по elibrary (EnRu); Модуль поиска переводных заимствований по интернет (EnRu); Коллекция eLIBRARY.RU; Коллекция Медицина; Модуль поиска перефразирований eLIBRARY.RU; Модуль поиска перефразирований Интернет; Коллекция Патенты; Модуль поиска общепотребительных выражений; Кольцо вузов
Работу проверил	Гужель Юлия Александровна ФИО проверяющего
Дата подписи	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"><div style="width: 60%;"></div><div style="width: 35%; text-align: right;">Подпись проверяющего</div></div>

Чтобы убедиться
в подлинности справки,
используйте QR-код, который
содержит ссылку на отчет.



Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование
корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего.
Предоставленная информация не подлежит использованию
в коммерческих целях.

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

ОТЗЫВ

на бакалаврскую работу студента инженерно-физического факультета

Фамилия: Боравикова

Имя: Антон

Отчество: Александровича

Направление подготовки: 18.03.01 «Химическая технология»

Тема бакалаврской работы: Подготовка сырья и катализаторных систем в производстве полиэтилена высокой плотности

1. Объем работы:

- количество листов дипломной работы – 75 стр.;
- количество рисунков и таблиц – 11 рисунков, 18 таблиц;
- число приложений – нет.

2. Соответствия содержания работы заданию (полное или неполное):
содержание бакалаврской работы в полной мере соответствует заданию.

Вопросы задания, не нашедшие отражения в работе:

вопросы задания в бакалаврской работе отражены в достаточном объеме.

Материалы, представленные в работе, непосредственно не связанные с темой и направленностью:

материалов, представленных в бакалаврской работе, непосредственно не связанных с темой нет.

3. Достоинства бакалаврской работы:

Предложен способ модернизации блока подготовки сырья установки производства полиэтилена на ООО «ЗапСибНефтеХим», выполнен расчет и подбор оборудования, определены технологические параметры для данного процесса.

4. Недостатки бакалаврской работы:

серьезные недостатки в бакалаврской работе отсутствуют. Можно рекомендовать проработать экономическое обоснование предложенной модернизации.

5. Степень самостоятельности, проявленная выпускником и характер ее проявления:

бакалаврская работа выполнена самостоятельно. Студент самостоятельно определился с темой работы, изучил технологический регламент предприятия «ЗапСибНефтеХим». Выполнил необходимые технологические расчеты оборудования. Предложил и обосновал модернизацию действующего блока подготовки сырья. Выполнил чертежи графической части работы.

6. Масштабы и характер использования специальной литературы:

нормативная документация, технологические инструкции и специальная литература для решения поставленных задач использованы в достаточном объеме.

7. Достоинства и недостатки оформления текстовой части и графического материала:

текстовая часть и графический материал оформлены в соответствии с правилами оформления бакалаврских работ.

8. Особенности общепрофессиональной и специальной подготовки выпускников:

при выполнении выпускной квалификационной работы Боравиков А.А. показал определенный уровень профессиональной компетентности.

9. Практическая значимость (внедрение) результатов бакалаврской работы:

предложения, представленные в бакалаврской работе, могут быть внедрены и использованы в деятельности предприятия.

10. Общее заключение и предлагаемая оценка работы:

бакалаврская работа соответствует требованиям государственного образовательного стандарта и заслуживает оценки «отлично», а Боравиков Антон Александрович – присвоения квалификации бакалавр по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология».

«01» июля 2020 г.

Руководитель _____

Ю.А. Гужель