

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Модернизация установки очистки бензола от тиофена»

Студент

О.В. Бурдина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доцент, к.х.н., Ю.Н. Орлов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

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

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

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 57 с., 4 таблиц, 9 рисунков, 27 использованных источников, 5 л. графического материала.

БЕНЗОЛ, КАТАЛИЗАТОР, ПОГЛОТИТЕЛЬ, ДИНАМИЧЕСКАЯ ЕМКОСТЬ, ОЧИСТКА, ПАРАМЕТРЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, ИСПЫТАНИЯ, РАСЧЕТ.

Объектом исследования является разработка по очистки бензола, от тиофена, используемого в процессе производства капролактама.

Целью работы является выбор адсорбента, способного сорбировать как тиофен, так и другие сернистые соединения, определение продолжительности адсорбции тиофена до его проскока, расчёт динамическую ёмкость, расчёт пробега до насыщения его тиофеном и ориентировочный срока работы в колонне.

Графическая часть выполнена на 5 листах и включает таблицы физико-химические свойства катализатора, способы очистки бензола, схема лабораторной установки, общий вид форконтактной колонны, узел технологической схемы гидрирования бензола.

В литературном обзоре освещены различные способы очистки бензола от тиофена.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- выбран метод хемосорбции
- применен катализатор КСО 3 марки
- проведены расчеты по работе

Испытуемый катализатор показал неплохой показатель и является оптимальным для хемосорбции тиофена и других сернистых соединений.

Квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Влияние сернистых соединений на протекание процессов переработки бензола	8
1.2 Способы очистки бензола от тиофена	9
1.2.1 Сернокислотная	9
1.2.2 Гидроочистка	14
1.2.3 Физико-химические методы сероочистки	17
1.2.4 Окислительные методы	18
1.2.5 Адсорбционная очистка	19
1.2.6 Новые методы очистки бензола	22
2 Существующая технологическая схема	30
3 Экспериментальная часть	31
3.1 Характеристика сырья и вспомогательных материалов	31
3.2 Описание установки	33
3.3 Результат испытания	36
3.3.1 Расчет динамической емкости	36
3.3.2 Расчет количества адсорбента, необходимого для загрузки в форконтактную колонну	37
3.3.3 Расчет пробега катализатора до насыщения его тиофеном	39
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	41
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	42
ПРИЛОЖЕНИЕ А	45

ПРИЛОЖЕНИЕ Б	46
ПРИЛОЖЕНИЕ В	56
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	57

ВВЕДЕНИЕ

Бензол входит в десятку наиболее востребованных и дорогостоящих веществ химической промышленности и широко используется в органическом синтезе. Производство бензола основано на переработке различных сырьевых компонентов: продуктов каталитического риформинга, пиролиза бензина, парофазного крекинга и сырого бензола коксовых установок.

Мировой спрос на бензол сегодня превышает 40 млн тонн в год и его основной объем (более 95%) производится из нефтехимического сырья, как правило, с использованием технологии гидроочистки. В то же время в Европе действуют четыре завода по производству смолоперерабатывающего сырья (Германия, Польша, Чехия и Бельгия). Лидерами по производству бензола в мире являются компании Exxon MobilChemical, Dow Chemical и Shell Chemicalcompany, которые в 2015 году произвели около 1,38 млн тонн бензола, при этом доля производства угольного бензола достигла 25%, а производство бензола в России увеличилось на 5% с 2010 по 2014 год. Примечательно, что годовые объемы производства бензола за этот период достигли 1200 т. Рост объемов производства в 2015 году составил 13,8 %.

Основными производителями угольного бензола в России являются следующие компании: Алтай-Кокс (45 тыс. т), Северсталь, Кокс, Кузнецкий металлургический комбинат, Западно-Сибирский металлургический комплекс (80 тыс. т), Новолипецкий металлургический комбинат (400 тыс. т), Магнитогорский металлургический комбинат.

95% бензола российского производства используется в стране. Финляндия, в основном закупающая сырой бензол у металлургических компаний, является крупнейшим импортером российского бензола. Ежегодно Россия импортирует почти 15 тыс. тонн бензола (в основном из Украины и Казахстана), что составляет менее 2% от объемов производства.

Ожидается, что годовой спрос на бензол возрастет почти на 4%, поскольку рынок готовой продукции, такой как полистирол, поликарбонаты, фенолы и полиамиды, быстро растет.

Переработка каменноугольного сырого бензола предполагает выделение из него чистых ароматических углеводородов: бензола, толуола, фракции БТК (бензол-толуол-ксилольной), а также инден-кумароновой фракции (ИКФ). Для получения чистых продуктов необходима предварительная обработка из ненасыщенных и сернистых соединений, оказывающих негативное влияние на процессы органического синтеза. В этой связи любая схема переработки включает в себя этапы предварительной подготовки, обеспечивающие удаление до необходимой глубины смеси ненасыщенных и насыщенных сернистых углеводородов [1-2].

В больших количествах бензол потребляется в производстве циклогексана – исходного продукта для получения капролактама, адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Большое расширение производства полиамидных волокон из продуктов полимеризации капролактама, а также из продуктов поликонденсации диаминов и дикарбоновых кислот, в частности гексаметилендиамина и адипиновой кислоты вызывает соответственно потребность в циклогексане и в чистом бензоле. К качеству бензола предъявляют довольно жесткие требования, особенно по содержанию тиофена (ароматического пятичленного гетероцикла, содержащего один атом серы в цикле), остальные серосодержащие соединения легко удаляются обычными цинковыми поглотителями. Это объясняется развитием каталитических процессов с применением дорогих, не регенерируемых катализаторов, повышенными требованиями к качеству полупродуктов, строго ограничивающих содержание примесей миллионными долями. Бензол для ряда производств должен иметь исключительно низкое содержание тиофена и других сернистых соединений, так как тиофен является каталитическим ядом в

процессах каталитического гидрирования. Поскольку отечественная промышленность не выпускает высокоэффективные катализаторы гидрирования бензола, их приходится покупать за рубежом по достаточно высокой цене, что отрицательно сказывается на себестоимости капролактама.

Срок службы такого катализатора при использовании сырья с повышенным содержанием тиофена в зависимости от нагрузок составляет один или полтора года. Получение бензола столь высокого качества существующими методами невозможно без усовершенствования старой или внедрения новой технологии. В промышленности наиболее широкое распространение получили два метода очистки: каталитическая гидроочистка и серноокислотная. У данных способов существует ряд недостатков, которые будут рассмотрены ниже. Поэтому возникла необходимость выбрать другой метод очистки. Встала задача поиска сорбента, способного поглощать тиофен с целью загрузки его в существующие форконттактные колонны.

Целью работы является выбор адсорбента, способного сорбировать как тиофен, так и другие сернистые соединения, Определение продолжительности адсорбции тиофена до его проскока, расчёт динамическую ёмкость, расчёт пробега до насыщения его тиофеном и ориентировочный срока работы в колонне.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Влияние сернистых соединений на протекание процессов переработки бензола

Вещества, в состав которых входят атомы серы, являются для ароматических соединений нежелательными примесями, присутствие которых в процессах дальнейшей переработки отрицательно сказывается на каталитических системах. Другими словами, сера и ее соединения являются каталитическими ядами в процессах переработки ароматических веществ.

В качестве примера, содержание тиофена в бензоле в количестве более 0,0002% снижает скорость гидрирования ароматического углеводорода практически в два раза. Полная дезактивация катализатора соответствует 0,0005-0,003% содержанию сернистых соединений. Такое явление объясняется взаимодействием тиофена с составляющими катализатора, в результате чего образуются неактивные компоненты. В случае с никелевым катализатором данным веществом является сульфид никеля.

В процессах нитрования тиофен в составе бензола является причиной образования нитропроизводных, которые в процессе восстановления нитробензола окисляют получаемые основания, снижая показатели их стабильности. При этом примесь тиофена является каталитическим ядом для медного катализатора восстановления бензола в анилин.

В процессах хлорирования ароматических углеводородов хлором присутствие сернистых соединений приводит к отравлению катализатора, в следствие чего нарушается технологический режим процесса и образуются «черные осадки».

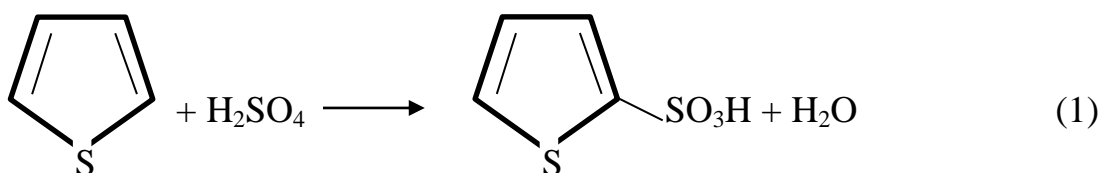
В процессе алкилирования бензола катализатор процесса хлорид алюминия отравляется смолистыми веществами, образование которых связано с присутствием в реакционной смеси тиофена. Значительно увеличивается расход каталитической системы, а выход целевых продуктов, наоборот, снижается. [3]

1.2 Способы очистки бензола от тиофена

1.2.1 Сернокислотная

Применение сульфирования позволяет получить бензол, практически полностью очищенный от примеси тиофена. Процесс сопровождается некоторыми потерями бензола независимо от того, что скорость сульфирования тиофена в сотни раз превышает скорость сульфирования бензола. Это связано с высоким содержанием в реакционной массе бензола и малым содержанием тиофена. В связи с этим потери бензола в процессе сернокислотной очистки неизбежны.

Основной реакцией процесса является следующая:



Согласно существующим представлениям, сульфирование заключается во взаимодействии тиофена с активными частицами, которые образуются в процессе сернокислотной диссоциации. Сульфлирующими агентами в данном процессе могут быть ион H_3SO_4^+ , а также оксид серы и его димер – SO_3 и S_2O_3 .

На активность сульфлирующих агентов оказывается значительное влияние температура процесса и содержание кислоты в исходно растворе. В качестве примера можно привести степень диссоциации кислоты в 83%

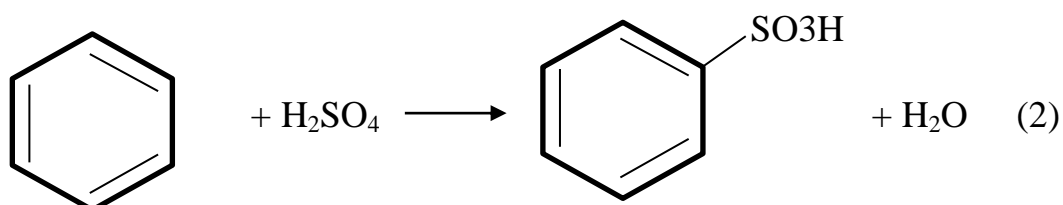
растворе при температуре 25°C, равной лишь 0,02%. Однако при увеличении концентрации кислоты до 100%, а также в присутствии свободного серного ангидрида скорость сульфирования тиофена возрастает в десятки раз [3, 4].

Основой процесса сернокислотной очистки бензола от тиофена является значительное различие их скоростей сульфирования. В табл. 1.1 представлены зависимости отношений констант скоростей сульфирования данных компонентов (k_T/k_B) реакционной смеси от концентрации применяемой серной кислоты.

Таблица 1.1 – Зависимость различия констант скоростей сульфирования тиофена и бензола от концентрации серной кислоты

Концентрация кислоты, % мас.	k_T/k_B при 15°C	k_T/k_B при 30°C
93,0	944	1000
95,3	1210	1003
96,5	742	1100
97,7	900	1072
98,5	894	930
99,6	1064	954

Потери бензола в процессе неизбежны. Так, при очистке смеси, содержащей около 0,125% масс. тиофена, теряется около 1% бензола. Это объясняется протеканием реакции взаимодействия бензола с серной кислотой по реакции:



Образующаяся бензосульфокислота не оказывает влияния на степень конверсии тиофена, однако наличие воды в реакционной смеси приводит к гидролизу сульфокислоты тиофена, в результате чего тиофен высвобождается и повторно загрязняет продукт. В связи с этим предпочтительней использовать олеум при тонкой очистке, т.к. образующаяся вода связывается свободным ангидридом.

Исходным сырьем процесса является фракция БТК (бензол-толуол-ксилольная), возможный состав которой представлен в табл. 1.2.

Таблица 1.2 – Состав БТК фракции

Компонент	Содержание, % масс.
Тиофен	0,25-1,35
Бензол	77,5-83,3
Толуол	11,2-13,1
Ксилол	3,75-4,9
Стирол	0,88-1,28
Иден	0,25-0,7
Примеси	0,44-0,7

Процесс сернокислотной очистки фракции БТК состоит из двух основных стадий:

- 1) обработка концентрированной 93%-ной серной кислотой;
- 2) нейтрализация продукта 12%-ым раствором щелочи.

В процессе очистки и последующей нейтрализации из состава БТК фракции удаляются также фенолы и пиридины.

В процессе очистки протекают следующие реакции:

1. Полимеризация непредельных соединений

При этом легкие продукты полимеризации – димеры и тримеры – концентрируются на стадии ректификации в кубовом остатке. Более тяжелые макромолекулы образуют осадок – «кислую смолку», в состав которой помимо полимера входит серная кислота и часть продукта.

2. Реакция сульфирования тиофена и его гомологов

3. Алкилирование тиофена непредельными соединениями

При сернокислотной очистке тиофен способен вступать в реакцию с непредельными соединениями реакционной массы за счет присутствия в смеси ионой карбония ($-\text{CH}=\text{CH}_3$) [5].

В процессе очистки фракции БТК основная часть тиофена (около 70%) переходит в кубовые остатки в виде полимеров и сополимеров, часть распределяется в серной кислоте и кислой смолке. В незначительном количестве тиофен остается в чистом продукте.

При использовании в качестве сырья сырого бензола из него удаляются фракции с температурой кипения ниже 70°C и выше 145°C .

С целью достижения достаточно полного выделения тиофена в процессе сернокислотной очистки фракции БТК в промышленности используют способ добавки непредельных соединений (присадки).

В качестве присадок используются отходы производства бутадиена, пипериленовая фракция, дивинильная фракция и т.д.

Анализ методов выделения и обработки сырого бензола показывает, что принципиально новые процессы не разработаны, а совершенствование сернокислотного заключается в обработке узких фракций и добавления

стадий экстракционной ректификации для выделения концентратов тиофена и неараматических углеводородов. Реализация описанных модернизаций позволила повысить эффективность использования сернокислотного метода.

Широко известны методы обработки сырого бензола на основе использования кислотных агентов. Сырой бензол, содержащий тиофен и ненасыщенные соединения, обрабатывается серной кислотой в присутствии фенолов и алифатических альдегидов, содержание которых в слое кислоты составляет 5-15 %.

В коксохимической промышленности до сих пор доминирует сернокислотный способ переработки углеводородного бензола в качестве побочной продукции. Возникшие в середине прошлого века сложности с получением глубоких сортов переработки бензина и отходов были преодолены за счет внедрения непрерывной очистки с использованием аппаратов с мешалкой и применения двухступенчатой обработки серной кислотой с добавками ненасыщенных соединений вместо олеума, разработки технологий переработки кислой смолы и шлама. В настоящее время очистка серной кислоты применяется в двух вариантах обработки фракции БТК и бензола для синтеза.

Как правило, сырой бензол предварительно отделяется от легкой фракции и тяжелого остатка. После сепарации низкокипящих углеводородов, наличие которых затрудняет обработку, остаток, представляющий собой фракцию БТК, направляется на серокислотную переработку. Обработка осуществляется непрерывным процессом в системе реакторов смешения. Серная кислота в этом процессе действует как катализатор. Расход концентрированной серной кислоты достигает 70 кг/т сырья.

Очищенная фракция после отделения от отработанной кислоты, кислой смоки, нейтрализации и отгонки пара разделяется на товарные продукты: бензол, толуол, смесь ксилолов и ароматического растворителя.

Для увеличения глубины обработки от тиофена бензол подвергают повторной обработке серной кислотой с добавками ненасыщенных соединений и экстрактивной ректификации для снижения содержания примесей насыщенных углеводородов. Общие потери при обработке обычно составляют 3-5 %. Выход чистой продукции в нерабочих условиях составляет 91-93% от количества бензола, дистиллированного до 180°C, что обусловлено значительными потерями при переработке головной фракции.

К основным недостаткам серноокислотного метода относят:

- чрезмерные потери чистой продукции;
- образование отходов производства в виде кислой смолы;
- регенерация кислоты, использование которой для производства аммоний сульфата затруднено [6-10].

1.2.2 Гидроочистка

Каталитическое гидрирование, которое наряду с глубокой очисткой от серы и ненасыщенных соединений обеспечивает глубокое извлечение углеводородов, является одним из методов очистки углеводородного сырья, основанный на реакциях гидрирования серы и примесей ненасыщенных соединений в газообразные или летучие соединения.

Взаимодействие ароматических углеводородов с водородом в газовой фазе над катализатором производится под давлением. В качестве гидрирующего агента помимо чистого водорода используются водородсодержащие газы с концентрацией водорода не ниже 60%.

Технологические параметры (температура, давление, молярное соотношение водород/сырье, время контакта, тип катализатора) подобраны таким образом, чтобы обеспечить практически полный гидрогенолиз серы, ненасыщенных, кислородосодержащих и азотсодержащих примесей и

исключить протекание реакций гидрирования с участием ароматических углеводородов.

Водород в основном используется для деструктивного гидрирования тиофена и дисульфида углерода и гидрирования циклопентадиена и стирола.

Практически, количество потребляемого водородосодержащего газа и газа, сбрасываемого в топливную систему, приблизительно равны (150-180 м³/т сырья). В процессе гидроочистки объемное содержание водорода снижается с 58-60% до 48-50%. Отходящий водородсодержащий газ обогащен метаном, бутаном, этаном, водяными парами, сероводородом. Существует несколько вариантов промышленного оформления процесса гидроочистки сырого бензола.

Наиболее распространенным является процесс, проводимый при температуре 350-380°C, который обеспечивает получение очищенного бензола с содержанием тиофена, не превышающим 0,0001%.

Метод гидроочистки при 250-400° и 25-60 атм предполагает использования катализатора, содержащего 0,3 масс. % Pd, нанесенного на алюмооксидный носитель - Al₂O₃. Метод требует сложного аппаратного оформления и использования дорогостоящих катализаторов и, следовательно, экономически нецелесообразен.

Известны и другие технологические решения, позволяющие получать бензол методом гидроочистки без привлечения вспомогательных технологий: снижение давления до 10 атм при 480-500°, использование цеолитсодержащего катализатора при 450-480° или 475-480° с использованием смеси бензола/нафталин в качестве сырья для гидроочистки.

После снижения количества примесей, в т.ч. и тиофена, в составе реакционной массы, требуемое качество бензола достигается при повышении температуры до 400°C и проведении стадии экстракционной ректификации на стадии выделения бензола.

Процесс высокотемпературной гидроочистки осуществляется на алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе при давлении не ниже 4 МПа и температуре около 550°C. Это создает условия для гидрокрекинга насыщенных углеводородов и, как следствие, для повышения качества бензола и выхода его на 98%.

Для получения продуктов из бензола, не содержащих насыщенных углеводородов, предусматривается сочетание каталитической гидроочистки с экстракционной ректификацией. Например, серия работ посвящена разработке платиновых катализаторов гидросероочистки.

Методы гидрогенизации позволяют минимизировать содержание серы, ненасыщенных примесей, а также в ряде модификаций процесса и насыщенных соединений и получать высококачественные продукты практически без остатка. Недостатки этих методов связаны с высокими капитальными затратами, обусловленными необходимостью проведения операций под давлением до 40 атм при высоких температурах (до 400°) и использованием водорода или очищенных водородосодержащих газов. В этом отношении преимущества процесса лучше всего видны для крупных централизованных установок [11-13].

Катализаторы гидроочистки

Требования, предъявляемые к качеству нефтепродуктов, постоянно ужесточаются, прежде всего, это касается содержания ароматических соединений и серы в среднекипящих фракциях нефтепродуктов, что подталкивает к поискам наиболее эффективных катализаторов гидроочистки. Главными свойствами, которыми должен обладать катализатор гидроочистки, является избирательность к реакциям разрыва связи C-C, то есть в его присутствии данные реакции не должны протекать, проявление высокой активности к реакциям с разрывом связи C-N, C-O, C-S и достаточной активностью к реакциям насыщения непредельных углеводородов.

В промышленности чаще применяются алюмо-кобальт-молибденовые (АКМ) и алюмо-никель-молибденовые (АНМ) катализаторы. В промышленности используются катализаторы, представляющие собой сложные композиции, в составе которых присутствуют такие компоненты как:

- Никель (Ni), кобальт (Co), платина (Pt), палладий (Pd) (металлы из VIII группы).
- Сульфиды и окислы металлов VI группы, таких как молибден (Mo) и вольфрам (W).
- Носители, обладающие кислотными свойствами, у которых развита удельная поверхность, высокая механическая прочность и термостойкость.

В качестве носителя для катализатора гидроочистки применяют оксид алюминия. Носитель является не только инертным разбавителем, но и принимает участие в процессе формирования активных фаз, а также играет роль структурного промотора, который создает определенную пористость структуры, подходящую для переработки необходимого сырья.

1.2.3 Физико-химические методы сероочистки

Следующие методы относятся к физическим методам:

- ректификация (азеотропная);
- кристаллизация;
- адсорбция (хемосорбция);
- обработка безводными хлоридными комплексами алюминия при 35-80°C;
- обработка газовым или жидким фторидом водорода при повышенных или нормальных давлениях, трифторидом бора или иткомплексами;
- обработка газообразным хлором в безводных условиях;
- обработка активным кислородом;

- электрохимическое окисление пероксидом водорода;
- обработка ртутью;
- экстракция фенилацетонитрилом;
- обработка натрием или калием из их сплавов при повышенных температурах и давлениях и др.

Физико-химические методы оказались непригодными для разделения, поскольку тиофен и бензол образуют смешанные кристаллы.

Реагенты, предлагаемые для химической обработки, не обеспечивают необходимой глубины очистки; процессы отличаются продолжительностью и многократными повторениями операций и поэтому не находят промышленного применения.

Физико-химические могут применяться на экстракции бензола и выделения продуктов ректификации [14-15].

Множество работ, связанных с физико-химическими методами, посвящен методам очистки бензола от насыщенных и гетероатомных углеводородов методом экстракционной ректификации и жидкостной экстракции.

1.2.4 Окислительные методы

Проводятся тщательные исследования в области разработки нетрадиционных процессов сероочистки. Поскольку состав нежелательных продуктов переработки нефти и жидких углеводородов схож, полученные при очистке нефти закономерности целесообразно учитывать при разработке технологии озонолиза сырого бензола.

В настоящее время известны многие методы окислительного обессеривания нефтепродуктов, предполагающие их прямую обработку

путем окисления и последующей экстракции или адсорбционного извлечения продуктов полярного окисления (сероводородов и сероводородов) или их термического разложения до сероводорода и углеводородов.

Окисление соединений серы фракций нефти с помощью пероксида водорода и алкилпероксидов катализируются соединениями молибдена, вольфрама, ванадия и т.д.

Несмотря на высокую степень очистки от сернистых соединений, эти процессы технически не применяются в промышленности из-за высокой стоимости окислителей и образования стабильных водонефтяных эмульсий [16-18].

1.2.5 Адсорбционная очистка

Хемосорбционная очистка. В последнее время для очистки углеводородного сырья от сернистых соединений разработаны специальные катализаторы – адсорбенты [19]. На некоторых установках риформинга применяется доочистка гидрогенизата от микропримесей серы (1-3 ppm) на катализаторе «никель на кизельгуре». Содержание металлического никеля в этом катализаторе превышает 50%. Очистка проводится в жидкой фазе при температуре 180-200⁰С под небольшим давлением.

Этот процесс обладает рядом существенных недостатков. Никелевые катализаторы исключительно пирофорны и требуют особых мер при загрузке, активации и выгрузке. Сероёмкость катализатора невелика и составляет всего 4-6%, при этом до 50 % серы, поступающей с гидрогенизатом, остаётся непоглощённой. Эти недостатки были учтены при разработке нового катализатора – адсорбента КАС -50 (фирма «Олкат», Санкт-Петербург), который представляет собой оксид марганца, нанесённый на оксид алюминия. Адсорбер с КАС-50 подключается перед печью каталитического риформинга. Процесс протекает в газовой фазе, температура (250-350⁰С) и давление (15-30 атм) соответствуют параметрам газосырьевой

смеси перед печью риформинга. При содержании серы в гидрогенизате до 1-2 ppm после доочистки на КАС – 50 оно не превышает 0,1 ppm. При повышении содержания серы до 100 ppm в течение 12 часов отработавший половину срока адсорбент обеспечивает степень очистки до 0,5 ppm серы. КАС-50 не обладает пирофорными свойствами. Следует отметить, что активация КАС-50 не сопряжена с какими-либо сложностями, тогда как для катализатора никель на кизельгуре требуется наличие высокочистого водорода и азота [20].

В отличие от гидроочистки способ адсорбционной очистки прост в оформлении, однако обладает рядом недостатков и в первую очередь низкой сероёмкостью.

Очистка бензола на цеолитах. Использование цеолитов для очистки бензола основано на их молекулярно-ситовом эффекте и кислотных свойствах. В работе [21] очистке подвергали бензол из пиролизного сырья, получаемый на стадии термического гидродеалкилирования и содержащей примерно 3 ppm тиофена. Последнее невозможно полностью удалить доочисткой глинистыми адсорбентами из-за близости физико-химического и геометрического строения бензола и тиофена, поэтому для этой цели в последние годы предлагаются ионозамещённые синтетические цеолиты, такие как X, Y и ZSM-5 [21,22]. Исследования показали, что введение катиона никеля в цеолит X, адсорбирующий молекулы, как бензола, так и тиофена, резко повышает его селективность к тиофену, причём адсорбция последнего на цеолите NiCaX значительно выше, чем на цеолите NiNaX. В результате экспериментов по очистке бензола от тиофена, проведенных в динамических условиях, установлено, что ёмкость по тиофену достигает максимума уже при содержании в образце примерно 7 % массовых NiO и не меняется с возрастанием содержания NiO до 10% массовых [21]. Величины динамической ёмкости рассчитывали по выходной кривой тиофена. За пропуск принималась концентрация тиофена в бензоле 0,0005% масс. Следует отметить, что на образцах цеолита, содержащих менее 5% масс. NiO,

невозможно достичь более глубокой очистки от тиофена. Применение цеолитов с содержанием в образце 7-10% масс. NiO позволяет получить бензол с остаточным содержанием тиофена менее 1 ppm. При этом динамическая ёмкость образцов по тиофену составляла примерно 0,22г/100г. Цеолиты NiCaX можно использовать на протяжении нескольких циклов работы. Десорбцию проводят в токе азота при 350⁰С. При этом адсорбционная ёмкость цеолита восстанавливается лишь на 50% от первоначальной. Окислительную регенерацию для выжигания кокса осуществляют при 400⁰С в токе воздуха, подаваемого с линейной скоростью 0,5 м/с. Это позволяет повысить адсорбционную ёмкость до 0,15г/100 (примерно 70% от первоначальной) и удерживать её на том же уровне в последующих циклах адсорбция – десорбция – окислительная регенерация.

В работе [22] подтверждена преимущественно химическая адсорбция тиофена из коксохимического бензола на модифицированном цеолите ZSM-5. Цеолит обрабатывали кипящим водным раствором Cu(NO₃)₂ и La(NO₃)₃, сушили при 120⁰С и прокаливали при 500⁰С. Адсорбцию проводили при контакте 1,5-2,0 г цеолита с 20-40 мл, тиофен содержащего бензола при температуре 21,36,47 и 61⁰С. Ёмкость цеолита составляет около 1% масс.

Приведенные результаты показывают, что применение цеолитов обеспечивает весьма тонкую и селективную очистку, однако их ёмкость недостаточна для реализации промышленного процесса.

Как следует из приведённых данных для очистки бензола от тиофена разработано множество процессов, из которых наиболее перспективны методы очистки на катализаторах, адсорбентах и цеолитах. Из цеолитов наиболее эффективен ZSM-5, однако его ёмкость по отношению к тиофену весьма ограничена, к тому же он дефицитен и дорог, и может применяться только для очистки сырья, содержащего менее 1 ppm серы. Наиболее целесообразным представляется комбинирование каталитической гидроочистки с последующей адсорбцией образующегося сероводорода.

1.2.6 Новые методы очистки бензола

Одним из нетрадиционных методов очистки сырого коксохимического бензола является экстрагирование ароматических углеводородов из фракции БТК сырого бензола смесью растворителей с последующей доочисткой от тиофена и непредельных углеводородов ионообменными смолами.

В работе исследована смесь растворителей, используемых на стадии экстракции, состоящая из диэтиленгликоля (ДЭГ) – 25% и диметилсульфооксида (ДМСО) – 75%. Добавление ДЭГ повышает селективность экстрагента при незначительном снижении его растворяющей способности.

На рисунке 1.1 представлена схема имитации процесса непрерывной противоточной экстракции из трех ступеней.

Каждый кружок на рис. 1.1 обозначает отдельную операцию экстракции в делительной воронке. В операции 1 определенное количество сырого бензола (СБ) экстрагируется смесью растворителей (С), экстракт (Э) сливается для дальнейшего выделения из него ароматических углеводородов, а рафинат (Р) экстрагируется свежим экстрагентом (С) в воронке 2. После этого экстракт подается в воронку 4, где взаимодействует с СБ, а рафинат экстрагируется в воронке 3. В процессе происходит обогащение экстракта ароматическими углеводородами. Результаты, полученные таким методом, приблизительно описывают имитируемый процесс непрерывной экстракции, и с увеличением числа операций (горизонтальные ряды на схеме) практически совпадают.

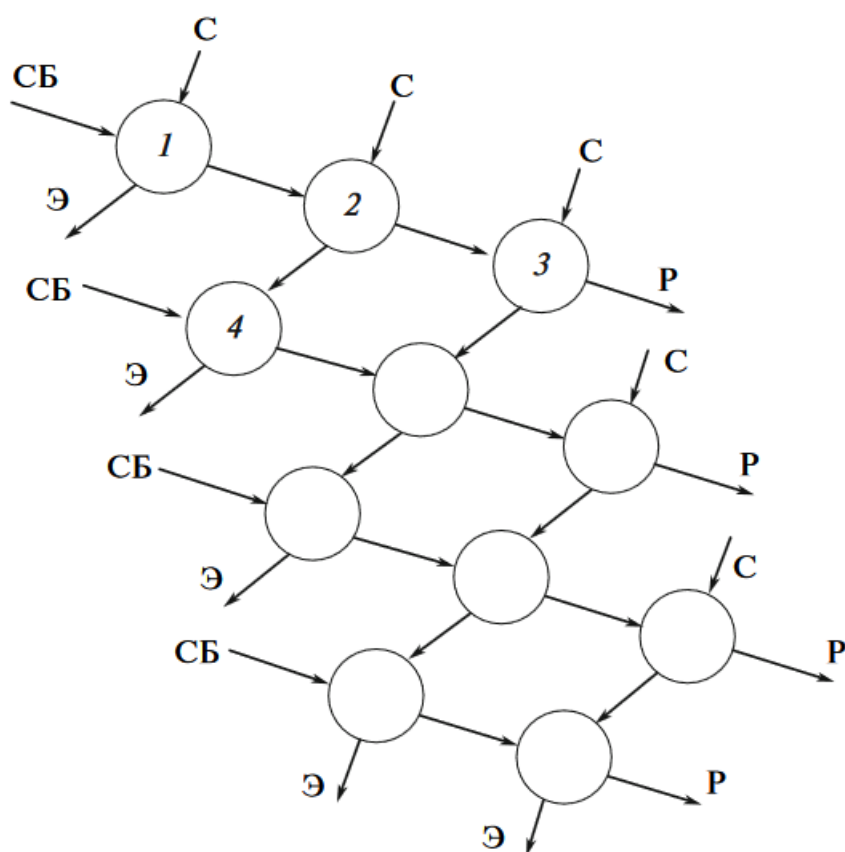
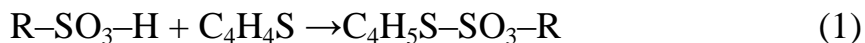


Рисунок 1.1 – Схема имитации процесса непрерывной противоточной экстракции из трех ступеней

Полученный экстракт подвергают однократному испарению в отпарной колонне, что позволяет освободить его от примесей, увлекаемых растворителем в процессе экстракции. Выделение ароматических углеводородов из обогащенного экстракта происходит в лабораторной ректификационной колонне. Данная очистка позволяет снизить содержание алканов и циклоалканов на 90% (до уровня, установленного ГОСТ 8448-78), при этом остается незначительное количество непредельных углеводородов и тиофена, что дает сконцентрировать в рафинате предельные и непредельные углеводороды и тиофен, не разрушая их. Это особенно важно, так как доказывает, что жидкостная экстракция позволяет очищать бензол от соединений различных классов с получением бензола нужной чистоты.

Для извлечения остаточного количества тиофена и непредельных углеводородов в работе предложена очистка на сильноокислом сульфокатионите. Основные примеси составили н-гептан, циклогексан и тиофен. Далее бензол подвергали очистке на сильноокислом сульфокатионите КУ-2. Ниже приведены возможные реакции процесса:



Под действием остатка серной кислоты в матрице катионита происходит не только сульфирование тиофена (1), но и его осмоление (2). Кроме процессов сульфирования и осмоления возможно также образование комплекса с серной кислотой. Применение катионита сухого в этом случае позволяет (помимо очистки) осушать готовый продукт. В схожем методе [4] при 70–130°C в присутствии C1–C3 алифатических альдегидов адсорбционная очистка ионообменной смолой позволяет снизить содержание тиофена до 0.6 г/т.

Отработанный катионит может служить отличной добавкой к шихте в количестве 3%, позволяющей при незначительном увеличении серы в получаемом коксе повысить его качество. Данное исследование довольно подробно описано в работе [5]. С точки зрения экономики процесса, замена ионообменных смол на сульфоуголь позволит значительно снизить затраты на очистку, но вызовет затруднения с утилизацией отработанного сульфоугля. Дальнейшие исследования по очистке бензола ионообменными смолами будут направлены на извлечение тиофеновой фракции из отработанного катионита. Тиофен и его гомологи на катионите находятся в основном в виде сульфосоединений, поэтому необходимо провести гидролиз тиофенсульфокислот. Подобная работа проводилась при извлечении тиофена из кислой смолки цехов ректификации [6].

Основная проблема экстракционной очистки фракции БТК – постепенное осмоление экстрагента, снижение его эффективности, что требует его регенерации. Основные компоненты, вызывающие смоление, это непредельные и сернистые примеси, способные полимеризоваться с образованием высококипящих продуктов. Образованию тяжелых смолистых веществ способствуют пониженное значение рН циркулирующего экстрагента (<7), окисление экстрагента в присутствии кислорода различных концентраций [7]; поэтому сначала фракцию БТК подвергали очистке на сульфокатионите от непредельных и тиофена, а затем – экстракции. Однако эта схема очистки разрушает тиофен, который мог быть выделен в процессе экстракции в рафинате, и требует большого количества ионообменной смолы, что экономически невыгодно. Последующая утилизация катионита в коксовой батарее приведет к накоплению сернистых веществ в системе коксохимического производства и увеличению содержания серы в получаемом коксе, что заставило отказаться от данной схемы. Наиболее оптимальным вариантом остается применение сульфокатионита в качестве тонкой доочистки бензола от тиофена и непредельных углеводородов, что позволит одновременно осушать готовую продукцию.

На рис. 1.2 представлена принципиальная технологическая схема процесса комплексной очистки фракции БТК сырого коксохимического бензола. Подлежащий очистке сырой бензол поступает в экстракционную колонну 1, в верхнюю часть которой одновременно подается экстрагент, а нижнюю – рисайкл, поступающий из отпарной колонны 4. В экстракционной колонне происходит растворение ароматических углеводородов в растворителе и выделение неароматических примесей в качестве рафината. Последний выводится сверху колонны, проходит холодильник 2, поступает в колонну водной промывки 3 для выделения увлеченного растворителя. Водный раствор растворителя выводится снизу

колонны и подается в верхнюю часть экстракционной колонны одновременно с основной массой растворителя.

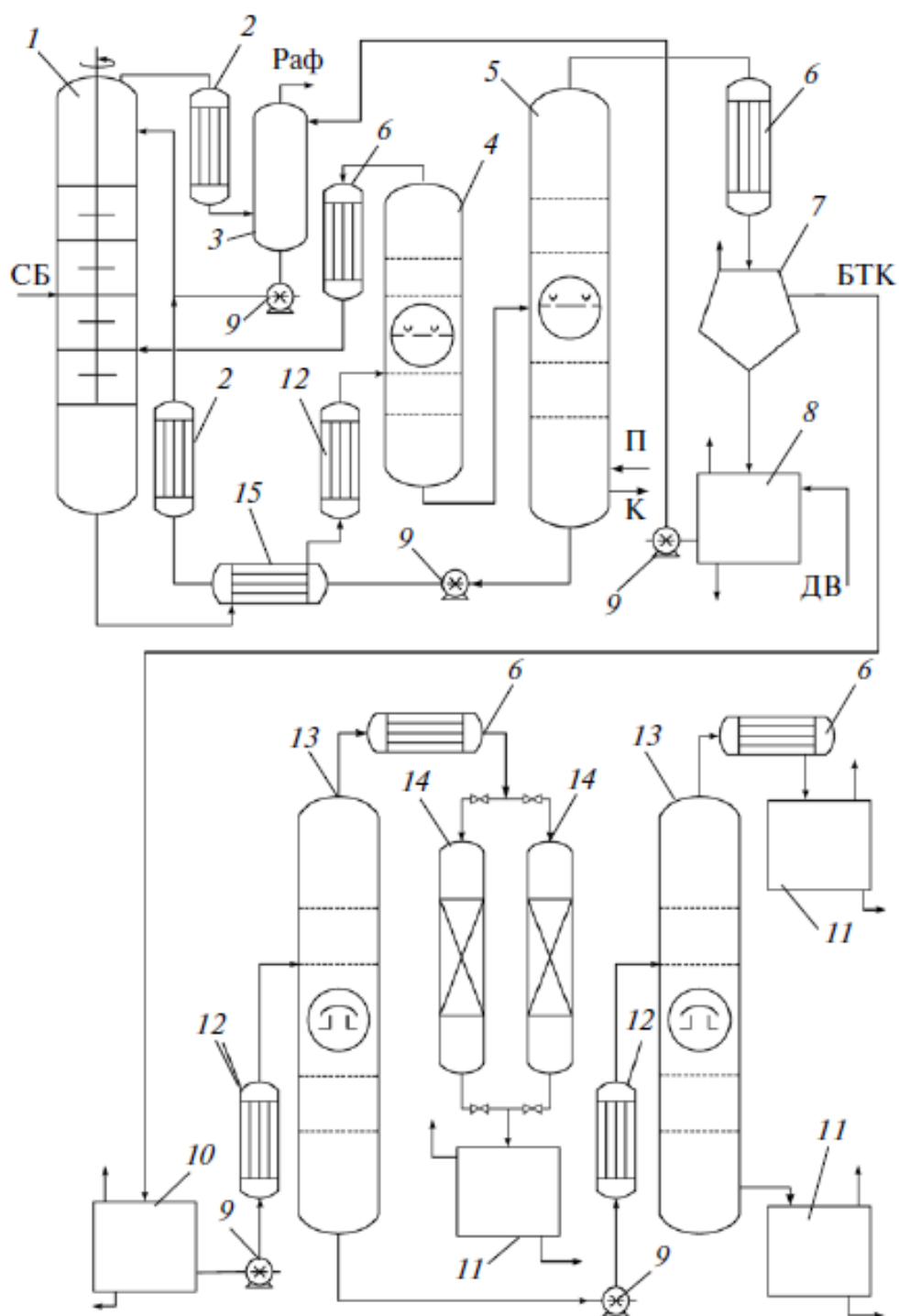


Рисунок 1.2 - Принципиальная технологическая схема процесса

Снизу экстракционной колонны выводится растворитель с содержащимися в нем ароматическими углеводородами, подогревается

сначала в теплообменнике экстракт-экстрагент 15, затем в решофере 12 и подается в отпарную колонну 4, где происходит однократное испарение экстракта с выделением с верха колонны неароматических примесей с известным количеством легких ароматических углеводородов, которые, пройдя дефлегматор 6, возвращаются в экстрактор в качестве рисайкла. Далее экстракт из отпарной колонны подают в исчерпывающую колонну 5, где происходит окончательное выделение ароматических углеводородов из растворителя острым паром. Вместе с последними испаряется также некоторое количество воды. Колонна снабжена подогревателем, благодаря которому не происходит обводнения растворителя, так как сохраняется его температура выше 100°C. Растворитель с низа исчерпывающей колонны возвращается насосом 9 на экстракцию, проходя теплообменник экстракт-экстрагент 15, где отдает свое тепло экстракту, идущему в отпарную колонну (тем самым происходит экономичная утилизация тепла). Далее растворитель поступает в водяной теплообменник 2, где охлаждается технической водой до необходимой для экстракции температуры. Пары из исчерпывающей колонны поступают в дефлегматор 6, откуда направляются в сепаратор 7. Выделившаяся в сепараторе вода насосом подается в колонну водной промывки рафината 3, а оттуда – в экстракционную колонну 1. Таким образом, вода находится в замкнутом цикле, что исключает возможность существенных потерь растворителя. Углеводородный слой, представляющий собой ароматические углеводороды, после дополнительного нагрева в решофере 12 поступает в ректификационную колонну 13. В первой колонне происходит разделение фракции БТК на бензол и ТК-фракцию, которая после дополнительного нагрева разделяется во второй колонне на толуол и смесь ксилолов, которые после охлаждения в дефлегматоре 6, поступают в сборники готовой продукции 11.

Бензол, выходящий из первой ректификационной колонны, после конденсации подвергается доочистке в адсорбционной колонне 14 и

поступает в сборник 11. Отработанный катионит утилизируется в коксовой печи и заменяется новым, при этом очистка бензола происходит во второй адсорбционной колонне. Несмотря на большие эксплуатационные затраты для извлечения 90% сырья, при получении бензола для синтеза и чистого толуола экстракционная очистка может быть экономически оправданной [23].

Таким образом, существует множество вариантов промышленной реализации процесса очистки бензола от содержащихся в нем примесей, в частности тиофена, каждый из которых обладает своими достоинствами и недостатками. Задачей исследователей является разработка такой технологии, которая будет отличаться высокими показателями селективности при малых затратах энергии и простым аппаратным оформлением.

Постановка задачи:

Анализ предложенных в последние годы методов очистки бензола от ненасыщенных и сернистых соединений показывает, что основным направлением исследований является совершенствование существующих сернокислотной и каталитической технологии гидроочистки, проводятся активные исследования в области разработки нетрадиционных процессов сероочистки.

Учитывая описанные выше достоинства и недостатки существующих методов, в качестве способа очистки была выбрана хемосорбция, так как данный метод не требует дополнительных капитальных затрат. Кроме того, в процессе хемосорбции не образуются производственные отходы в виде сточных вод и газовых выбросов. Потребуется только замена заложенных проектом стандартных цинковых поглотителей типа ГИАП, НИАП ПС, загруженных в форконтактные колонны, на универсальный хемосорбент, способный сорбировать тиофен.

Существуют производимые за рубежом импортные тиофеновые поглотители, основным активным компонентом которых является медь, но их рекомендуют использовать в тандеме со стандартными поглотителями сернистых. Для того, чтобы не усложнять форконттактную очистку тандемной загрузкой двух катализаторов-сорбентов, отдельно сорбирующих тиофен и сернистые соединения, возникла необходимость единого адсорбента, способного сорбировать тиофен и другие сернистые соединения. Для этой цели хорошо подходит биметаллический сбалансированный медь-цинковый катализатор КСО 3-ей марки, предназначенный для низкотемпературной конверсии оксида углерода водяным паром в производстве аммиака. Баланс меди и цинка в катализаторе данной марки составляет 30/30%. Предположительно, что медь будет сорбировать тиофен, а цинк - остальные сернистые соединения, как в тандемной загрузке двух сорбентов.

Кроме четкого баланса химического состава катализатора, очень важную роль играет форма катализатора. Общеизвестно, что экструдированная форма сорбента имеет большую динамическую емкость по сорбируемому веществу, нежели таблетированная, за счет более развитой поверхности. На рисунках 1.3 и 1.4 приведены фотографии поверхности экструдированной и таблетированной форм катализатора, выполненные под микроскопом в прямом и отраженном свете при 55-кратном увеличении, из которых видно, что экструдированная форма имеет более развитую поверхность. На основании вышеизложенного, для экспериментальной работы был выбран сбалансированный по меди и цинку катализатор КСО 3-ей марки в экструдированной форме.



Рисунок 1.3 Экструдат

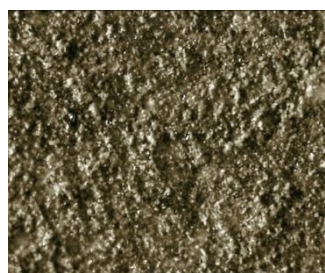


Рисунок 1.4 Таблетка

2 СУЩЕСТВУЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА

Технологическая схема стадии гидрирования бензола на ПАО «КуйбышевАзот» приведена в приложении А.

Бензол со склада центробежным насосом 1 подается в трубное пространство теплообменника 2. Здесь он испаряется, смешивается с циркуляционным газом и свежим водородом, и смесь нагревается за счет тепла реакционной смеси, поступающей из реактора 7. Необходимое соотношение газ : бензол (8:1) достигается циркуляцией газа компрессором 4. Свежий водород подается в нагнетательную линию компрессора 4, чтобы регулятором автоматически поддерживать давление в цикле. Из теплообменника 2 исходная смесь поступает в паровой подогреватель 3, который служит для нагревания при пуске, а при нормальной работе гарантирует лишь поддержание бензола в парообразном состоянии. Далее смесь поступает в форконттактную колонну 5, где она очищается на медь-магниевом катализаторе от сернистых соединений. Очищенная смесь (содержание серы менее 0,00001%) поступает в реакторы гидрирования. В трубчатый реактор 6 загружается катализатор (около 60 % от общего количества), разбавленный инертным материалом. Тепло реакции снимается кипящей в межтрубном пространстве водой.

Модернизации узла очистки бензола от сернистых соединений предполагает замену медь - магниевого катализатора на сорбент-катализатор марки К-СО.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Характеристика сырья и вспомогательных материалов

Бензол

Химическая формула C_6H_6

Легко воспламеняющаяся жидкость с резким запахом.

Т кипения: $+ 80,5^{\circ}C$.

В воде нерастворим. Хорошо растворим в спирте, эфире.

Удельный вес при $20^{\circ}C$: $878-880 \text{ кг/м}^3$

Молекулярная масса: $84,16 \text{ г/моль}$

Водород

Химическая формула H_2

Бесцветный газ без запаха и вкуса. Значительно легче воздуха. Горит бесцветным пламенем.

Пожаровзрывоопасен.

Пределы взрываемости с воздухом 4-75% об.

Азот

Химическая формула N_2

Бесцветный газ без запаха и вкуса.

При обычных условиях не реагирует с металлом, газом. Не горюч и не поддерживает горения.

Катализатор марки К-СО

Катализатор представляет собой изоморфную смесь карбонатов меди и цинка с добавками соединений марганца, алюминатов кальция и выпускается в виде формованных гранул цилиндрической формы серого или серо-зеленого цвета. Растворим в кислотах и нерастворим в воде.

В таблице 3.1 приведены значения физико-химических показателей, которым должен соответствовать катализатор, согласно требованиям технических условий[24], а также результаты проверки соответствия

качества катализатора этим требованиям. Методики определения показателей приведены в Приложении А.

Таблица 3.1 Физико-химические свойства катализатора

Наименование показателя	Нормы ТУ	Результаты анализов
Внешний вид	Гранулы цилиндрической формы	
Размер, мм		
диаметр	5,0±2,0	5,1
длина	4,0±15,0	9,9
Насыпная плотность, г/см ³	1,20±0,2	1,2
Массовая доля потерь при прокаливании при тем-ре 900 ⁰ С %, в том числе влаги	не более 33,0	27,1
Массовая доля меди в пересчёте на CuO,%	30,0±5,0	30,08
Массовая доля цинка в пересчёте на ZnO,%	30,0±5,0	30,04
Массовая доля марганца в пересчёте на MnO,%	не более 1,5	0,7

3.2 Описание установки

Испытания проводились на проточной лабораторной установке.

Рисунок 3.1 Схема лабораторной установки очистки бензола от тиофена



Проточная лабораторная установка предназначена для изучения каталитических процессов и испытания катализаторов при атмосферном давлении в интервале температур 0 – 600⁰С.

В ходе работы планировалось определить динамическую емкость катализатора по тиофену, потому что именно эта величина является лимитирующей для пробега катализатора. В виду того, что используемый бензол имеет содержание тиофена не более 0,5 ppm, для ускорения экспериментальной работы была приготовлен бензол с содержанием тиофена 130 ppm.

Далее катализатор дробился до фракции 2 мм и загружался в кварцевый реактор на подложку из кварцевого стекла размером зерна 3мм. Объем загруженного катализатора 23 см³, вес 26,3 гр. Сверху загружалось кварцевое стекло с размером зерна 3мм и объемом загрузки 6 см³, для создания зоны испарения жидкого бензола подаваемого перистальтическим насосом. После чего реактор подсоединялся к линии подачи сырья от насоса.

Перед определением динамической емкости катализатор восстанавливался водородо-азотным замещением при температуре 180-200⁰С. Завершение восстановления оценивали по полному прекращению сорбционной и реакционной влаги. Расход азота и водорода регулировали, судя по показанию реометров 1,2.

Непосредственно сам процесс хемосорбции вели при температуре 150-160⁰С при объемной скорости 1 час⁻¹. Герметичность системы в ходе процесса отслеживалась по моновакууметру 3 и счетчику пузырьков 9.

Работа велась до проскока тиофена, отбор бензола на анализ производился из колбоприемника 8.

Условия проведения эксперимента

Катализатор - (фракции 2мм)

Объёмная скорость -1 час⁻¹

Давление – атмосферное

Таблица 3.2 Восстановление катализатора

Время	Температура, С ⁰	Расход, л/ч		Примечание
		Н ₂	Н ₂	
1	2	3		4
11.02.2019				
8.30	-	-	14	
8.50	50	-	14	
9.10	80	1,8	14	
9.15	85	2,75	10	
9.20	90	3,85	10	
9.25	95	4,7	6,0	

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3		4
9.40	120	5,9	-	
10.00	140	5,9	-	Выделяется каплями влага
10.25	160	5,9		
11.00	180	5,9		
16.00	180	-	4,0	Установку остановили
12.02.2019				
8.30	-	5,9		
10.00	160	5,9		Влаги выделилось 2,8 см ³
15.00	180	-	4,0	Установку остановили
Восстановление завершено				

Анализ проб на измерение массовой доли содержание тиофена в очищенном бензоле проводился методом газо-жидкостной хроматографии, выполнялись через два часа.

На хроматографе марки «Цвет 560» с пламенно-фотометрическим детектором:

колонка – 15% 1,2,3 трицианэтоксипропан на диатомите;

газ – носитель азот;

расход газа-носителя 2-3л/час;

температура колонки – 55⁰С;

температура испарителя – 100⁰С;

объем пробы (микрошприц) – 1 мкл.

3.3 Результат испытания

Проскок тиофена наступил после 30,5 часов работы, то есть за это время произошло насыщение катализатора тиофеном, и процесс хемосорбции его прекратился.

Проведенный эксперимент показал принципиальную возможность хемосорбции тиофена на катализаторе, первично разработанном и предназначенном для другого процесса.

3.3.1 Расчет динамической емкости

Методика расчёта [25-27]

Зная объем пропущенного через катализатор бензола, содержание тиофена в данном бензоле, а также объем и вес катализатора рассчитаем динамическую емкость (до проскока) катализатора по тиофену по формуле (3.1)

$$a = \frac{m_{\text{тиофена}}}{m_{\text{катализатора}}} \cdot 100\% , \quad (3.1)$$

где $m_{\text{тиофена}}$ – масса тиофена поглощенного катализатором, г;

$m_{\text{катализатора}}$ – масса катализатора загруженного в реактор, г.

$$a = \frac{0,0792}{26,3} \cdot 100\% = 0,3\%$$

Массу тиофена находим по формуле (3.2)

$$m_{\text{тиофена}} = \frac{m_{\text{бензола}} \cdot C_{\text{тиофена}}}{100} , \quad (3.2)$$

где $m_{\text{бензола}}$ – масса бензола пропущенного через катализатор, г;

$C_{\text{тиофена}}$ – концентрация тиофена в бензоле, %.

Массу бензола находим по формуле (3.3)

$$m_{\text{бензола}} = V_{\text{бензола}} \cdot \rho_{\text{бензола}} , \quad (3.3)$$

где $V_{\text{бензола}}$ – объем бензола пропущенного через катализатор, м³;

$\rho_{\text{бензола}}$ – плотность бензола, кг/м³

Объём бензола находим по формуле (3.4)

$$V_{\text{бензола}} = G \cdot t_{\text{работы}} , \quad (3.4)$$

где G – нагрузка, см³/час;

$t_{\text{работы}}$ – время работы катализатора до проскока, час.

$$V_{\text{бензола}} = 23 \cdot 30,5 = 701,5 \text{ см}^3$$

$$m_{\text{бензола}} = 701,5 \cdot 0,869 = 609,6 \text{ г}$$

$$m_{\text{тиофена}} = \frac{609,6 \cdot 0,0130}{100} = 0,0792 \text{ г}$$

Таким образом, динамическая емкость по тиофену (до проскока) катализатора конверсии оксида углерода паром КСО 3-ей марки составляет 0,3% от веса катализатора, что является приемлемым результатом.

3.3.2 Расчет количества адсорбента, необходимого для загрузки в форконттактную колонну

Принимаем диаметр форконттактной колонны 1,2 м.

Высота колонны между входным и выходным штуцером составляет 5 м.

Тогда объем необходимого для загрузки катализатора можно вычислить как объем цилиндра, который рассчитываем по формуле (3.5)

$$V_{\text{цилиндра}} = h_{\text{цилиндра}} \cdot S_{\text{основания}} , \quad (3.5)$$

где $h_{\text{цилиндра}}$ – высота колонны между штуцерами, м;

$S_{\text{основания}}$ – площадь основания, м^2 .

Площадь основания находим по формуле (3.6)

$$S_{\text{основания}} = \frac{d^2 \cdot \pi}{4}, \quad (3.6)$$

где d – диаметр колонны, м.

$$S_{\text{основания}} = \frac{1,2^2 \cdot 3,14}{4} = 1,13 \text{ м}^2$$

$$V_{\text{цилиндра}} = h_{\text{цилиндра}} \cdot S_{\text{основания}} = 5 \cdot 1,13 = 5,65 \text{ м}^3$$

Зная объем загруженного катализатора, и насыпную плотность, вычисляем массу катализатора для загрузки:

Насыпная плотность показывает вес катализатора в определенном объеме и измеряется в единицах – г/см^3 (кг/дм^3 , т/м^3).

Насыпная плотность

$$\rho_{\text{нас.}} - 1,2 \text{ т/м}^3$$

Массу катализатора для загрузки определяем по формуле (3.7)

$$m_{\text{катализатора}} = V_{\text{катализатора}} \cdot \rho_{\text{нас.}}, \quad (3.7)$$

где $V_{\text{катализатора}}$ – объем катализатора загруженного в реактор, м^3 ;

$\rho_{\text{нас.}}$ – насыпная плотность т/м^3

$$m_{\text{катализатора}} = 5,65 \cdot 1,2 = 6,78 \text{ т}$$

Таким образом, для загрузки в форконтактную колонну потребуется 6,78 тонны катализатора КСО 3-ей марки.

3.3.3 Расчет пробега катализатора до насыщения его тиофеном

Зная массу катализатора, его объем, динамическую емкость по тиофену, нагрузку по бензолу на агрегат, содержание тиофена в бензоле вычисляем пробег катализатора до его насыщения.

Для расчета возьмем максимально заложенное содержание тиофена в бензоле и максимальную нагрузку на агрегат гидрирования бензола. Максимальное содержание тиофена, в бензоле допускаемое [28] составляет 0,5ppm. Максимальная нагрузка на агрегат гидрирования бензола составляет 6 м³/час, она ограничена производителем катализатора гидрирования бензола исходя из его технических характеристик. Рассчитываем по формуле (3.8)

$$m_{\text{бензола}} = Q_{\text{по бензолу}} \cdot \rho_{\text{бензола}}, \quad (3.8)$$

где $Q_{\text{по бензолу}}$ – производительность колонны по бензолу за месяц, м³;

$\rho_{\text{бензола}}$ – плотность бензола, г/см³.

Производительность по бензолу находим по формуле (3.9)

$$Q_{\text{по бензолу}} = G_{\text{бензолу}} \cdot 24 \cdot 30, \quad (3.9)$$

где $G_{\text{бензолу}}$ – нагрузка по бензолу, м³/час;

24 часа в сутках;

30 дней в месяце.

$$Q_{\text{по бензолу}} = 6 \cdot 24 \cdot 30 = 4320 \text{ м}^3$$

$$m_{\text{бензола}} = 4320 \cdot 0,869 = 3754,08 \text{ т}$$

$$m_{\text{тиофена}} = \frac{m_{\text{бензола}} \cdot C_{\text{тиофена}}}{100} = \frac{3754,08 \cdot 0,00005}{100} = 0,001877 \text{ г}$$

$$a = \frac{0,001877}{6,78} \cdot 100\% = 0,0277\%$$

Рассчитанная сероёмкость катализатора по тиофену до проскока составляет – 0,3%.

За месяц поглотилось адсорбентом 0,0277% тиофена.

Приблизительный срок пробега катализатора:

$$0,3:0,0277 = 10,8 \text{ месяцев}$$

Таким образом, через ~ 10,8 месяцев эксплуатации в довольно жестких условиях (максимальная нагрузка, максимальное содержание тиофена) катализатор насыщается и перестает сорбировать тиофен. В свою очередь это довольно приличный пробег. В виду образования устойчивых сульфидов, регенерация катализатора на производственной площадке не представляется возможной, регенерация на фабриках производящих катализаторы нерентабельна. Но, тем не менее, катализатор после выгрузки не является производственным отходом и не захоранивается на полигоне, а отправляется на предприятия цветной металлургии, которые охотно берут его в переработку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной квалифицированной работе рассмотрена модернизация установки очистки бензола, заключающаяся в замене медь-магниевого катализатора на сорбент-катализатор, способного сорбировать как тиофен, так и другие сернистые соединения, изначально предназначенный для другого процесса. Лабораторные испытания данного сорбента показали, что он обладает достаточной сероёмкостью и эксплуатация его может составить ориентировочно одиннадцать месяцев. Это позволило бы получить положительный экономический эффект продления срока службы дорогостоящего импортного никелевого катализатора на стадии производства капролактама-гидрирования бензола.

Выбранный метод имеет следующие преимущества перед другими возможными способами очистки бензола от тиофена:

- Отсутствие капитальных затрат в связи с использованием уже имеющегося оборудования
- Достижение значительного экономического эффекта за счет увеличения пробега дорогостоящего импортного катализатора
- Отсутствие факторов, ухудшающих экологическую обстановку ввиду безотходности процесса
- Применение более доступного и менее качественного сырья
- Частичный возврат материальных средств за счет сдачи в переработку на цветную металлургию отработанного катализатора-сорбента

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Analysis of Treatment Methods of Coal Crude Benzene/ E. S. Mikhaylova, Z. R. Ismagilov/ Chemistry for Sustainable Development 25 (2017) p. 115-125
2. David A. Foti. CMAI: Benzene markets to remain tight through 2007/ David A. Foti. // Oil & Gas Journal. 2005 -V. 103. -№11. - p. 50-53.
3. Соколов В. З., Харлампович Г. Д. Производство и использование ароматических углеводородов/ Харлампович Г. Д. – М.: Химия, 1980 г. 336 с.
4. Коляндр Л. Я. Новые способы переработки сырого бензола/ Коляндр Л. Я. – М.: Химия, 1976. 192 с.
5. Лейбович Р.Е., Яковлева Е.И., Филатов А.Б. Технология коксохимического производства/ под ред. Г.Д. Харлампович, И.С. Булгакова. – М.: Metallurgy, 1982 г. 360 с.
6. Патент РФ 2119472. Способ очистки бензола/ Бегов И.Ф., Аленкин А.В., Дергилев Н.Д. и др./ АО "АЛВИ". 1998
7. Харламов Г.Д., Кауфман А.А. Технология коксохимического производства: уч. для вузов. – М.: Metallurgy, 1995.
8. Патент РФ 2135444. Способ очистки бензола от сернистых соединений/ Полевой. А.С., Проскурин А.М./ ЗАО «Максим инжиниринг», 1999.
9. Михайлова Е.С.,Исмагилов З.Р. Анализ методов очистки каменноугольного сырого бензола// Химия в интересах устойчивого развития. –2017. –Т.25,№2. –С.117-128.
10. Баннов П.Г., Варшавский О.М., Поляков А.А. и др. Получение чистого бензола. М.: ЦНИИТЭнефтехим. - 1994. - 50с.
11. Toulhoat, H.; Raybaud, P. "Catalysis by transition metal sulfides: from moleculartheory to industrial application". // IFP Energies nouvelles; 2013; 832.

12. Schade, T.; Andersson, J.T.; "Speciation of Alkylated Dibenzothiophenes in a Deeply Desulfurized Diesel Fuel".// *Energy & Fuels*; 2006; 20; 1614-1620.
13. Cristol, S.; Paul, J.F.; Payen, E.; Bougeard, D.; Hafner, J.; Hutschka, F. "Theoretical study of benzothiophene hydrodesulfurization on MoS₂".// *Stud. Surf. Sci. Catal.*; 1999; 127; 327-334.
14. Гайле А.А., Залищевский Г.Д., Гафур Н.Н. и др. Выделение ароматических углеводородов из риформата. *Химия и технология топлив и масел.* — №3. — 2004 С. 10-13.
15. Залищевский Г.Д., Гайле А.А., Яковлев А.А. и др. Экономическая эффективность комбинированных методов выделения аренов С₆-С₈ из риформатов экстрактивной ректификацией с последующей экстракцией. *Нефтепереработка и нефтехимия.* №9 - 2004. С. 31-34.
16. Семенова С.А., Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р., Лырщиков С.Ю. Влияние озонирования на изменение углеводородного состава каменноугольного сырого бензола // *Кокс и химия.* –2013. –№6. –С.36-40.
17. Семенова С.А., Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р. Состав смолистых продуктов озонирования сырого бензола // *Кокс и химия.* –2013.–№1.– С.40-44.
18. Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р., Захаров Ю.А. Выявление влияния озонирования в присутствии CoAu/C катализатора на изменение компонентного состава каменноугольного сырого бензола // *Вестник Кузбасского государственного технического университета.* –2013.– №5.–С.66-69.
19. Справочник нефтехимика. Т.2 Под ред. С.К. Огородникова – Л: Химия, 1978.-592 с.
20. Патент РФ № 2094114, Адсорбент для очистки газов от сероводорода Рабинович Г.Л., Сорокин Н.И., Красий Б.В. и др./ опубл. 27.10.1997/

21. Харитонов Л.К., Алексеева Р.В. и др. Адсорбент для очистки бензола от тиофена. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1990. - №2.- С.6-9
22. Tan X., Wang X. Удаление тиофена из бензола угольного источника жидкостной адсорбцией на модифицированном синтетическом цеолите ZSM-5 //Chin. I. Chem. Eng. – 1999. - №1. С.91
23. Новые способы очистки сырого коксохимического бензола/ Вагнер С.Э., Трясунов Б.Г. / ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА, 2012, № 4, с. 23–27
24. ТУ 113-03-2004-92 «Катализатор конверсии оксида углерода КСО»
25. Г. А. Данциг Каталитическая и хемосорбционная очистка углеводородных газов от сернистых соединений: учебное пособие для рабочих профессий. – М.- 1979.- 80с.
26. Скобло А.И. и др. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. – М: ООО Недра-Бизнесцентр, 2000.- 677с.
27. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии.- М: Химия – 1981.- 812с.
28. ГОСТ 9572-93 Бензол нефтяной. Технические условия

ПРИЛОЖЕНИЕ А



Технологическая схема гидрирования бензола

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Измерение показателей качества катализатора проводится по ТУ 113-03-2004-92 «Катализатор конверсии оксида углерода КСО» [25]

1 Определение насыпной плотности

1.1 Аппаратура, посуда

Весы лабораторные - по ГОСТ 24104 среднего (III) класса точности с наибольшим пределом взвешивания

2 кг или по ГОСТ Р 53228.

Набор (1 мг – 2 кг) F₁ - по ГОСТ 7328..

Цилиндр 1(2)-1000-2 - по ГОСТ 1770.

1.2 Проведение испытания

В предварительно взвешенный с точностью до первого десятичного знака цилиндр ёмкостью 100 см³ засыпают катализатор порциями и хорошо уплотняют осторожным постукиванием о деревянную подставку.

Наполнив цилиндр до метки, встряхивают его содержимое до тех пор, пока объем катализатора не будет постоянным и равным 100см³, после чего цилиндр с катализатором взвешивают с той же точностью.

1.3 Обработка результатов

Насыпную плотность катализатора вычисляют по формуле $X = \frac{m}{100}$

где m - масса цилиндра с катализатором, г;

V - объем катализатора, см³.

$$X = \frac{120,0065}{100} = 1,20 \text{ г/см}^3$$

$$X = \frac{120,1025}{100} = 1,20 \text{ г/см}^3$$

$$X = \frac{120,2029}{100} = 1,20 \text{ г/см}^3$$

2 Определение массовой доли потерь катализатора при прокаливании

2.1 Аппаратура, посуда, реактивы

Весы лабораторные - по ГОСТ 24104 высокого (II) класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г или по ГОСТ Р 53228 .

Набор (1 мг – 200 г) F₁ - по ГОСТ 7328.

Электропечь СНОЛ-1,6.2,5.1/11-ИЗ - по ТУ 16-681.139 или любая другая, обеспечивающая температуру нагрева (900±10) °С.

Тигель В-50 – по ГОСТ 19908 или тигель низкий 3 - по ГОСТ 9147 .

Эксикатор 1(2)-140 - по ГОСТ 25336, заполненный хлористым кальцием, предварительно прокаленным при температуре 250 °С -300 °С в течение двух часов.

Кальция хлорид обезвоженный (кальций хлористый) - по ТУ 6-09-4711.

2.2 Проведение анализа

1,0000 – 2,0000 г тонко растертого катализатора взвешивают в предварительно прокаленном до постоянной массы и взвешенном с той же точностью тигле.

Затем тигель с катализатором помещают в электропечь, постепенно нагревают до температуры (900±10) °С, выдерживают в течение 2 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с той же точностью.

Прокаливание повторяют по 1 ч до постоянной массы.

2.3 Обработка результатов

Массовую долю потерь катализатора при прокаливании (X₁) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \cdot 100\%$$

где m₁ - масса тигля с навеской катализатора до прокаливания, г;

m₂ - масса тигля с навеской катализатора после прокаливания, г;

m₀ – навеска исследуемого продукта, г.

1) m_{тигля пус.} 48,5214г

$m_{\text{тигля +нав.}} 49,5214\text{Г}$

$m_{\text{тигля после прок.}} 49,2504\text{Г}$

$m_{\text{исс.пр.}} 1,000\text{Г}$

$$X = \frac{49,5214 - 49,2504}{1,000} \cdot 100\% = 27,1\%$$

2) $m_{\text{тигля пус.}} 56,1432\text{Г}$

$m_{\text{тигля +нав.}} 57,6432\text{Г}$

$m_{\text{тигля после прок.}} 57,2352\text{Г}$

$m_{\text{исс.пр.}} 1,500\text{Г}$

$$X = \frac{57,6432 - 57,2352}{1,500} \cdot 100\% = 27,2\%$$

3) $m_{\text{тигля пус.}} 50,4302\text{Г}$

$m_{\text{тигля +нав.}} 51,4302\text{Г}$

$m_{\text{тигля после прок.}} 51,1602\text{Г}$

$m_{\text{исс.пр.}} 1,000\text{Г}$

$$X = \frac{51,4302 - 51,1602}{1,000} \cdot 100\% = 27,0\%$$

$$X_{\text{ср.}} = 27,1\%$$

3 Определение массовой доли оксида меди (CuO)

Метод основан на восстановлении йодистым калием двухвалентной меди в одновалентную в слабокислом растворе. Выделившийся йод, титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

3.1 Аппаратура, посуда, реактивы и растворы

Весы лабораторные - по ГОСТ 24104 высокого (II) класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г или по ГОСТ Р 53228.

Набор (1 мг – 200 г) F₁ - по ГОСТ 7328.

Электропечь СНОЛ-1,6.2,5.1/11-ИЗ - по ТУ 16-681.139 или любая другая, обеспечивающая температуру нагрева (900±10)°С.

Электроплитка закрытого типа – по ГОСТ 14919 мощностью 800 Вт, или другая указанной мощности.

Бюретка 1-2-2-5 - по ГОСТ 29251.

Колба 2-500-2 - по ГОСТ 1770.

Пипетка 2-2-50 - по ГОСТ 29169.

Пипетка 2-2-2-10 –по ГОСТ 29227.

Мензурка 50 - по ГОСТ 1770.

Стакан В(Н)-1-250 ТС - по ГОСТ 25336.

Тигель В-50 – по ГОСТ 19908 или тигель низкий 3 - по ГОСТ 9147.

Бумага лакмусовая синяя – по ТУ 6-09-3404.

Калий надсерноокислый – по ГОСТ 4146.

Калий йодистый - по ГОСТ 4232.

Кислота серная - по ГОСТ 4204, раствор разбавленный 1:1.

Кислота уксусная - по ГОСТ 61.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163, раствор с массовой долей 1 %; готовят по ГОСТ 4517.

Натрий серноватистоокислый (тиосульфат натрия) - по ГОСТ 27068, раствор концентрации

$c (Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,1$ моль/дм³ (0,1 н.); готовят по ГОСТ 25794.2.

Натрия гидроокись (натрия гидроксид) - по ГОСТ 4328, раствор с массовой долей 10 %; готовят по ГОСТ 4517.

Вода дистиллированная - по ГОСТ 6709.

3.2 Подготовка к анализу

0,5000 г тонко растертого катализатора смешивают в тигле с 10,0 г надсерноокислого калия, сверху засыпают еще 2,0 г надсерноокислого калия, ставят в холодную или слабо нагретую (300 °С) электропечь, повышают температуру до 800 °С, выдерживая при этой температуре 30 мин. Плав должен быть прозрачным. Тигель охлаждают, помещают в стакан и растворяют плав в горячей дистиллированной воде с добавлением 10 см³

раствора серной кислоты. Затем тигель вынимают, обмывают над стаканом дистиллированной водой и продолжают нагревать до полного растворения плава. Содержимое стакана переводят в мерную колбу, охлаждают, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

3.3 Проведение анализа

Из мерной колбы отбирают пипеткой 50 см^3 испытуемого раствора, приготовленного по 3.2, помещают в коническую колбу и нейтрализуют раствором гидроксида натрия до образования осадка или по лакмусовой бумажке. Затем приливают 15 см^3 уксусной кислоты, добавляют $3,0 \text{ г}$ йодистого калия, закрывают пробкой и после перемешивания оставляют на 10 мин в темном месте. Выделившийся йод титруют раствором серноватистокислового натрия. В конце титрования приливают $0,5 - 1,0 \text{ см}^3$ раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски.

3.4 Обработка результатов

Массовую долю оксида меди (CuO) (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{V \cdot 0,007954 \cdot K \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 50 \cdot (100 - X_1)},$$

где V - объем раствора серноватистокислового натрия концентрации $0,1 \text{ моль/дм}^3$, израсходованный на титрование испытуемого раствора, см^3 , $0,007954$ - масса оксида меди, соответствующая 1 см^3 раствора серноватистокислового натрия концентрации точно $0,1 \text{ моль/дм}^3$, K - коэффициент поправки раствора серноватистокислового натрия концентрации $0,1 \text{ моль/дм}^3$;

m - масса навески катализатора, г;

X_1 - массовая доля потерь катализатора при прокаливании, %.

1) $m = 0,5000 \text{ г}$

$$V_T = 13,8 \text{ см}^3$$

$$X_2 = \frac{13,8 \cdot 0,007954 \cdot 1,000 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{0,5000 \cdot 50 \cdot (100 - 27,1)} = 30,1\%$$

$$2) m = 0,5012\text{г}$$

$$V_T = 13,9 \text{ см}^3$$

$$X_2 = \frac{13,9 \cdot 0,007954 \cdot 1,000 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{0,5012 \cdot 50(100-27,1)} = 30,2\%$$

$$3) m = 0,5008\text{г}$$

$$V_T = 13,75 \text{ см}^3$$

$$X_2 = \frac{13,75 \cdot 0,007954 \cdot 1,000 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{0,5008 \cdot 50(100-27,1)} = 29,96\%$$

$$X_{\text{ср.}} = 30,08\%$$

4 Определение массовой доли оксида марганца (MnO)

Метод основан на окислении двухвалентного марганца йоднокислым калием до марганцовой кислоты, интенсивность окраски которой измеряют на фотоэлектроколориметре при длине волны 540 нм.

4.1 Аппаратура, посуда, реактивы и растворы

Весы лабораторные - по ГОСТ 24104 высшего (II) класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г или по ГОСТ Р 53228.

Набор (1 мг – 200 г) F₁ - по ГОСТ 7328.

Колориметр фотоэлектрический концентрационный марки КФК-2 по ТУ 3-3.1766 или аналогичный прибор другого типа, обладающий той же чувствительностью определения.

Секундомер – по ТУ 25-1819.0021 или любой другой.

Электроплитка закрытого типа - по ГОСТ 14919 мощностью 800 Вт или любого другого типа указанной мощности.

Бюретка 1-2-2-10-0,05 - по ГОСТ 29251.

Колба Кн-2-250-34 ТХС - по ГОСТ 25336.

Колбы 2-100-2, 2-1000-2 - по ГОСТ 1770..

Мензурки 250, 1000 - по ГОСТ 1770.

Пипетка 2-2-50 - по ГОСТ 29169.

Пипетка 2-2-2-10 - по ГОСТ 29227.

Калий йоднокислый импортный (ч.д.а.), или натрий йоднокислый мета (натрия метапериодит) - по ТУ 6-09-02-190, раствор с массовой долей 5 %; готовят следующим образом: 50,0 г йоднокислого калия растворяют в 800 см³ раствора азотной кислоты, раствор охлаждают, разбавляют дистиллированной водой до 1 дм³ и перемешивают.

Кислота азотная - по ГОСТ 4461, раствор разбавленный 1:1.

Кислота серная - по ГОСТ 4204.

Кислота ортофосфорная - по ГОСТ 6552.

Марганец (II) сернокислый 5-водный - по ГОСТ 435.

Стандартный раствор с массовой концентрацией 0,1 мг/см³ MnO (раствор А); готовят следующим образом: 0,3398 г сернокислого марганца растворяют в дистиллированной воде, добавляют 20 см³ серной кислоты, охлаждают, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Титр приготовленного раствора проверяют комплексометрически по ГОСТ 10398.

Стандартный раствор с массовой концентрацией 0,02 мг/см³ MnO (раствор Б); готовят из раствора А соответствующим разбавлением.

Смесь серной и ортофосфорной кислот; готовят следующим образом: 150 см³ серной и 150 см³ ортофосфорной кислот последовательно приливают при непрерывном перемешивании к 700 см³ дистиллированной воды.

Вода дистиллированная - по ГОСТ 6709.

4.2 Проведение анализа

10-50 см³ раствора, приготовленного по 3.2, переносят пипеткой в коническую колбу. Далее поступают также, как и при построении градуировочного графика и измеряют оптическую плотность в тех же условиях с тем же контрольным раствором.

4.3 Обработка результатов

Массовую долю оксида марганца (MnO) (X_3) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{m_1 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot V \cdot 100 - X_1 \cdot 1000},$$

где V - объем раствора, взятый для анализа, см³;

m_1 - масса оксида марганца, найденная по градуировочному графику, мг;

X_1 - массовая доля потерь катализатора при прокаливании, %;

m - масса навески катализатора, г.

$$1) D_1 = 0,075 \quad m_1 = 0,128$$

$$X_3 = \frac{0,128 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{0,5000 \cdot 25 \cdot 100 - 27,1 \cdot 1000} = 0,7\%$$

$$2) D_2 = 0,077 \quad m_1 = 0,129$$

$$X_3 = \frac{0,129 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{0,5012 \cdot 25 \cdot 100 - 27,1 \cdot 1000} = 0,71\%$$

$$3) D_3 = 0,075 \quad m_1 = 0,128$$

$$X_3 = \frac{0,128 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{0,5008 \cdot 25 \cdot 100 - 27,1 \cdot 1000} = 0,7\%$$

$$X_{\text{ср.}} = 0,7\%$$

5 Определение массовой доли оксида цинка (ZnO)

Метод основан на титровании цинка трилоном Б в слабощелочной среде (рН 8-9) в присутствии индикатора метилтимолового синего. Алюминий и кальций маскируют фторидом аммония, медь – тиомочевинной.

Марганец в вышеуказанных условиях образует комплекс с трилоном Б, что должно быть учтено при обработке результатов.

5.1 Аппаратура, посуда, реактивы и растворы

Весы лабораторные - по ГОСТ 24104 высокого (II) класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г или по ГОСТ Р 53228.

Набор (1 мг – 200 г) F₁ - по ГОСТ 7328.

Электроплитка закрытого типа - по ГОСТ 14919 мощностью 800 Вт или любого другого типа указанной мощности.

Бюретка 1-2-2-5 - по ГОСТ 29251.

Колба Кн-2-250-34 ТХС - по ГОСТ 25336

Колба 2-1000-2 - по ГОСТ 1770.

Мензурка 100 - по ГОСТ 1770.

Шпатель 2(3) - по ГОСТ 9147.

Пипетка 2-2-25 - по ГОСТ 29169.

Пипетки 2-1-2-2, 2-1-2-5, 2-1-2-10 - по ГОСТ 29227.

Стакан В(Н)-600 ТХС - по ГОСТ 25336.

Аммоний фтористый - по ГОСТ 4518, раствор с массовой долей 10 %.

Аммиак водный – по ГОСТ 3760.

Аммоний хлористый – по ГОСТ 3773.

Буферный раствор (рН 10); готовят следующим образом: 20,0 г хлористого аммония растворяют в дистиллированной воде, добавляют 100 см³ раствора аммиака, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³.

Вода дистиллированная - по гост 6709.

Кислота серная - по ГОСТ 4204, раствор разбавленный 1:1.

Метилтимоловый синий, индикаторная смесь; готовят по ГОСТ4919.1.

Соль динатриевая этилендиамин - N,N,N',N' - тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) - по ГОСТ 10652, раствор концентрации $c(1/2C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O) = 0,05$ моль/дм³ (0,05 н.); готовят следующим образом: 9,3060 г трилона Б растворяют в 500 см³ дистиллированной воды при нагревании, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Тиомочевина - по ГОСТ 6344, раствор с массовой долей 10 %.

Этилендиамина дигидрохлорид - по ТУ 6-09-11-1305, раствор с массовой долей 10 %.

5.2 Проведение анализа

Отбирают пипеткой 25 см³ испытуемого раствора, приготовленного по 3.2, переносят в коническую колбу, нейтрализуют раствором аммиака, добавляя его по каплям при перемешивании до начала выпадения гидроксидов, затем подкисляют раствором серной кислоты до растворения

гидроксидов от одной капли. Добавляют в колбу 10 см³ раствора тиомочевины, 10 см³ раствора фтористого аммония, 2 см³ буферного раствора, приливают дистиллированную воду до общего объема 100 см³, на кончике шпателя вносят индикатор и титруют при энергичном перемешивании раствором трилона Б до перехода окраски раствора от сине-фиолетовой к серой.

Допускается для лучшего фиксирования точки эквивалентности при титровании трилоном Б добавлять 5 см³ раствора этилендиамина.

5.3 Обработка результатов

Массовую долю оксида цинка (ZnO) (X_4) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_4 = \frac{V \cdot 0,002034 \cdot K \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25 \cdot (100 - X_1)} - X_3 \cdot 1,147,$$

где V -объем раствора трилона Б концентрации 0,05 моль/дм³, израсходованный на титрование, см³;

0,002034 - масса оксида цинка, соответствующая 1 см³ раствора трилона Б концентрации точно 0,05 моль/дм³, г;

K - коэффициент поправки раствора трилона Б концентрации 0,05 моль/дм³;

m - масса навески катализатора, г;

X_1 - массовая доля потерь катализатора при прокаливании, %;

X_3 - массовая доля MnO, %;

1,147 - коэффициент пересчета MnO на ZnO.

$$V_T = 26,9 \text{ см}^3$$

$$X_4 = \frac{26,9 \cdot 0,002034 \cdot 1,003 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{0,5000 \cdot 25 \cdot (100 - 27,1)} - 0,7 \cdot 1,147 = 30,03\%$$

$$V_T = 27,0 \text{ см}^3$$

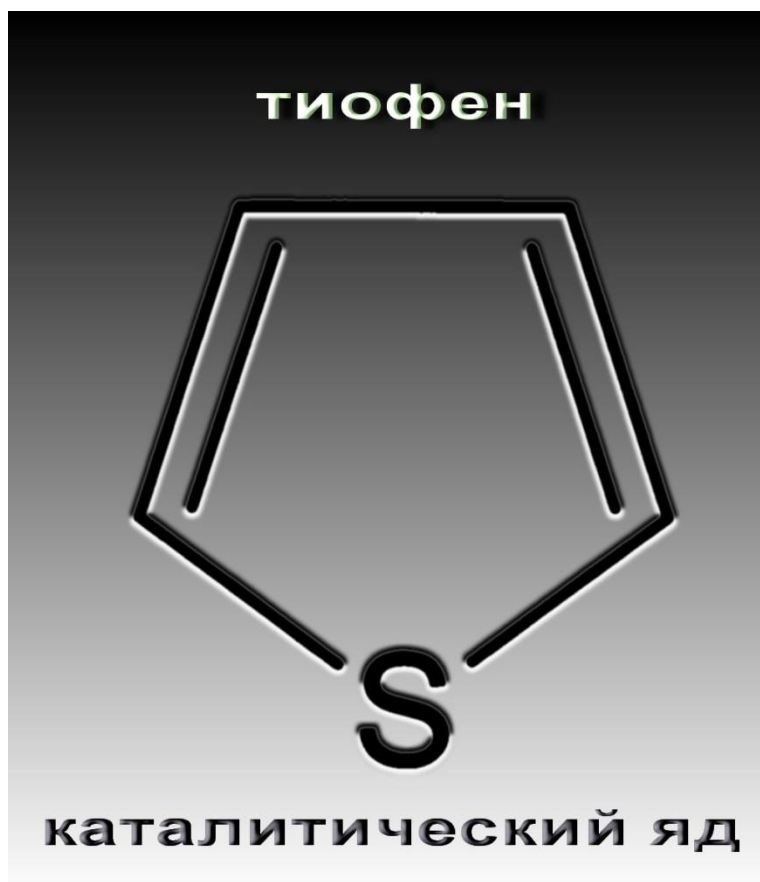
$$X_4 = \frac{27,0 \cdot 0,002034 \cdot 1,003 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{0,5012 \cdot 25 \cdot (100 - 27,1)} - 0,7 \cdot 1,147 = 30,07\%$$

$$V_T = 26,9 \text{ см}^3$$

$$X_4 = \frac{26,9 \cdot 0,002034 \cdot 1,003 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{0,5008 \cdot 25 \cdot (100 - 27,1)} - 0,7 \cdot 1,147 = 30,03\%$$

$$X_{\text{ср.}} = 30,04\%$$

ПРИЛОЖЕНИЕ В



Бесцветная жидкость с запахом бензола

$M_r = 84,14$ г/моль

$\rho = 1,051$ г/см³

$T_{\text{кип}} = 84,2$ °С

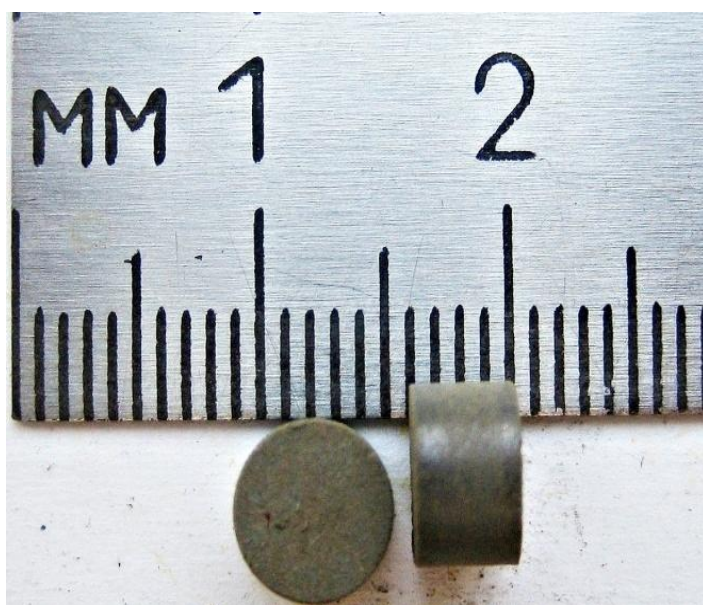
$T_{\text{плав}} = - 38$ °С

$T_{\text{крит}} = 307,2$ °С

Образцы катализаторов К-СО



Экструдированный катализатор



Катализатор в форме таблетки