

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.02 Энерго– и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии  
и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки / специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему «Внедрение технологии очистки от сернистых соединений изопентановой  
фракции производства изопренового каучука»

Обучающийся

С.В. Королев

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

(ученая степень, ученое звание, Инициалы Фамилия)



Тольятти 2022



**Росдистант**

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ ДИСТАНЦИОННО

## Аннотация

Выпускная квалификационная работа (ВКР) состоит из 80 страниц, 16 таблиц, 22 рисунка и 54 источников литературы.

Цель работы: снижение потребления сырья для очистки изопентановой фракции от «Управления Татнефтьгазпереработка» и сокращения количества циклов регенерации катализатора «Никель на Кизельгуре».

Графическая часть бакалаврской работы содержит: узел очистки изопентановой фракции от сернистых соединений; таблицы материального и теплового баланса.

В теоретической части был проведен анализ работы действующей установки на сырье от «Управления Татнефтьгазпереработка», были рассмотрены способы очистки углеводородного сырья от сернистых соединений.

Для очистки изопентановой фракции от сернистых соединений был предложен способ смешения крепкого раствора едкого натра с изопентановой фракции в статическом смесителе с дальнейшим отстоем эмульсии в гидравлически заполненном отстойнике для разделения фаз.

В расчетной части был составлен материальный и тепловой балансы очистки изопентановой фракции от сернистых соединений.

## Содержание

|   |    |
|---|----|
| Введение.....   | 3  |
| 1 Получение изопентана-растворителя из изопентановой фракции.....                 | 5  |
| 1.1 Описание технологической схемы.....   | 5  |
| 1.2 Теоретический анализ гидрирования ацетиленовых соединений .....               | 17 |
| 1.3 Анализ работы установки .....   | 18 |
| 2 Внедрение технологии очистки изопентановой фракции от сернистых соединений..... | 23 |
| 2.1 Щелочная очистка.....   | 23 |
| 2.2 Материальный баланс.....  | 31 |
| 2.3 Тепловой баланс.....  | 42 |
| 2.4 Процесс извлечения серосодержащих соединений.....                             | 44 |
| 2.5 Технологический расчет смесителя .....  | 55 |
| 2.6 Подбор вспомогательного оборудования.....                                     | 67 |
| Заключение .....  | 74 |
| Список используемых источников.....   | 75 |

## Введение

В процессе производственной деятельности ресурсы, используемые на предприятии, занимают одно из ведущих мест, поэтому задача ресурсосбережения с определением оптимального соотношения ресурсов на предприятии актуальна во все времена.

Рациональное использование ресурсов на промышленных предприятиях является одним из основных условий снижения потерь, что сказывается на финансовой эффективности производства. Одновременно с этим энергосберегающий путь невозможен без внедрения перспективных технологий, оборудования и материалов, модернизации производства при одновременном улучшении среды и условий жизнедеятельности человека.

На сегодняшний день на ООО «Тольяттикаучук» при получении изопентана-растворителя применяется химическая очистка изопентановой фракции от циклопентадиена. Процесс проходит на установке ИП-4 производства СКИ.

С начала 2020 года с переходом ООО «Тольяттикаучук» в группу компании ПАО «Татнефть» в качестве сырья для получения изопентана-растворителя используется изопентановая фракция от нового поставщика – "Управления Татнефтегазпереработка», которая отличается повышенным содержанием циклопентадиена,  $\alpha$ -ацетиленовых соединений и общей серы, а также завышенным значением показателя «бромное число» относительно ранее используемой фракции с ПАО «СИБУР Холдинг»

Высокое содержание серы в сырье приводит к повышению массовой доли серосодержащих соединений в реакционной массе узла химической очистки изопентана от циклопентадиена. Сернистые соединения, содержащиеся в изопентане-сырце, контактируя с катализатором "Никель на кизельгуре", вызывают его отравление, и, как следствие, оказывает негативное влияние на эффективность гидрирования, что приводит к необходимости увеличивать частоту проведения регенерации и замены катализатора.

На фракции ПАО «СИБУР Холдинг» межрегенерационный пробег реактора гидрирования составлял 700-1000 тонны изопентановой фракции, на фракции от «Управления Татнефтьгазпереработка» - 100 - 250 тонн. Увеличиваются регенерационные циклы и как следствие возрастают затраты на энергоресурсы применяемые в данной операции.

В связи с необратимостью дезактивации катализатора сернистыми соединениями требуется перегруз катализатора 1 раз в год, ранее перегруз проводили 1 раз в 10 лет, что приводит к вопросу по хранению, реализации или утилизации отработанного катализатора, при дополнительной закупке новой партии катализатора.

С целью снижения влияния сернистых соединений на активность катализатора «Никель на Кизельгуре» увеличено содержание калиевой щелочи в реакционной массе узла химической очистки изопентановой фракции от циклопентадиена, что привело к необходимости вывода и утилизации побочного продукта – фракции изопентан-бутанольной, в настоящее время потребителей нет на данного вида продукцию. В связи с частичным выводом реакционной массы увеличилась частота подпитки свежими реагентами (циклогексанол и н-бутанол) увеличивая УНР.

Цель работы: снижение потребления сырья для очистки изопентановой фракции и сокращение количества циклов регенерации катализатора.

Задачи работы:

- предложить и обосновать концепцию модернизации действующей установки очистки;
- рассчитать материальный и тепловые балансы модернизируемой установки;
- выполнить необходимые конструктивные расчеты, провести подбор необходимого оборудования;
- оценить экономическую эффективность модернизации.

# **1 Получение изопентана-растворителя из изопентановой фракции**

## **1.1 Описание технологической схемы**

Производственный процесс на установке ИП-4, входящая в состав производства синтетического изопренового каучука (СКИ) направлен на получение изопентана-растворителя путем очистки от микропримесей изопентановой фракции.

Процесс получения изопентана-растворителя состоит из следующих технологических стадий:

- химическая очистка изопентана от циклопентадиена путем обработки циклогексаноном в присутствии калиевой щелочи в бутиловом спирте;
- отмывка изопентана от карбонильных соединений паровым конденсатом;
- очистка изопентана от ацетиленовых соединений методом гидрирования на катализаторе «Никель на кизельгуре»;

Вспомогательные стадии процесса:

- активация катализатора;
- регенерация катализатора;
- пассивация (окисление) катализатора.

### **1.1.1 Химическая очистка изопентана от циклопентадиена**

Химическая очистка изопентана от циклопентадиена (ЦПД) заключается в обработке изопентана циклогексаноном в присутствии раствора калиевой щелочи в бутиловом спирте. Циклогексанон избирательно вступает в реакцию с циклопентадиеном с образованием фульвенов и воды, формула реакции представлена на рисунке 1.

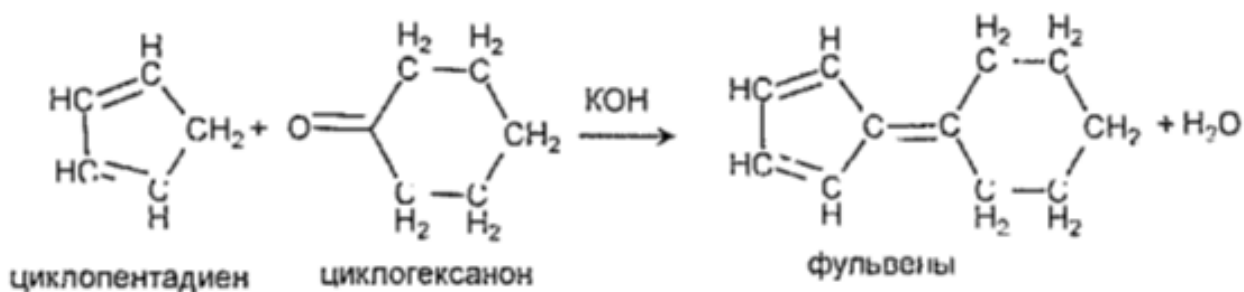


Рисунок 1 – Формула реакции с циклопентадиеном с образованием фульвенов и воды

Изопентановая фракция из отделения ИП-20-30 через подогреватель 92, подается в реактор 145. При содержании щелочи в реакционной смеси менее 0,1% мас. подача изопентановой фракции в реактор 145 в течении определенного времени производится через емкость 144, в которую загружена твердая щелочь. Подача циклогексанола и бутанола осуществляется из емкостей 102а и 56. Бутанол из емкости 56, циклогексанон из емкости 102а насосом 102 подаются в реактор 145. В реакторе 145 происходит реакция взаимодействия циклопентадиена, содержащегося в изопентане с циклогексаноном в присутствии раствора калиевой щелочи в бутиловом спирте. Технологическая схема узла химической очистки изопентана представлена на рисунке 2.

Далее реакционная смесь из реактора 144 поступает в колонну 145 для ректификации изопентана от продуктов реакции – фульвенов и не прореагировавших химических реагентов. Кубовая жидкость (смесь изопентана, бутанола, циклогексанона и продуктов реакции) возвращается в процесс. По мере потерь циклогексанона и бутанола, что определяется аналитическим контролем, система подпитывается подачей свежих порций реагентов. Изопентан с верха колонны поступает на следующую стадию очистки – отмывка от карбонильных соединений.





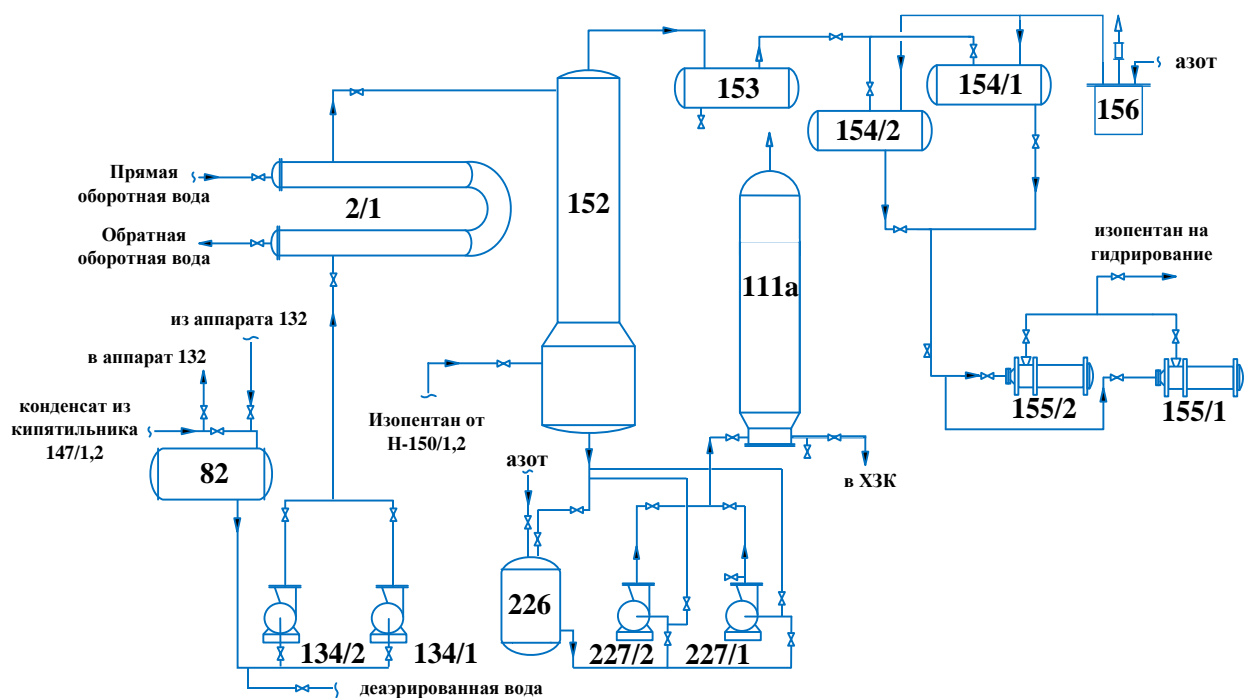
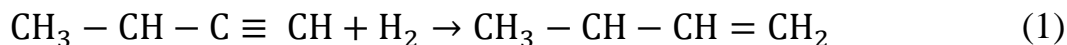


Рисунок 3 - Технологическая схема узла отмывки от карбонильных соединений

### 1.1.3 Гидрирование ацетиленовых соединений в изопентане

Изопентан после отмывки из емкости 154/1,2 насосом 155 через теплообменник 132, подается в нижнюю часть реактора 3/2 или 158/1(2) для гидрирования ацетиленовых соединений. Ацетиленовые соединения представляют собой в основном изопропилацетилен и пропилацетилен, которые гидрируются в изоамилены по реакции 1.



Кроме гидрирования ацетиленовых соединений в реакторе гидрируются и диеновые углеводороды, такие как изопрен, изоамилены, тем самым снижая бромное число изопентана. Гидрирование осуществляется на катализаторе «Никель на кизельгуре» электролитическим водородом, поступающим в нижнюю часть реактора с установки ТИБА. Расход водорода, подаваемого на гидрирование в реактор 3/2 (158/1,2) выдерживается в пределах от 20 до 40 м<sup>3</sup> на тонну изопентана, в зависимости от селективности катализатора. На

рисунке 4 представлена технологическая схема узла гидрирования ацетиленовых соединений в изопентане-сырце. Изопентан, смешанный с водородом, проходит снизу-вверх через слой катализатора, на активной поверхности которого происходит реакция гидрирования и поступает в сепаратор 173, где происходит отделение непрореагировавшего водорода от изопентана. Из сепаратора 173 изопентан, очищенный от ацетиленовых соединений, стекает в емкость 140. Изопентан, уносимый водородом из сепаратора 173, через емкость 128/3 поступает в конденсатор 129а/3, охлаждаемый рассолом, где конденсируется. Конденсат сливается в емкость 129/3 с последующим возвращением в процесс. Водород и инерты стравливаются в атмосферу. Изопентан из емкости 140 насосом 141 подается на установки БК-5, ТИБА и ИП-5.

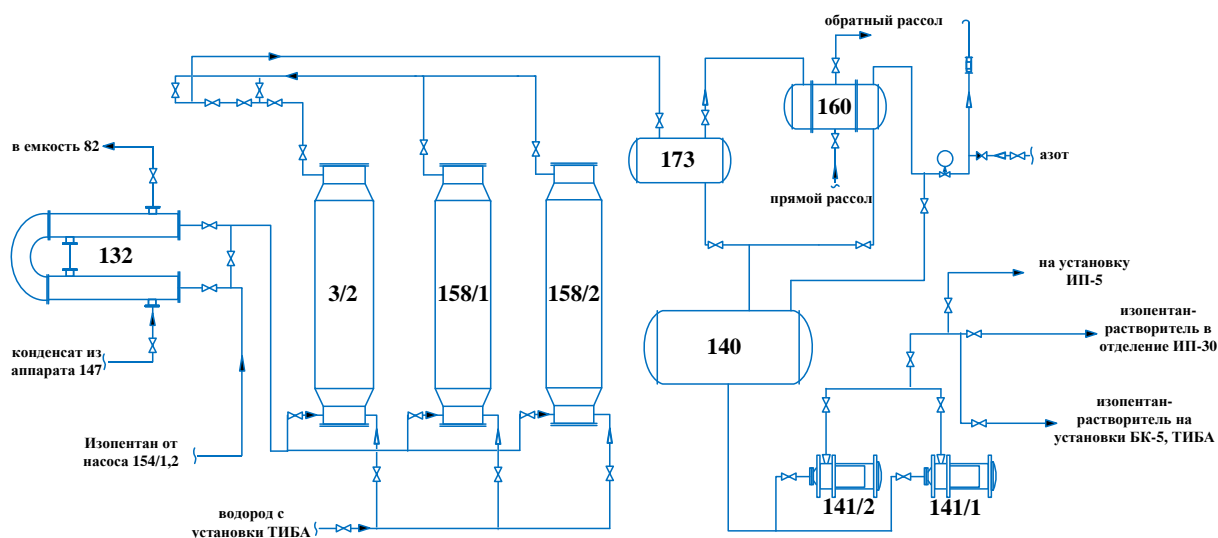


Рисунок 4 – Узел гидрирования ацетиленовых соединений

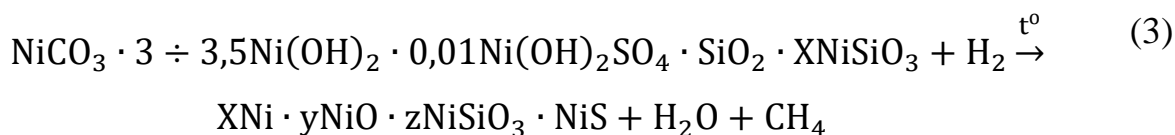
#### 1.1.4 Цикл активации катализатора

Катализатор «Никель на кизельгуре» поступает на установку как в пассивированном виде, в виде окиси никеля («черный» катализатор), так и в свежеприготовленном стаблетированном виде («зеленый» катализатор).

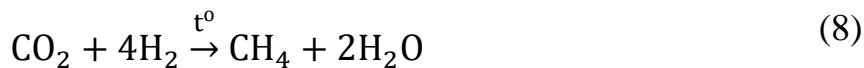
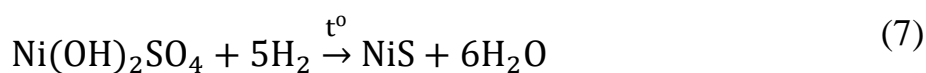
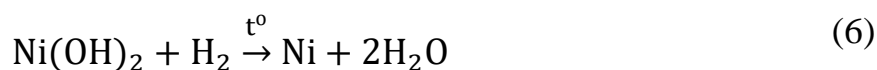
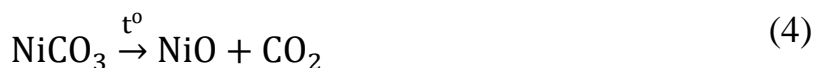
Вновь загруженный в реактор гидрирования катализатор необходимо активировать, т.е. восстановить никель в токе водорода. Контур подготовки катализатора к активации представлен на рисунке 4. При активации катализатора, поступившего в пассивированном виде («черный»), восстановление никеля протекает по уравнению 2:



При активации катализатора, поступившего в свежеприготовленном виде («зеленый»), восстановление никеля протекает по уравнению 3:



По стадиям, уравнения 4-8:



Перед активацией катализатора систему необходимо продуть азотом, схема представлена на рисунке 5.

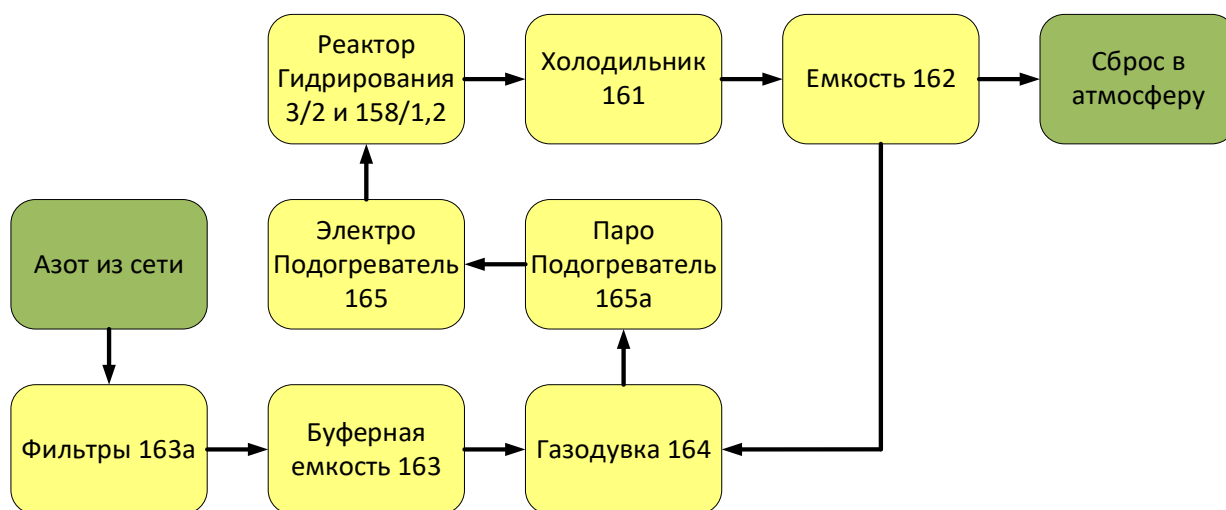


Рисунок 5 – Блок схема продувки узла активации катализатора азотом

После продувки системы азотом для активации катализатора с установки ТИБА принимается электролитический водород, который поступает во всасывающую линию газодувки 164. На рисунке 6 представлена схема узла активации катализатора. Газодувкой 164 электролитический водород подается в подогреватель 165а, где нагревается за счет тепла пара и через электроподогреватель 165, где нагревается до диапазона температур от 350 до 400°C. Нагретый электролитический водород после электроподогревателя 165 поступает в реактор гидрирования и, проходя через слой катализатора сверху вниз, нагревает его. Образовавшиеся в результате реакции восстановления никеля пары воды, непрореагировавший водород поступают в холодильник 161, далее в емкость 162, где вода отстаивается и периодически дренируется в ХЗК. Охлажденный поток водорода поступает на всас газодувки 164, туда же подается свежий водород для подпитки системы.

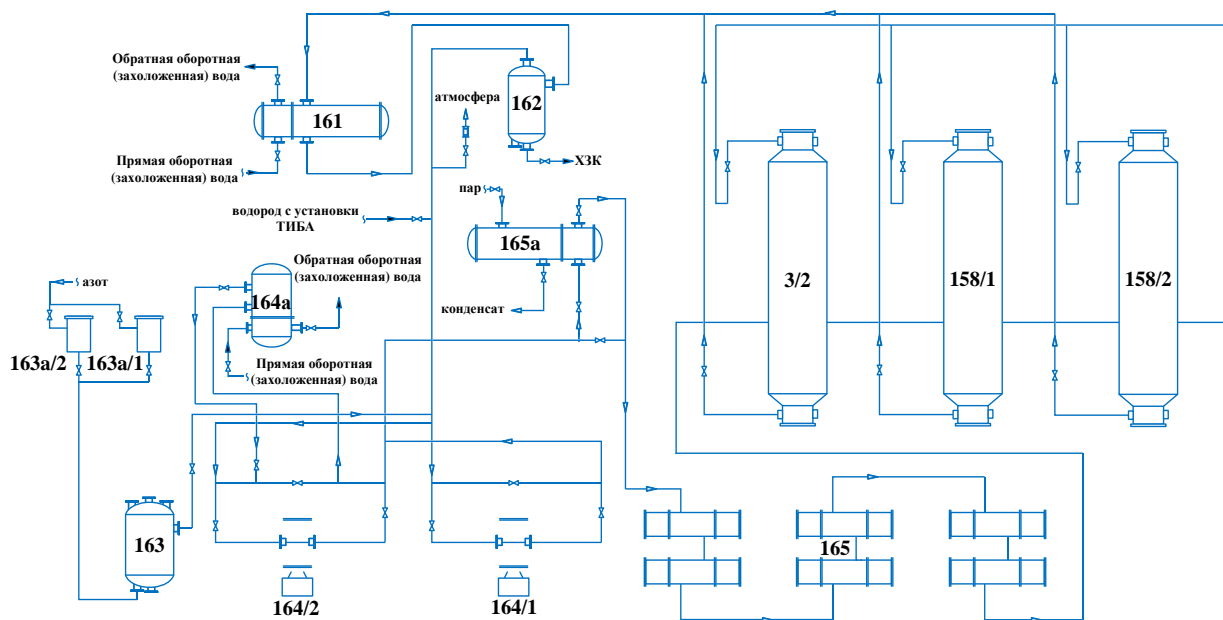


Рисунок 6 – Схема узла активации катализатора

Процесс активации катализатора ведется циркулирующим водородом со скоростью от 1500 до 2000  $\text{нм}^3/\text{ч}$  с температурой в слое катализатора от 250 до 340°C. С целью предотвращения накопления в системе метана и углекислого газа, образующихся в процессе активации катализатора, производится сброс части циркулирующего газа из емкости 162 в атмосферу. По окончании активации пароподогреватель 165а и электроподогреватель отключаются, а циркуляция водорода продолжается с целью снижения температуры в реакторе. При достижении температуры газа на выходе из реактора в диапазоне от 20 до 25 °С подача водорода в реактор прекращается, и реактор продувается азотом в течение часа. Во избежание разогрева катализатора реактор необходимо заполнить изопентаном. Особую опасность представляет применяемый в процессе гидрирования ацетиленовых соединений катализатор «Никель на кизельгуре», который в активном состоянии энергично окисляется на воздухе, при этом возможно его загорание.

### **1.1.5 Цикл регенерации и пассивации катализатора**

В процессе гидрирования катализатор постепенно теряет свою активность. Для восстановления его активности реактор 3/2 (158/1,2) периодически выводится из работы для проведения регенерации катализатора. При этом предварительно производится переключение на резервный реактор. Регенерация катализатора проводится аналогично активации «черного» катализатора, путем циркуляции горячего водорода через слой катализатора до полного отсутствия паров воды и метана в циркулирующем газе.

### **1.1.6 Пассивация (окисление) катализатора**

В процессе работы катализатор постоянно теряет активность, и реактор перегружается свежим катализатором. Перед выгрузкой отработанный катализатор подвергается пассивации (окислению). Пассивация протекает по уравнению 9:



Для этого реактор отключается из технологической схемы, освобождается от углеводородов и продувается азотом до полного отсутствия углеводородов в продувочном газе. В освобожденный, продутый азотом и отглушенный от действующей системы реактор подается пар в течение 24 часов по временной линии, которая подсоединяется к свободному штуцеру в нижней зоне реактора для отпарки адсорбированных углеводородов. Сброс пара и отпаренных углеводородов осуществляется из реактора в атмосферу. После отпарки углеводородов реактор заполняется водой. По временной линии в нижнюю часть реактора подается технологический воздух, который проходит через реактор, заполненный водой. Количество подаваемого воздуха при окислении регулируется вручную. В случае резкого повышения температуры в реакторе необходимо уменьшить или прекратить подачу технологического воздуха. Постепенно количество воздуха, подаваемого на пассивацию, увеличивается и, когда температура в слое катализатора

перестает повышаться и пойдет на снижение, процесс пассивации считается законченным. При установлении в реакторе температуры от 20 до 25 °С слить воду в химзагрязненную канализацию и приступить к выгрузке катализатора.

### 1.1.7 Нормы технологического режима

Нормы технологического режима установки ИП-4 очистки изопентановой фракции от ацетиленовых соединений представлены в таблице 1 [40].

Таблица 1 - Нормы технологического режима установки ИП-4 согласно ТР-ИП-4-24-17

| Наименование показателя                                   | Норма согласно ТР-ИП-4-24-17               |
|---|--|
| Химическая очистка изопентана от циклопентадиена          |  |
| Температура в реакторе 145                                | 40-60 °С                                   |
| Давление верха реактора 145                               | 1,0-2,0 кгс/см <sup>2</sup>                |
| Давление колонны 146                                      | 0,2-1,0 кгс/см <sup>2</sup>                |
| Наименование показателя                                   | Норма согласно ТР-ИП-4-24-17               |
| Флегмовое число колонны 146                               | 1,7-2,3                                    |
| Температура в кубе колонны 146                            | Не более 80 °С                             |
| Отмывка изопентана от карбонильных соединений             |  |
| Массовое отношение подачи конденсата к изопентану         | 1:1 т/т (по весу)                          |
| Температура конденсата, подаваемого на отмывку изопентана | Не выше 25 °С                              |
| Гидрирование ацетиленовых соединений в изопентане         |  |
| Температура изопентана на входе в реактор 3/2 (158/1,2)   | 20-40 °С                                   |
| Расход водорода на гидрирование в реактор 3/2 (158/1,2)   | 20-40 м <sup>3</sup> на 1 тонну изопентана |
| Давление в сепараторе 173                                 | 0,8-2,5 кгс/см <sup>2</sup>                |
| Уровень в емкости 140                                     | 20-80%                                     |
| Уровень в сепараторе 129/3                                | 25%  |
| Узел регенерации катализатора «Никель на кизельгуре»      |  |
| Температура по всему слою катализатора при регенерации    | 250-340 °С                                 |
| Давление на всасе газодувки 164/1,2                       | Не менее 0,1 кгс/см <sup>2</sup>           |
| Наименование показателя                                   | Норма согласно ТР-ИП-4-24-17               |
| Давление азота на продувку клеммных                       | Не менее 30 мм.рт.ст.                      |

### 1.1.8 Характеристика сырья и готовой продукции

Фракция изопентановая должна соответствовать требованиям ТУ 0272-028-00151638-99 с изменениями 1-11 представленными в таблице 2 [43].

Таблица 2 – характеристика изопентановой фракции

| Наименование показателя   | Норма по маркам ТУ 0272-028-00151638-99 |      |
|---|---|------|
|   | А                                       | Б    |
| Массовая доля компонентов, %:                                   | -                                       | -    |
| - сумма углеводородов С <sub>2</sub> -С <sub>4</sub> , не более | 1,5                                     | 6,0  |
| - изопентан, не менее   | 97,5                                    | 80,0 |
| - пентан, не более  | 2,5                                     | 18,0 |
| - сумма углеводородов С <sub>6</sub> и выше, не более           | 0,3                                     | 1,0  |
| - сумма непредельных углеводородов, не более                    | 0,5                                     | 1,0  |
| Массовая доля серы, %, не более                                 | 0,003                                   | 0,01 |
| Содержание щелочи   | Отсутствие                              |      |

Получаемый на установке изопентан-растворитель должен соответствовать требованиям ТУ 0272-043-48158319-2007 представленными в таблице 3 [41].

Таблица 3 - характеристика изопентана-растворителя

| Наименование показателей  | Норма                          |
|---|--------------------------------|
| внешний вид   | бесцветная прозрачная жидкость |
| Углеводородный состав, %масс:                                   | -                              |
| - сумма углеводородов С <sub>2</sub> -С <sub>4</sub> , не более | 2,0                            |
| - изопентана, не менее  | 96,5                           |
| - нормального пентана, не более                                 | 2,0                            |
| - «тяжелого» остатка (углеводородов С <sub>6</sub> и выше)      | отсутствие                     |
| Массовая доля циклопентадиена, %, не более                      | 0,0001                         |
| Массовая доля α-ацетиленовых углеводородов, %, не более         | 0,00025                        |
| Массовая доля карбонильных соединений, %, не более              | 0,0003                         |
| Бромное число, г брома/100г:                                    | -                              |
| для производства полиизопрена, не более                         | 0,2                            |
| для производства полиизопрена, не более                         | 0,05                           |
| Массовая доля влаги, %, не более                                | 0,008                          |



Изопентан при нормальных условиях – бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом.

Физические свойства:

- плотность при 20 °С – 0,62 г/см<sup>3</sup>;
- температура кипения - 27,85 °С;
- в воде практически нерастворим;
- пары изопентана в 2 раза тяжелее воздуха;

Изопентан – растворитель применяется в качестве растворителя для производства полиизопрена и бутилкаучука и при производстве каталитического комплекса.

Катализатор «Никель на кизельгуре» применяемый в процессе гидрирования ацетиленовых углеводородов должен соответствовать ТУ 2172-033-73776139-2015 с изменениями №1 и 2 представленными в таблице 4 [42].

Таблица 4 – Характеристика катализатора «Никель на кизельгуре»

| Наименование показателей   | Норма  |
|--|--|
| внешний вид  | таблетки цилиндрической формы зеленого цвета |
| Химический состав, % масс.:                                      | -  |
| - массовая доля никеля, не менее                                 | 45   |
| - массовая доля сульфидной серы, не более                        | 0,38   |
| Активность, %  | -  |
| - при гидрировании псевдокумола, не менее                        | 65   |
| - при гидрировании смеси триглицеридов, не менее                 | 60   |
| Селективность, %   | -  |
| - при гидрировании ацетилена, не менее                           | 73   |
| - при гидрировании смеси триглицеридов, не менее                 | 90   |
| Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее                 | 1,0 - 1,3                                    |
| Механическая прочность на раздавливание по образующей, кг/табл.: | -  |
| - средняя, не менее  | 8,0  |
| - минимальная, не менее  | 5,0  |

## 1.2 Теоретический анализ гидрирования ацетиленовых соединений

Процессы гидрирования, как правило, осуществляются с использованием металлических катализаторов, и протекают либо в двухфазной системе газ - твердый катализатор, либо в трехфазной системе газ - жидкость - твердый катализатор [33]. При гидрировании в жидкой фазе используются как гетерогенные, так и гомогенные катализаторы, и реакционная система может включать две фазы: газ-жидкость.

Каталитическое гидрирование, как и другие важнейшие процессы органической химии нашло широкое применение в химической и нефтехимической отраслях. Катализаторами традиционно выступают элементы VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева, в частности используется никель, нанесенный на различные носители (пемза, окись магния, кизельгур и др.). Металлы VIII группы или их комплексные соединения, активируют водород или переводят его молекулярное состояние (в молекулярном состоянии водород неактивен) [34,35]. Некаталитическое гидрирование практически не проводят, так как энергия диссоциации связи Н-Н в молекуле водорода очень высока (435 кДж/моль) [29].

Активность и селективность катализаторов в основном являются основными характеристиками, от которых зависит эффективность процесса.

На никельсодержащем катализаторе гидрирование ацетилена и его  $\alpha$ -производных протекает легко, но селективность при этом невелика, применим данный способ при удалении ацетиленовых и алленовых углеводородов из жидких продуктов, полученных при дегидрировании изопентана и из концентрированного изопрена [7]. Ацетиленовые и алленовые углеводороды подвергают селективному гидрированию в реакторе со стационарным слоем никель-кизельгурового катализатора с подачей водорода.

В технической литературе имеется достаточно данных о влиянии различных факторов на процесс гидрирования ацетиленовых углеводородов

на селективном никелевом катализаторе. Наибольшее влияние на процесс оказывают мольное соотношение водород:ацетиленовые углеводороды, объемная скорость подачи сырья, высота слоя катализатора.

Большое значение для срока службы катализатора имеет содержание сернистых соединений в сырье. Сера образует с никелем сульфид, который вызывает быстрое отравление катализатора. Из литературных данных известно, что с увеличением количества пропущенной серы на катализатор относительная глубина превращения сырья резко снижается. Связано это с блокировкой активной поверхности катализатора.

### 1.3 Анализ работы установки

С целью идентификации сернистых соединений в изопентановой фракции от УТНГП был проведен анализ технологических потоков, результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Состав и содержание сернистых соединений в технологических потоках установки очистки изопентановой фракции

| Компоненты      | Содержание сернистых соединений, % |                               |                                |                               |
|-----------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
|                 | Подогреватель Т-92                 | Кубовая жидкость К-146, Н-151 | Изопентан после отмывки, Н-155 | Изопентан растворитель, Н-141 |
| Этилмеркаптан   | 0,0138                             | 0,004                         | 0,0011                         | -                             |
| Диметилсульфид  | 0,0022                             | 0,0105                        | 0,0017                         | -                             |
| Диэтилдисульфид | -                                  | 0,0640                        | -                              | -                             |

На основании данных представленных в таблице 5 во фракции от УТНГП содержатся этилмеркаптан и диметилсульфид. В реакторе часть этилмеркаптана переходит в кубовую жидкость (раствор КОН в бутаноле). Присутствие в кубовой жидкости дисульфидов объясняется возможным окислением меркаптанов. Основная часть органических соединений серы концентрируется в кубовой жидкости колонны ректификации К-146. После

реакторов гидрирования анализ показывает отсутствие сернистых соединений в изопентане-растворителе. Вероятно, что все сернистые соединения хемосорбировались на катализаторе, что является причиной его дезактивации.

На практике мы действительно видим, что пробег реакторов после перехода на фракцию от УТНГП сократился, на примере при работе на изопентановой фракции от ПАО «Сибур-Холдинг» пробег без регенерации составлял 2-6 месяцев (содержание серы не более 0,002% мас.), на сегодняшний день он составляет 1-2 недели (содержание серы 0,009% мас.).

Работа реакторов узла гидрирования установки в период с января 2019 по январь 2020 года представлена на рисунке 7.

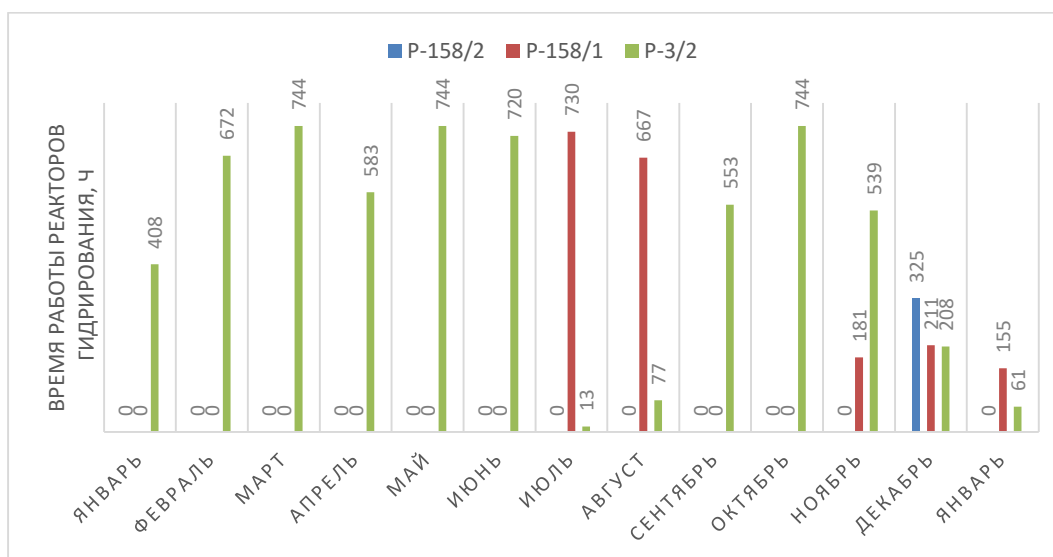


Рисунок 7 – Работа реакторов гидрирования установки очистки изопентановой фракции установки ИП-4 в период январь 2019-2020

По рисунку 6 видно, что время работы каждого реактора гидрирования на изопентановой фракции начиная с ноября 2019 года значительно сократилось по сравнению со временем работы на фракции ПАО «Сибур-Холдинг» [39].

В нефтеперерабатывающей промышленности, для удаления меркаптанов и других сернистых соединений применяют щелочную очистку, т.к. водный раствор щелочи образует с кислыми соединениями соли,

растворимые в воде. Данный метод является простым и достаточно эффективным способом очистки, позволяющий извлекать в необходимых количествах сернистые соединения из жидких углеводородов [32]. Основываясь на данном опыте, применяемом в промышленности для снижения влияния сернистых соединений на активность катализатора «Никель на Кизельгуре» и увеличения срока пробега реакторов гидрирования, было увеличено содержание калиевой щелочи КОН в реакционной массе узла химической очистки изопентановой фракции от циклопентадиена, за счет увеличения циркуляции изопентановой фракции через емкость 144.

Массовая доля КОН в системе определяется анализами, выполняемые лабораторией ЛКП, данные представлены в таблице 6. Отбор проводился в период перехода использования изопентановой фракции от УТНПП для анализа работы установки.

Таблица 6 – Массовая доля основных компонентов в реакционной смеси реактора 145 по данным ЛКП

| Время отбора | Массовая доля, %    |                  |                  |                |              |
|--------------|---------------------|------------------|------------------|----------------|--------------|
|              | н-Бутилового спирта | Свободное щелочи | Углеводородов С5 | Циклогексанола | Общей щелочи |
|              | 1,5-5,0             | 0,1-1            | -                | 1,25           | -            |
| 08:00        | 3,63                | 0,12             | 86,2             | 2,03           | 0,2          |
| 12:00        | 3,36                | 0,28             | 85,04            | 2,08           | 0,35         |
| 20:00        | 3,48                | 0,41             | 88,59            | 2,5            | 0,49         |
| 08:00        | 3,44                | 0,48             | 92,79            | 1,96           | 0,5          |
| 12:00        | 4,38                | 0,53             | 91,22            | 1,97           | 0,61         |
| 20:00        | 4,0                 | 0,25             | 91,56            | 1,55           | 0,56         |
| 08:00        | 4,23                | 0,61             | 92,17            | 1,79           | 0,7          |
| 12:00        | 4,86                | 0,87             | 92,93            | 1,83           | 0,96         |
| 20:00        | 4,78                | 0,85             | 88,15            | 2,02           | 0,95         |

По данным таблицы 6 видно, что содержание свободной щелочи в реакционной массе узла химической очистки находятся в пределах 0,85-0,87%

мас. С целью предотвращения забивки оборудования щелочью повышено содержание бутилового спирта в реакционной массе до 4,78-4,86% мас.

Данные мероприятия привели к необходимости вывода и утилизации побочного продукта – фракции изопентан-бутанольной (вывод кубовой жидкости от Н-151). В связи с частичным выводом реакционной массы увеличилась частота подпитки свежими реагентами (циклогексанол и н-бутанол) увеличивая УНР на тонну изопентана-растворителя:

- калиевой щелочи на 0,99 кг/т;
- спирта бутилового на 5,65 кг/т;
- циклогексанона на 2,78 кг/т;

В связи с увеличением количества циклов вывода реакторов на регенерацию увеличилось потребление электроэнергии на 176кВтч/т.

В таблице 7 представлены сравнительные данные по содержанию общей серы в изопентане в период увеличения содержания щелочи в реакционной массе.

Таблица 7 – Массовая доля общей серы в технологических потоках установки очистки изопентановой фракции

| Дата отбора | Содержание свободной щелочи в реакционной массе, % мас. | Содержание общей серы, % мас. |       |       |        |         |
|-------------|---|-------------------------------|-------|-------|--------|---------|
|             |   | Т-92                          | Н-151 | Н-150 | Н-155  | Н-141   |
| 22.04.2022  | 0,6   | 0,005                         | -     | 0,001 | 0,001  | 0,0002  |
| 22.04.2022  | 0,9   | 0,0045                        | -     | 0,001 | 0,0006 | 0,00005 |
| 23.04.2022  | 0,84  | -                             | -     | -     | 0,0007 | 0,0001  |
| 23.04.2022  | 0,87  | -                             | -     | -     | 0,0008 | 0,0001  |

Из таблицы 7 видно, что повышенная концентрация КОН снижает массовую долю серосодержащих соединений в реакционной массе. Положительно сказывается и увеличенная частота вывода кубовой жидкости К-146, вывод производили при содержании общей серы от Н-151 0,08-0,09% мас.

Подводя итог вышесказанному, переход на сырье от УТНГП с повышенным содержанием серосодержащих соединений внес существенные изменения в работу производства изопентана - растворителя, увеличив ресурсо- и энергопотребление установки за счет перерасхода химических реагентов и сокращения периода между циклами регенерации катализатора «Никель на кизельгуре». Основываясь на анализ работы установки и изученного материала по очистке от серосодержащих соединений сырья в нефтеперерабатывающем секторе с целью снижения ресурсозатрат до показателей периода использования сырья от ПАО «Сибур-Холдинг» целесообразно проводить очистку изопентановой фракции щелочным раствором повышенной концентрации до стадии химической очистки на действующей технологической установке. Преимущества внедрения технологии очистки на данном производстве способствует получению экономической эффективности, за счет экономии химических реагентов и увеличения времени работы между циклами регенерации катализатора, так и увеличения срока работы катализатора в целом. Снижая расход химических реагентов ООО «Тольяттикаучук» решает вопрос с хранением и утилизацией отходов на производстве (фракция изопентан-бутанольная и никельсодержащий катализатор), что положительно влияет на экологический аспект работы промышленной площадки. Зачастую, при использовании тех или иных принципов возникают затруднения, связанные с невозможностью их реализации на конкретном производстве или большими капитальными затратами, связанными с ними. Как правило это относится к модернизациям на действующих производствах, поэтому наиболее распространенными являются решения наиболее простые в исполнении, соответственно менее дорогостоящие. Для того, чтобы дать оценку возможности применения очистки сырья от серосодержащих соединений, нужно изучить технологическую схему очистки подобным образом в химической или смежных областях промышленности для выявления оптимального варианта при выборе типа оборудования.

## **2 Внедрение технологии очистки изопентановой фракции от сернистых соединений**

### **2.1 Щелочная очистка**

Углеводороды являются хорошими растворителями для органических сернистых соединений, например, для меркаптанов. Процесс извлечения (связывании, поглощении) сероорганических соединений селективной экстракцией жидкими поглотителями нашел применение в нефтяной промышленности, где для извлечения низкомолекулярных меркаптанов используются методы, основанные на способности меркаптанов реагировать со щелочами с образованием нерастворимых в углеводородах меркаптидов. Для щелочной отмывки в подавляющем большинстве случаев используют водный раствор едкого натра, реже – его водно-спиртовой раствор.

При нейтрализации нафтеновых кислот, меркаптанов и других соединений кислого характера наблюдается процесс гидролиза, образующих соединения - нафтеновых мыл и меркаптидов – и обратное растворение продуктов гидролиза в сырье. Степень гидролиза щелочных солей нафтеновых кислот и фенолятов зависит от концентрации щелочи и температуры, с повышением концентрации она снижается, с повышением температуры - возрастает. Поэтому нейтрализацию следует проводить крепким (10-15%-ным) раствором щелочи при невысоких температурах [23]. В таблице 8 приводятся сравнительные данные по извлечению водорода и меркаптанов различного молекулярного веса одним и тем же раствором едкого натра.

Едкий натр хорошо извлекает сероводород и низкомолекулярные меркаптиды, т.е. эффективность щелочной экстракции определяется кислотными свойствами меркаптанов и падает с увеличением их молекулярного веса. Поэтому щелочной очисткой достигается лишь удаление низкомолекулярных алифатических меркаптанов, главным образом первичных. Недостатком экстракционного метода является также



обратимость реакции зашлачивания. Температура процесса очистки зависит от того какой продукт, например, сжиженный газ (плюс 20-30°C), бензин (плюс 40-50°C), керосина (плюс 69-70°C). Поддержание более низкой температуры затруднит отстой щелочи и повысит риск образования эмульсий.

Таблица 8 - Сравнительные данные о извлечении серосодержащих соединений

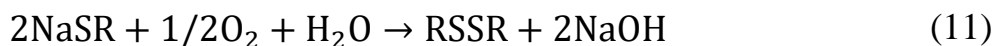
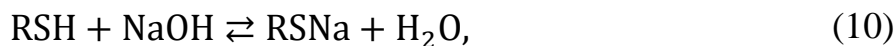
| Сернистые соединения | Молекулярный вес | Температура кипения, С | Извлечение, % |
|----------------------|------------------|------------------------|---------------|
| Сероводород          | 34               | -                      | 100           |
| Этилмеркаптан        | 62               | 39                     | 97,1          |
| н-Пропилмеркаптан    | 76               | 68                     | 88,8          |
| н-Бутилмеркаптан     | 90               | 98                     | 63,2          |

По мере накопления меркаптидов в щелочном растворе устанавливается равновесие, препятствующее дальнейшей экстракции меркаптанов. В связи с этим на постоянной или периодической основе необходимо выводить определенное количество отработанной щелочи и подпитывать систему свежим щелочным раствором.

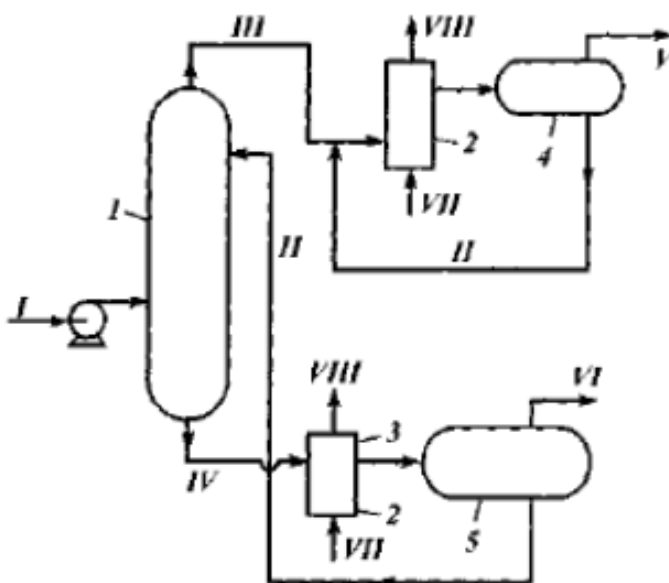
Процесс демеркаптанизации большей части представлен в нефтеперерабатывающей промышленности, т.к. активные серосодержащие соединения влияют на эксплуатационные свойства нефтепродуктов, в больших концентрациях повышающие коррозионную активность, способствуя повреждению оборудования. Основные технологии, направленные на извлечение меркаптанов из сырья представлены процессами Mercox и Mericat.

Mercox является специальным каталитическим процессом окисления меркаптанов из легких нефтепродуктов, на заводах по переработке природного газа. Катализатором выступает раствор органических солей кобальта в щелочи (раствор «Mercox»). Процесс основан на том, что меркаптаны, соединяясь со щелочью переходят в меркаптиды, которые под

воздействием кислорода в присутствии воды переходят в дисульфиды по реакциям 10 и 11 [21]:



Принципиальная схема процесса демеркаптанализации «Мерокс» представлен на рисунке 8.



1 – экстрактор для извлечения меркаптанов; 2- реактор окисления тяжелых меркаптанов; 3 – реактор окисления раствора «Мерокс»; 4,5 – емкости-отстойники. Потоки: I – очищаемое сырье; II – раствор «Мерокс»; III – сырье со следами меркаптанов; IV – концентрат меркаптанов; V – очищенное сырье; VI – дисульфиды; VII – свежий воздух; VIII – отработанный воздух

Рисунок 8 – Схема процесса «Мерох»

В экстракторе 1 раствор «Мерох» поглощает меркаптаны, которые затем воздухом окисляют до дисульфидов и удаляют.

Процесс «Мерох» представлен различными типами технологических установок, в зависимости от типа очищаемого продукта и используемого

каталитического комплекса (жидкость или пропитанные гранулы древесного угля). Данным способом удается достичь высокой степени очистки до содержания меркаптанов 5 мг/кг, при начальном их содержании в сырье до 1500 мг/кг (сжиженный газ).

Процесс «Mericat» работает по такому же принципу, извлекая из газового конденсата меркаптаны путем их окисления в дисульфиды кислородом воздуха в присутствии щелочи и катализатора на контактном устройстве FIBER-FILM [20,24]. Принципиальная схема работы установки представлена на рисунке 9.

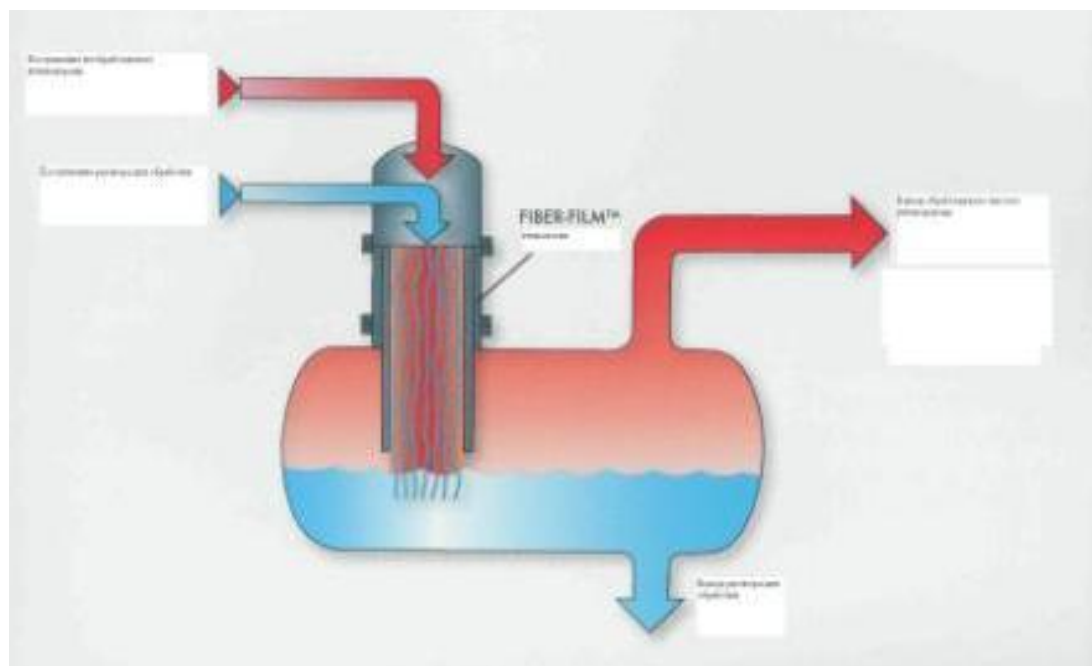


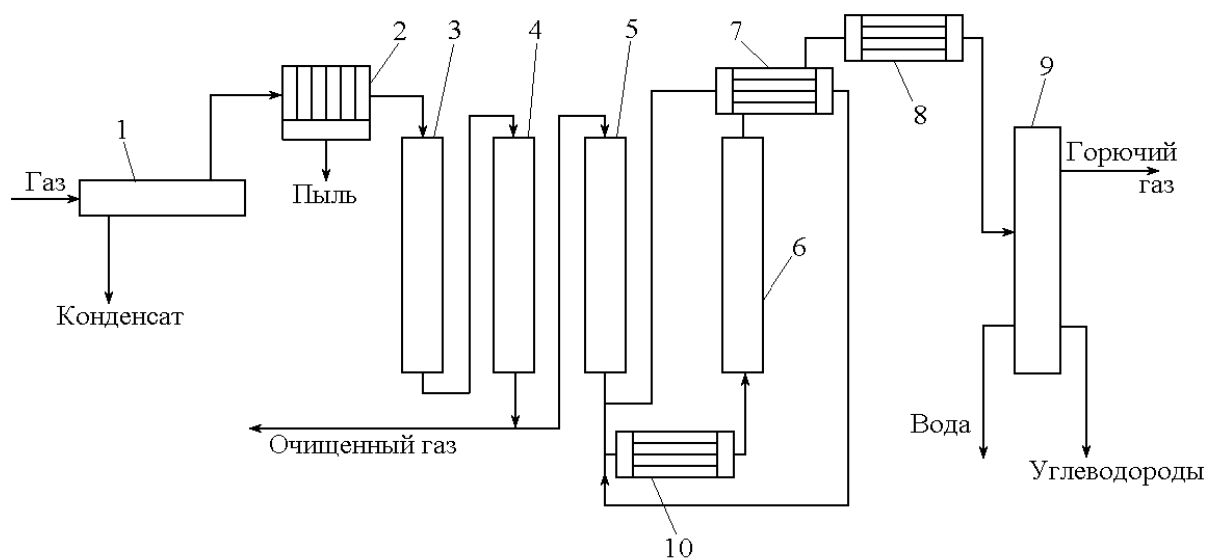
Рисунок 9 – Очистка углеводородов от меркаптанов по технологии Mericat на контактном устройстве FIBER-FILM

На контактном устройстве FIBER-FILM водная фаза смачивает металлические волокна и постоянно обновляется по мере того как стекает вниз по длине волокна. Углеводороды проходят в это время между смоченными в воде волокнами. Большая площадь поверхности и плотная упаковка металлических волокон обеспечивают большую межфазную площадь поверхности и позволяет примесям легко диффундировать между

фазами. Результатом является высокоэффективный массовый перенос извлекаемых примесей из одной фазы в другую практически без эмульгирования.

Благодаря данным способам возможно добиться высокой степени очистки сырья от серосодержащих соединений, данные способы зарекомендовали себя в промышленности. Недостатком вышеописанных процессов является безвозвратный расход щелочи (до 1500 кг/сут.) и большое количество щелочного стока в виде отработанной щелочи и отработанной промывной воды. Тем не менее защелачивание светлых нефтепродуктов широко используется на современных заводах, т.к. является наиболее простым способом предварительной очистки сырья.

При очистке природного газа от сернистых соединений применяют адсорбционный способ, основанный на сорбции цеолитами с их последующей регенерацией различными носителями (пар, воздух) при повышенной температуре, порядка 100-350 °С. В качестве эффективного адсорбента применяется цеолит NaX [5], полная адсорбционная ёмкость по сероводороду составляет 165 г/л, по этилмеркаптану – 190 г/л. Цеолит NaX катализирует реакцию окисления  $H_2S$  с образованием элементарной серы, дезактивирующий адсорбент. В случае присутствия в газе кроме  $H_2S$  сероорганических соединений, например, меркаптанов, целесообразно применять именно цеолит NaX. Цеолиты загружают в реактор, насыпная плотность не менее 600 кг/м<sup>3</sup>. В зависимости от схемы и условий проведения процесса может быть достигнута практически любая степень, включая достижения остаточного содержания  $H_2S$  менее 0,5 мг/м<sup>3</sup>. Установки адсорбционной газоочистки с использованием цеолитов проектируются в 2-х, 3-х и 4-х адсорберном исполнении.



1,9 - сепараторы; 2 – фильтр; 3-6 – адсорберы на стадиях очистки, доулавливания, охлаждения и регенерации соответственно; 7 – теплообменник; 8 – холодильник; 10 – нагреватель.

Рисунок 10 – Схема установки для сероочистки природных газов цеолитами

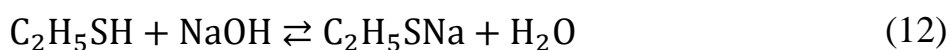
Установка очистки природного газа в стационарном слое синтетических цеолитов состоит из 4 адсорберов. Сырой природный газ после отделения конденсата в первичном сепараторе 1 и пыли в фильтре 2 последовательно проходит через адсорберы 3 и 4, где очищаются  $H_2S$  и поступает в газопровод. Адсорбер 4 выполняет функции доулавливателя, а затем переключается на функции адсорбера 3, после того как он переведен на стадию регенерации. Часть очищенного газа отбирают и используют сначала для охлаждения адсорбера 5, а затем после нагрева – для десорбции газов из адсорбента в десорбере 6. В сепараторе 9 и газа регенерации удаляют воду и жидкие углеводороды. Таким образом в каждом адсорбере последовательно проводятся регенерация, охлаждение, доулавливание, сероочистка.

В промышленности при очистке бензина термического крекинга, содержащая в высоких количествах меркаптаны, сырье предварительно проходит очистку раствором едкого натра, с концентрацией 1-6% удаляя кислоты и сероводород. Предварительно в бензин добавляют нерастворимый

в щелочи антиокислитель – ионол из расчета 0,01-0,06 кг на 1 тонну сырья. После предварительной промывки бензин смешивают с 1,5-2-х кратным количеством воздуха с 0,12-0,15 объемами раствора едкого натра с концентрацией 6-10% и подается в смеситель. За счет турбулентности потока, создаваемого при прохождении бензина, щелочи и воздуха, обеспечивая хороший контакт между этими тремя составляющими. Меркаптан экстрагируется в щелочную фазу и окисляется до дисульфидов и после смесителя реакционная масса поступает в отстойник, в котором раствор едкого натра отделяется и поступает обратно в смеситель [25].

Благодаря данным способам возможно добиться высокой степени очистки сырья от серосодержащих соединений, вышеописанные способы зарекомендовали себя в нефтяной и газоперерабатывающей промышленности. Наиболее эффективным способом при реализации подобной установки на ООО «Тольяттикаучук» является установка смесителя для смешения изопентановой фракции с крепким раствором едкого натра и последующего отстоя в емкости ввиду более простого аппаратного оформления технологического процесса, соответственно требующего меньше инвестиционных вложений для реализации.

Данный способ очистки – смешение сырья с концентрированным раствором едкого натра будет взят за основу при извлечении серосодержащих соединений в изопентановой фракции. Изопентановая фракция из отделения ИП-20-30 Товарно-сырьевого цеха, содержащая в себе большое количество сернистых соединений (этилмеркаптан и диметилсульфид) поступает в статический смеситель А-1, где смешивается с 10%-ным водного раствора едкого натра для создания реакционной массы с концентрацией NaOH 5%. В статическом смесителе А-1 при контактировании изопентановой фракции с щелочным раствором меркаптана превращаются в меркаптид натрия по реакции 12:



Реакционная смесь из А-1 поступает в отстойник Е-1, где щелочная и углеводородная фаза разделяются. Из куба Е-1 щелочной раствор насосом Н-1 направляется в смеситель А-1, а очищенная от меркаптанов изопентановая фракция направляется в теплообменник Т-92 и далее на блок очистки от циклопентадиена.

Подпитка щелочного раствора производится из емкости Е-2 насосом Н-2. В Е-2 будет осуществляться прием 20% раствора NaOH из отделения ИП-20-30 и разбавляться конденсатом до 10%.

Отвод насыщенного меркаптидом натрия раствора осуществляется из куба Е-1 в ХЗК. Технологическая схема узла очистки представлена на рисунке 11. Очистка изопентановой фракции от сернистых соединений позволит избежать дезактивации катализатора гидрирования «Никель на кизельгуре» и сократить расход реагента на стадии химической очистки и увеличить срок службы катализатора.

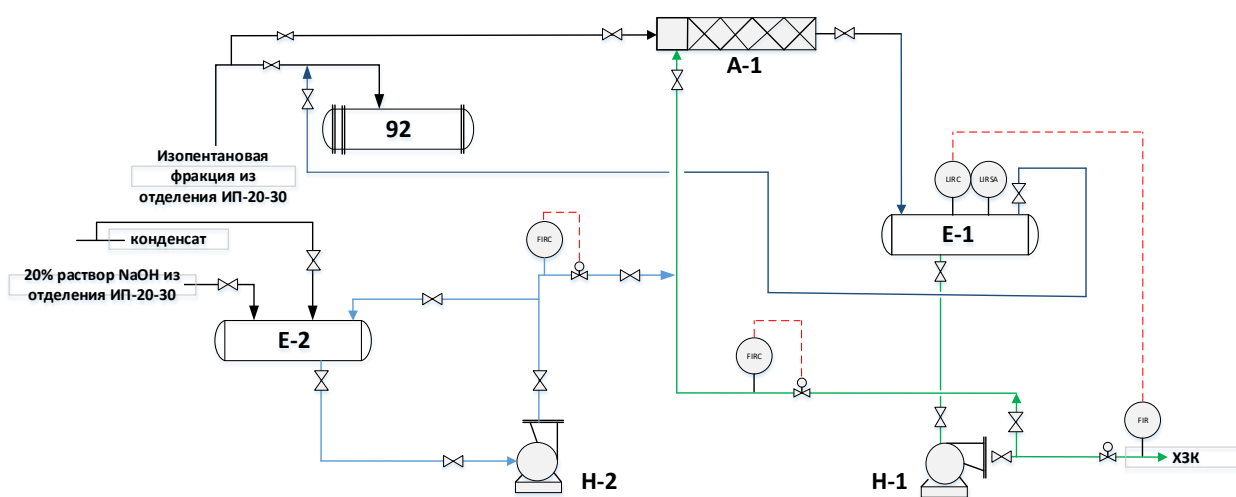


Рисунок 11 – Технологическая схема узла демеркаптанизации

## 2.2 Материальный баланс

Для реализации установки щелочной очистки изопентановой фракции от серосодержащих соединений проведен расчет материального баланса.

Схема материального баланса узла очистки изопентановой фракции от сернистых соединений представлена на рисунке 12.

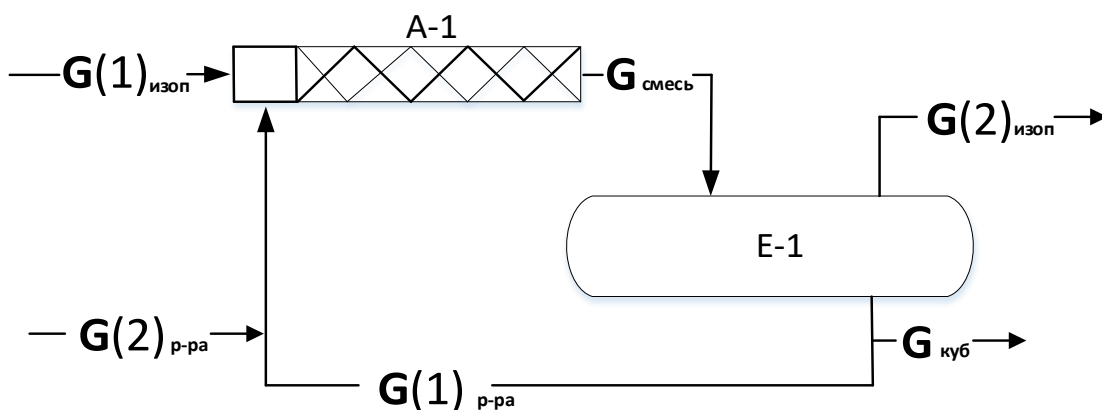


Рисунок 12 – Схема материальных потоков

$G(1)_{\text{изоп}}$  – изопентановая фракция с ИП-20-30, подаваемая на узел нейтрализации сернистых соединений;

$G(1)_{\text{р-ра}}$  – щелочной раствор, подаваемый в смеситель для нейтрализации сернистых соединений;

$G(2)_{\text{р-ра}}$  – щелочной раствор для подпитки системы;

$G_{\text{смесь}}$  – реакционная масса после смешения в статическом смесителе;

$G(2)_{\text{изоп}}$  – изопентановая фракция после нейтрализации щелочным раствором;

$G_{\text{куб}}$  – вывод отработанного щелочного раствора в ХЗК;

Производительность установки ИП-4 равна 4 500 т/год.

Количество рабочих дней 339 (8 136 часов). 26 дней установка находится на КАП ремонте.

Потери на технологической установке составляют 2,8 % [1].



Среднечасовая производительность по изопентану растворителю в пересчете на 100% по формуле 13 составляет:

$$G_{\text{ср.ч}} = \frac{G_{\text{пр}} \cdot 100}{t_{\text{эф}}} = \frac{4500 \cdot 000}{8136} = 553,1 \text{ кг/ч}, \quad (13)$$

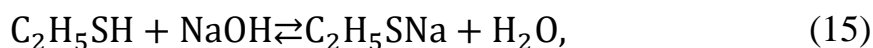
где  $G_{\text{пр}}$  – максимальная годовая производительность;

$t_{\text{эф}}$  – время работы оборудования.

Количество изопентана, получаемое с учетом потерь по формуле 14 составляет:

$$G_{\text{изоп}} = G_{\text{ср.ч}} \cdot 1,028 = 553,1 \cdot 1,028 = 568,587 \text{ кг/ч}, \quad (14)$$

Реакция нейтрализации меркаптанов щелочью по формуле 15:



Мольные массы входящих в реакцию веществ по формулам 16-19.

Мольная масса меркаптана  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ :

$$M_{\text{мерк}} = 12 \cdot 2 + 1 \cdot 5 + 32 + 1 = 62 \text{ гр/моль}, \quad (16)$$

Мольная масса едкого натра  $\text{NaOH}$ :

$$M_{\text{ед.натр}} = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ гр/моль}, \quad (17)$$

Мольная масса меркаптидов  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$ :

$$M_{\text{меркап}} = 12 \cdot 2 + 1 \cdot 5 + 32 + 23 = 84 \text{ гр/моль}, \quad (18)$$

Мольная масса воды  $H_2O$ :

$$M_{\text{воды}} = 1 \cdot 2 + 16 = 18 \text{ гр/моль}, \quad (19)$$

Количество меркаптана – 0,0138% и димитилсульфида – 0,0022% в изопентановой фракции возьмем из таблицы 6.

Количество меркаптанов в изопентановой фракции по формуле 20:

$$\begin{aligned} m_{\text{мерк}} &= 0,0138\% \\ G_{\text{изоп}} &= 100\% \\ m_{\text{мерк}} &= 0,0138\% \\ 568,587 &= 100\% \\ m_{\text{мерк}} &= \frac{568,567 \cdot 0,0138}{100} = 0,078 \text{ кг}, \end{aligned} \quad (20)$$

где  $m_{\text{мерк}}$  – количество меркаптанов в составе изопентановой фракции.

$$\begin{aligned} m_{\text{димит}} &= 0,0022\% \\ G_{\text{изоп}} &= 100\% \\ m_{\text{димит}} &= 0,0022\% \\ 568,587 &= 100\% \\ m_{\text{димит}} &= \frac{568,567 \cdot 0,0022}{100} = 0,0125 \text{ кг}, \end{aligned} \quad (21)$$

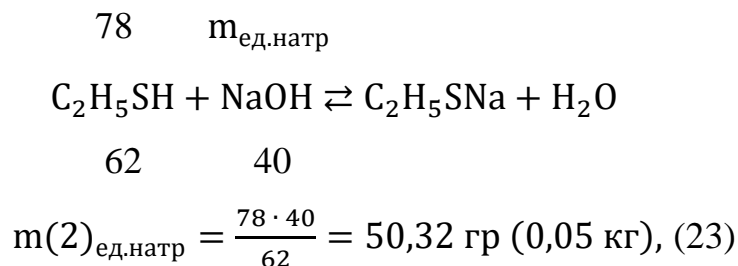
где  $m_{\text{димит}}$  – количество димитилсульфида в составе изопентановой фракции.

Количество изопентана без серосодержащих соединений по формуле 22:

$$m_{\text{изоп}} = G_{\text{изоп}} - m_{\text{мерк}} - m_{\text{димит}}, \quad (22)$$

$$m_{\text{изоп}} = 568,587 - 0,078 - 0,012 = 568,497 \text{ кг/ч.}$$

Количества вещества участвующих в реакции по формуле 23:



где  $m(2)_{\text{ед.натр}}$  – количество едкого натра, участвующее в реакции нейтрализации.

Количество молей участвующих в реакции по формулам 25 и 26:

$$n = \frac{m}{M} \quad (24)$$

где  $m$  – масса вещества;

$M$  – молярная масса.

$$n_{\text{мерк}} = \frac{78}{62} = 1,26 \text{ моль,} \quad (25)$$

$$n_{\text{ед.натр}} = \frac{48,75}{40} = 1,26 \text{ моль,} \quad (26)$$

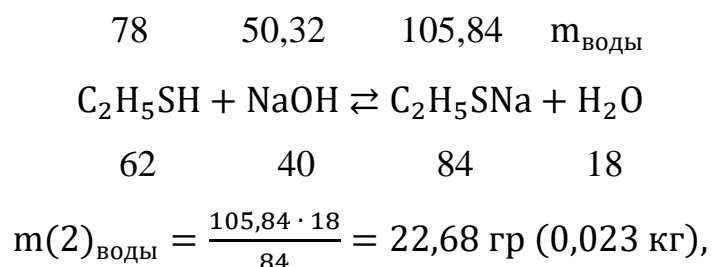
Одинаковое количество молей участвует в реакции нейтрализации по формуле 27:

$$m(1)_{\text{меркап}} = 1,26 \cdot M_{\text{меркап}}, \quad (27)$$

$$m(1)_{\text{меркап}} = 1,26 \cdot 84 = 105,84 \text{ гр (0,106 кг),}$$

где  $m_{\text{меркап}}$  – теоретическое количество меркаптидов образующее в реакции нейтрализации меркаптанов в изопентановой фракции.

Расчет количества образующейся в реакции воды:



Проведем расчет количества меркаптидов в щелочном растворе, подаваемого в смеситель для нейтрализации сернистых соединений по формуле 28. Объем емкости Е-1 принять 5 м3 (расчет приведен в параграфе 2.4). Уровень раздела фаз выдерживать 40%. Плотность 10% раствора NaOH – 1 100 кг/м3.

$$\begin{array}{l}
 5 \text{ м3} - 100\% \\
 V_{\text{ед.натр}} - 40\% \\
 V_{\text{ед.натр}} = \frac{5 \cdot 40}{100} = 2 \text{ м3}, \quad (28)
 \end{array}$$

Количество раствора в емкости в объеме по формуле 29:

$$V_{\text{ед.натр}} = 1\ 100 \cdot 2 = 2\ 200 \text{ кг}, \quad (29)$$

где  $V_{\text{ед.натр}}$  – количество едкого натра в емкости Е-1.

Теоретическое количество растворенного меркаптана в щелочном растворе в Е-1 в объеме по формуле 30:

$$\begin{array}{l}
 V_{\text{ед.натр}} - 100\% \\
 m(1)_{\text{меркап}} - V_{\text{меркап}} \% \\
 2\ 200 - 100\%
 \end{array}$$

$$V_{\text{меркап}} = \frac{0,106 \cdot 100}{2\,200} = 0,005 \%, \quad (30)$$

где  $V_{\text{меркап}}$  – теоретическое количество меркаптидов растворенных в щелочном растворе в Е-1.

Согласно литературным данным необходимо поддерживать концентрацию 1-6% в реакционной массе. Для расчета будет взята концентрация 5%.

Количество щелочного раствора, смешивающегося с изопентановой фракцией для создания реакционной массы с концентрацией NaOH 5%.

Схема для определения пропорции смешивания представлена на рисунке 13.

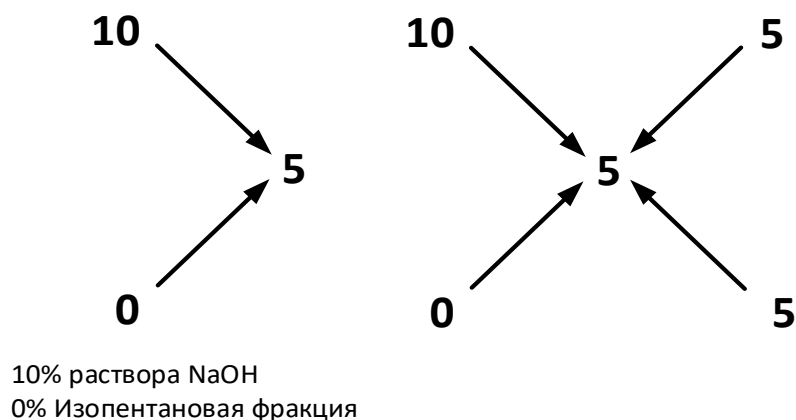


Рисунок 13 – определение пропорции смешения

На 5 объемов изопентановой фракции приходится 5 объемов 10% раствора NaOH – соотношение 1:1:

$$G_{\text{р-ра}} = G_{\text{изоп}}, \quad (31)$$

$$G_{\text{р-ра}} = 568,587 \text{ кг/ч.}$$

где  $G_{p-ра}$  – количество 10% щелочного раствора, подаваемого в смеситель.

Расчет количества щелочи 10% растворе по формуле 32:

$$\begin{aligned} G_{\text{изоп}} &= 100\% \\ m(1)_{\text{ед.натр}} &= 10\% \\ 568,587 &= 100\% \\ m(1)_{\text{ед.натр}} &= 10\% \\ m(1)_{\text{ед.натр}} &= \frac{568,587 \cdot 10}{100} = 56,859 \text{ кг}, \end{aligned} \quad (32)$$

где  $m(1)_{\text{ед.натр}}$  – количество едкого натра в растворе.

Количество меркаптинов в щелочном растворе, подаваемой в смеситель по формуле 33:

$$\begin{aligned} G_{p-ра} &= 100\% \\ m'_{\text{меркап}} &= V(T)_{\text{меркап}} \% \\ 568,587 &= 100\% \\ m(2)_{\text{меркап}} &= 0,005\% \\ m(2)_{\text{меркап}} &= \frac{568,587 \cdot 0,005}{100} = 0,0284 \text{ кг}, \end{aligned} \quad (33)$$

Количество воды в щелочном растворе по формуле:

$$\begin{aligned} m(1)_{\text{воды}} &= G_{p-ра} - m(1)_{\text{ед.натр}} - m(2)_{\text{меркап}}, \\ m(1)_{\text{воды}} &= 568,587 - 56,859 - 0,0284 = 511,7 \text{ кг}. \end{aligned}$$

Количество щелочи после реакции нейтрализации по формуле 34:

$$m(3)_{\text{ед.натр}} = m(1)_{\text{ед.натр}} - m(2)_{\text{ед.натр}}, \quad (34)$$

$$m(3)_{\text{ед.натр}} = 56,859 - 0,049 = 56,81 \text{ кг/ч.}$$

Количество реакционной массы из смесителя А-1 по формуле 35:

$$G_{\text{р-ра}} = m_{\text{изоп}} + m_{\text{димит}} + m(1)_{\text{меркап}} + m(2)_{\text{воды}} + m(3)_{\text{ед.натр}} \quad (35)$$

$$+ m(1)_{\text{воды}} + m(2)_{\text{меркап}}$$

$$= 568,497 + 0,0125 + 0,102 + 0,022 + 56,81 + 511,7$$

$$+ 0,028 = 1\,137,172 \text{ кг/ч,}$$

Количество меркаптинов с учетом циркуляции щелочного раствора с Е-1 в смеситель А-1 по формуле 36:

$$m(3)_{\text{меркап}} = m(1)_{\text{меркап}} + m(2)_{\text{меркап}}, \quad (36)$$

$$m(3)_{\text{меркап}} = 0,106 + 0,028 = 0,13 \text{ кг.}$$

Щелочной отмывкой достигается извлечение меркаптидов до 97,1%, данные представлены в таблице 9. Количество извлеченного меркаптида по формуле 37.

$$m(3)_{\text{меркап}} - 100\%$$

$$m(4)_{\text{меркап}} - 97,1\%$$

$$0,13 - 100\%$$

$$m(4)_{\text{меркап}} - 97,1\%$$

$$m(4)_{\text{меркап}} = \frac{0,13 \cdot 97,1}{100} = 0,126 \text{ кг,} \quad (37)$$

где  $m(4)_{\text{меркап}}$  – количество извлеченного меркаптида.

Количество неизвлеченного меркаптана по формуле 38:

$$m(2)_{\text{мерк}} = m(3)_{\text{меркап}} - m(4)_{\text{меркап}}, \quad (38)$$

$$m(2)_{\text{мерк}} = 130 - 126 = 4 \text{ гр. (0,004 кг)}.$$

Для сохранения баланса в системе необходимо осуществлять вывод отработанного щелочного раствора из системы и для баланса вводить в таком же количестве свежую порцию щелочного раствора из Е-2. В случае отсутствия вывода в системе будет проходить накопление меркаптидов.

Пример расчета по формуле 39:

$$V_{\text{ед.натр}} = 100\%$$

$$m(4)_{\text{меркап}} = V(2)_{\text{меркап}} \%$$

$$2\ 200 = 100\%$$

$$0,126 = V(2)_{\text{меркап}} \%$$

$$V(2)_{\text{меркап}} = \frac{0,126 \cdot 100}{2\ 200} = 0,006 \%, \quad (39)$$

Теоретическое количество меркаптидов в системе без вывода отработанного количества щелочного раствора по формуле 40:

$$568,587 = 100\%$$

$$m(\tau)_{\text{меркап}} = 0,006\%$$

$$m(\tau)_{\text{меркап}} = \frac{568,587 \cdot 0,006}{100} = 0,0341 \text{ кг}, \quad (40)$$

Для сохранения баланса, поддержания количества меркаптидов в щелочном растворе на уровне 0,0284 кг ( $m(2)_{\text{меркап}}$ ) необходимо осуществлять вывод отработанного щелочного раствора. Необходимое количество меркаптидов для вывода из системы по формуле 41:

$$m(4)_{\text{меркап}} = m(\tau)_{\text{меркап}} - m(2)_{\text{меркап}}, \quad (41)$$



$$m(4)_{\text{меркап}} = 0,0341 - 0,0284 = 0,0057 \text{ кг.}$$

Количество отработанного щелочного раствора по формуле 42:

$$\begin{aligned} G_{\text{куб}} &= 100\% \\ m(4)_{\text{меркап}} &= 0,006\% \\ G_{\text{куб}} &= 100\% \\ 0,0057 &= 0,006\% \\ G_{\text{куб}} &= \frac{0,0057 \cdot 100}{0,006} = 95 \text{ кг,} \end{aligned} \quad (42)$$

Количество щелочи в отработанном растворе по формуле 43:

$$\begin{aligned} G_{\text{куб}} &= 100\% \\ m(3)_{\text{ед.натр}} &= 10\% \\ 95 &= 100\% \\ m(3)_{\text{ед.натр}} &= 10\% \\ m(3)_{\text{ед.натр}} &= \frac{95 \cdot 10}{100} = 9,5 \text{ кг,} \end{aligned} \quad (43)$$

Количество воды в отработанном растворе по формуле 44:

$$\begin{aligned} m(3)_{\text{воды}} &= G_{\text{куб}} - m(3)_{\text{ед.натр}} - m(4)_{\text{меркап}}, \\ m(3)_{\text{воды}} &= 95 - 9,5 - 0,0057 = 85,494 \text{ кг.} \end{aligned} \quad (44)$$

Схема для определения пропорции разбавления 20% щелочного раствора представлена на рисунке 14.

На 10 объемов конденсата фракции приходится 10 объемов 20% раствора NaOH – соотношение 1:1.

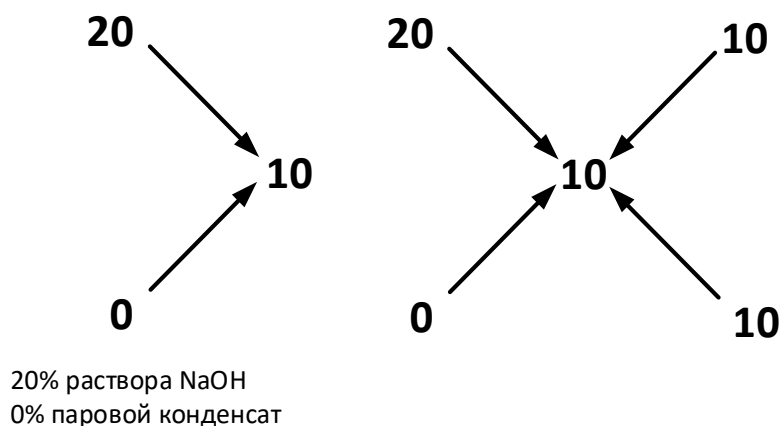


Рисунок 14 –пропорции разбавления 20% раствора NaOH до 10%

На 5 объемов изопентановой фракции приходится 5 объемов 10% раствора NaOH – соотношение 1:1.

Приготовление будет осуществляться в емкости, путем смешения щелочного раствора NaOH 20% и парового конденсата.

Материальный баланс установки очистки изопентановой фракции от серосодержащих соединений представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Материальный баланс

| Приход                                |         |        | Расход                                |         |        |
|---------------------------------------|---------|--------|---------------------------------------|---------|--------|
| Компонент                             | кг/ч    | % масс | Компонент                             | кг/ч    | % масс |
| Изопентан ( $m_{\text{изоп}}$ )       | 568,497 | 49,99  | Изопентан $m_{\text{изоп}}$           | 568,497 | 49,99  |
| Меркаптаны ( $m_{\text{мерк}}$ )      | 0,078   | 0,007  | Димитилсульфид ( $m_{\text{димит}}$ ) | 0,0125  | 0,001  |
| Димитилсульфид ( $m_{\text{димит}}$ ) | 0,0125  | 0,001  | Щелочь $m(3)_{\text{ед.натр}}$        | 56,81   | 5,00   |
| Вода $m(1)_{\text{воды}}$             | 511,7   | 45,00  | Вода $m(2)_{\text{воды}}$             | 0,028   | 0,0025 |
| Щелочь $m(1)_{\text{ед.натр}}$        | 56,859  | 5,00   | Вода $m(1)_{\text{воды}}$             | 511,7   | 45,00  |

Продолжение таблицы 9

| Приход                               |          |        | Расход                               |          |        |
|--------------------------------------|----------|--------|--------------------------------------|----------|--------|
| Компонент                            | кг/ч     | % масс | Компонент                            | кг/ч     | % масс |
| Меркаптины<br>$m(2)_{\text{меркап}}$ | 0,0284   | 0,0025 | Меркаптины<br>$m(4)_{\text{меркап}}$ | 0,126    | 0,001  |
|                                      |          |        | Меркаптаны<br>$m(2)_{\text{мерк}}$   | 0,004    | 0,0004 |
| Итого                                | 1137,175 | 100    | Итого                                | 1137,064 | 100    |

### 2.3 Тепловой баланс

Количество теплоты рассчитываем по формуле 45:

$$Q = c \cdot m \cdot T, \quad (45)$$

где  $Q$  – количество теплоты, кДж/ч;

$c$  – удельная теплоемкость вещества, кДж/кг · °С;

$T$  – температура вещества, °С.

Количество теплоты, поступающее с реагентами.

Количество теплоты, поступающее с изопентановой фракцией по формуле 46:

$$Q_1 = C_{\text{фрC}_5\text{H}_{12}} \cdot m_{\text{фрC}_5\text{H}_{12}} \cdot T_{\text{фрC}_5\text{H}_{12}}, \quad (46)$$

$$Q_1 = 2,345 \cdot 568,587 \cdot 20 = 26\,666,73 \text{ кДж/ч.}$$

Количество теплоты, поступающее с щелочным раствором по формуле 47:

$$Q_2 = C_{\text{р-рNaOH}} \cdot m_{\text{р-рNaOH}} \cdot T_{\text{р-рNaOH}}, \quad (47)$$

$$Q_2 = 3,86 \cdot 568,587 \cdot 40 = 87\,789,83 \text{ кДж/ч.}$$

Теплоемкость смеси вычисляют по закону аддитивности по формуле 48:

$$c_{см} = \frac{c_{фpC5H12} \cdot m_{фpC5H12} + c_{p-pNaOH} \cdot m_{p-pNaOH}}{G(1)_{изоп} + G(1)_{p-p}}, \quad (48)$$

$$c_{см} = \frac{2,345 \cdot 568,587 + 3,86 \cdot 568,587}{1137,174} = 3,1 \text{ кДж/кг} \times \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Температура смеси по формуле 49 равна:

$$T_{см} = \frac{T_{фpC5H12} \cdot m_{фpC5H12} + T_{p-pNaOH} \cdot m_{p-pNaOH}}{G(1)_{изоп} + G(1)_{p-p}}, \quad (49)$$

$$T_{см} = \frac{20 \cdot 568,587 + 40 \cdot 568,587}{1137,174} = 30^\circ\text{C}.$$

Количество теплоты образующейся смеси по формуле 50:

$$Q_{см} = 3,1 \cdot 568,064 \cdot 30 = 52\,829,95 \text{ кДж/ч}, \quad (50)$$

Приходная и Расходная части теплового баланса очитки изопентановой фракции от серосодержащих соединений представлены в таблицах 10 и 11.

Таблица 10 - Приходная часть теплового баланса

| Приход                |                 |      |                      |             |                         |
|-----------------------|-----------------|------|----------------------|-------------|-------------------------|
| Наименование          | Температура, °С | %    | Уд.теплота, кДж/кг°С | Поток, кг/ч | Количество теплоты, кДж |
| изопентановая фракция | 20              | 23,3 | 2,345                | 568,587     | 26 666,73               |
| щелочной раствор      | 40              | 76,7 | 3,86                 | 568,587     | 87 789,83               |
| сумма                 |                 | 100  |                      |             | 114 456,56              |

Таблица 11 - Расходная часть теплового баланса

| Расход            |                 |     |                      |             |                         |
|-------------------|-----------------|-----|----------------------|-------------|-------------------------|
| Наименование      | Температура, °С | %   | Уд.теплота, кДж/кг°С | Поток, кг/ч | Количество теплоты, кДж |
| реакционная масса | 30              | 100 | 3,1                  | 1 137,174   | 52 829,95               |
| сумма             |                 | 100 |                      |             | 52 829,95               |

## 2.4 Процесс извлечения серосодержащих соединений

Реакция  $C_2H_5SH + NaOH \rightleftharpoons C_2H_5SNa + H_2O$  обратима, вследствие гидролиза меркаптидов.

Рассчитаем константу равновесия.

Закон действующих масс для прямой реакции по формуле 51:

$$v_{пр} = k_{пр} \cdot C_{C_2H_5SH} \cdot C_{NaOH}, \quad (51)$$

где  $k_{пр}$  – константа скорости прямой реакции;

$C_{C_2H_5SH}$  и  $C_{NaOH}$  – концентрации исходных веществ, моль/л.

Для обратной реакции по формуле 52:

$$v_{обр} = k_{обр} \cdot C_{C_2H_5SNa} \cdot C_{H_2O}, \quad (52)$$

где  $k_{обр}$  – константа скорости обратной реакции.

$C_{C_2H_5SNa}$  и  $C_{H_2O}$  – концентрации образующихся веществ, моль/л.

По мере протекания обратимой химической реакции скорость прямой реакции уменьшается (расходуются исходные вещества), а обратной растет (в системе накапливаются продукты реакции). В некоторый момент времени значения скорости прямой и обратной реакций становятся равным, диаграмма изменения скорости представлена на рисунке 15.

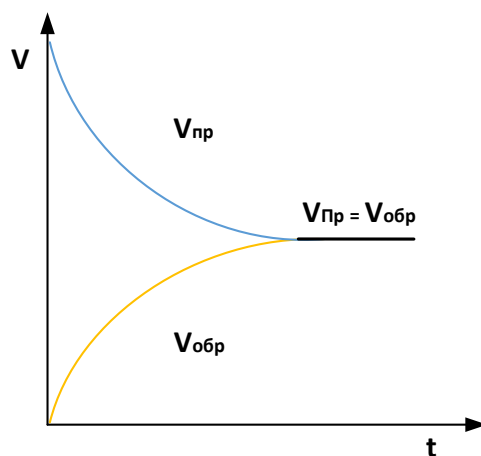


Рисунок 15 – Изменение скорости прямой и обратной реакций во времени

Формула системы в состоянии равновесия:

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}, \quad (53)$$

где  $v_{\text{пр}}$  – прямая скорость реакции;

$v_{\text{обр}}$  – обратная скорость реакции.

Уравнение 54 можно записать как:

$$k_{\text{пр}} \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}} \cdot C_{\text{NaOH}} = k_{\text{обр}} \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (54)$$

При переносе постоянных констант скорости в одну часть уравнения, а концентрации в другую, уравнение примет вид по формуле 55:

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}] \cdot [\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}] \cdot [\text{C}_{\text{NaOH}}]}, \quad (55)$$

Отношение констант:

$$K = \frac{k_{пр}}{k_{обр}}, \quad (56)$$

где  $K$  – константа равновесия.

Уравнение 57 для константы равновесия через концентрации реагирующих веществ:

$$K = \frac{[C_{C_2H_5SNa}] \cdot [C_{H_2O}]}{[C_{C_2H_5SH}] \cdot [C_{NaOH}]}, \quad (57)$$

Концентрации для расчета веществ рассчитываются через моль на литр по формуле 58:

$$C_x = \frac{n_x}{V_{р-ра}}, \quad (58)$$

где  $C_x$  – концентрация вещества, моль/л;

$V_{р-ра} = G_{р-ра}$  – объем вещества, л.

Для перевода объема вещества в литры воспользуемся формулой 59:

$$V_{р-ра} = \frac{G_{р-ра}}{\rho_{смесь}} = \frac{1\,137,175}{0,859} = 1\,323,83 \text{ л}, \quad (59)$$

где плотность реакционной массы:

$$\rho_{изоп} = 619,6 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_{р-ра} = 1\,100 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_{смесь} = \frac{1 \cdot \rho_{изоп} + 1 \cdot \rho_{р-ра}}{2}, \quad (60)$$

$$\rho_{смесь} = \frac{1 \cdot 619,6 + 1 \cdot 1\,100}{2} = 859,6 \text{ кг/м}^3.$$

где  $\rho_{смесь}$  – плотность реакционной массы.

$$1 \text{ кг/м}^3 = 0,001 \text{ кг/л.}$$

Плотность в литрах по формуле 61:

$$\rho_{\text{смесь}} = 859,6 \cdot 0,001 = 0,859 \text{ кг/л,} \quad (61)$$

Концентрация меркаптанов в моль/л по формуле 62:

$$C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{1,26}{1323,83} = 0,00095, \quad (62)$$

где  $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}} = 1,26$  расчет по уравнению 22.

Концентрация едкого натра по формуле 63. Расчет на концентрацию в реакционной смеси 5%:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{1\,421}{1323,83} = 1,073 \text{ моль/л,} \quad (63)$$

где количество  $n_{\text{NaOH}}$  равна:

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m(1)_{\text{ед.натр}}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{56\,859}{40} = 1\,421,47 \text{ моль,} \quad (64)$$

Количество молей образующихся в результате реакции после смесителя по формуле 65:

$$n_{\text{меркап}} = \frac{m(3)_{\text{меркап}}}{M} = \frac{130}{84} = 1,6 \text{ моль,} \quad (65)$$

Концентрация меркаптидов по формуле 66:



$$C_{C_2H_5SNa} = \frac{n_{\text{меркап}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{1,6}{1\,323,83} = 0,0012 \text{ моль/л}, \quad (66)$$

Согласно уравнению 59 константа равновесия по формуле 67 реакции будет:

$$K = \frac{[C_{C_2H_5SNa}]}{[C_{C_2H_5SH}] \cdot [C_{NaOH}]} = \frac{0,0012}{0,00095 \cdot 1,073} = \frac{0,0012}{0,001} = 1,2, \quad (67)$$

Если значение  $K > 1$  константа скорости прямой реакции больше, чем обратной, равновесие смещено в сторону образования продуктов реакции (вправо). Процесс извлечения меркаптанов при данной концентрации щелочного раствора является эффективным, в системе будет преобладать реакция, направленная на образование меркаптидов. Диаграмма изменения константы в зависимости от концентрации представлена на рисунке 16.



Рисунок 16 – Константа скорости в зависимости от концентрации

Концентрация едкого натра напрямую влияет на эффективность извлечения (нейтрализации) меркаптанов из изопентановой фракции, при снижении концентрации в реакционной массе константа равновесия снижается, при  $K < 1$  обратная реакция (гидролиз) в системе будет преобладать над прямой.

Согласно принципу Ле-Шателье при увеличении концентрации какого-либо компонента химической реакции, система будет стремиться восстановить равновесие – увеличивая концентрацию вещества, которое находится в правой части, равновесие будет стремиться в левую сторону, и наоборот [46].

По мере течения реакции концентрация исходных веществ будет уменьшаться, а концентрация продуктов реакции – увеличиваться. Изменение концентрации идет в строгом соответствии со стехиометрическими концентрациями  $[C_{C_2H_5SNa}]$  до равновесия «х» моль/л, тогда в момент равновесия его концентрация станет  $(0,0012 - x)$ , а  $[C_{C_2H_5SH}]$  увеличится на «х» моль/л, т.е. будет  $(0,0009 + x)$ . Для момента равновесия  $K = 1$ , уравнение 68 равно:

$$\frac{([C_{C_2H_5SNa}] - x)}{([C_{C_2H_5SH}] + x) \cdot [C_{NaOH}]} = K, \quad (68)$$

$$\frac{0,0012 - x}{(0,0009 + x) \cdot 1,073} = 1,$$

$$0,0012 - x = (0,0009 + x) \cdot 1,073,$$

$$0,0012 - x = 0,00097 + 1,073x$$

$$-2,073x = -0,00023,$$

$$x = 0,0001.$$

где  $x = C_x$  – единица изменения концентрации продуктов реакции или образования веществ, достаточная для приведения системы в равновесие, моль/л.

В количественном отношении теоретическая дополнительная концентрация меркаптинов при достижении которой в системе будет равновесие по формуле 69 равна:

$$n_{C_2H_5SNa} = C_{C_2H_5SNa} \cdot V_{p-pa}, \quad (69)$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}} = 0,0001 \cdot 1\,323,83 = 0,13 \text{ моль.}$$

$$m = n \cdot M, \quad (70)$$

$$m = 0,13 \cdot 84 = 10,92 \text{ грамм.}$$

Объемное количество меркаптидов равно по уравнению 71:

$$\begin{aligned} G_{\text{р-ра}} &= 100\% \\ m(\text{T})_{\text{меркап}} &= V(\text{T})_{\text{меркап}} \% \\ 568,587 &= 100\% \\ 0,011 &= x \% \\ V(\text{T})_{\text{меркап}} &= \frac{0,011 \cdot 100}{568,587} = 0,0019\%, \end{aligned} \quad (71)$$

где  $m(\text{T})_{\text{меркап}}$  – теоретическое количество меркаптидов в системе для установки равновесия, кг;

$V(\text{T})_{\text{меркап}}$  – теоретическое количество меркаптидов в системе для установки равновесия, %.

Общее количество в системе по формуле 72:

$$\begin{aligned} 2\,200 &= 100\% \\ m'(\text{T})_{\text{меркап}} &= V(\text{T})_{\text{меркап}} \\ 2\,200 &= 100\% \\ m'(\text{T})_{\text{меркап}} &= 0,0019\% \\ m'(\text{T})_{\text{меркап}} &= \frac{2\,200 \cdot 0,0019}{100} = 0,0418 \text{ (41,8 грамм)}, \end{aligned} \quad (72)$$

где  $m'(\text{T})_{\text{меркап}}$  – теоретическое количество меркаптидов в системе для установки равновесия.

Для понимания технологического процесса необходимо принимать во внимание кинетику химической реакции и какие факторы (температура, концентрация или давление) на него влияют.

Расчет скорости реакции.

Скорости изменения концентраций по формуле 73 участников реакции с ее скоростью:

$$\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -a \times w, \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = -b \times w, \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = c \times w, \frac{\Delta[D]}{\Delta t} = d \times w, \quad (73)$$

где  $\Delta[A] = C_{C_2H_5SH}$ ,  $\Delta[B] = C_{NaOH}$ ,  $\Delta[C] = C_{C_2H_5SNa}$  – изменение концентрации, моль/л;

a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты. Отрицательный знак перед коэффициентами a и b указывает на то, что данное вещество расходуется;

$\Delta t$  – время изменение концентрации.

Выражая скорость реакции через концентрации исходных веществ с помощью выражения  $w = k[A]^a \times [B]^b$ :

$$\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -a \cdot k \times [A]^a \cdot [B]^b,$$

$$\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = -b \cdot k \cdot [A]^a \cdot [B]^b,$$

$$\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = c \cdot k \cdot [A]^a \cdot [B]^b,$$

$$\frac{\Delta[D]}{\Delta t} = d \cdot k \cdot [A]^a \cdot [B]^b.$$

Количество моль участвующего в реакции равно  $n = 1,26$ . Общий объем реакционной массы равен 1 323,83 литра. Изменение концентрации каждого вещества равна по формуле 74:

$$C_x = \frac{n_x}{V}, \quad (74)$$

$$C_x = \frac{1,26}{1\,323,83} = 0,00095 \text{ моль/л.}$$

Через уравнение 75 найдем константу скорости изменения реакции:

$$\frac{C_x}{\Delta t} = x \cdot k[A]^a \cdot [B]^b, \quad (75)$$

$$k = \frac{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \Delta t}{C_x}, \quad (76)$$

$$k = \frac{0,00095 \cdot 0,00095 \cdot 300}{0,00095} = 0,3 \text{ моль/л} \times \text{с},$$

Скорость химической реакции по уравнению 77 равна:

$$w = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \quad (77)$$

$$w = 0,003 \cdot 0,00095 \cdot 1,073 = 0,000003 \text{ моль/л} \times \text{с}.$$

где  $w$  – скорость прямой химической реакции при нейтрализации меркаптанов.

Недостатком метода щелочной экстракции является обратимость реакции защелачивания, в результате чего по мере накопления меркаптанов в щелочном растворе, устанавливается равновесие, препятствующее дальнейшей экстракции. Данные о распределении меркаптидов между этими фазами и данные о растворимости меркаптидов в углеводородах в литературе отсутствуют.

Процесс нейтрализации является экзотермическим, т.е. проходит с выделением определенного количества тепла, согласно принципу Ле-Шателье понижение температуры в системе будет сдвигать сторону равновесия влево, усиливая эффективность извлечения (нейтрализацию) меркаптанов из изопентановой фракции. Под обратимостью в данном случае понимается

процесс гидролиза. Гидролиз – процесс эндотермический, т.е. идет с поглощением тепла, соответственно увеличивая температуру в системе эффективность извлечения серосодержащих соединений будет снижаться. Скорость большинства химических реакций примерно одинаково изменяется (примерно в 2-4) раза при изменении температуры на 10°C (правило Вант-Гоффа) [46].

Эффективность процесса заключается в степени извлечения серосодержащих соединений из изопентановой фракции по формуле 78:

$$R = \frac{A}{N} \cdot 100, \quad (78)$$

$$R = \frac{0,0009}{0,00095 + 0,00015} \cdot 100 = 81,82\%,$$

где A – количество извлеченного меркаптана, моль/л;

$N = C_{C_2H_5SH} + C_{CH_3SCH_3}$  – общее количество серосодержащих соединений в изопентановой фракции, моль/л.

Мольная масса диметилсульфида  $CH_3SCH_3$  по формуле 79:

$$M_{\text{димит}} = 12 + 1 \cdot 3 + 32 + 12 + 1 \cdot 3 = 62 \text{ гр/моль}, \quad (79)$$

$$n_{CH_3SCH_3} = \frac{m_{CH_3SCH_3}}{M_{\text{димит}}} = \frac{12,5}{62} = 0,2 \text{ моль}, \quad (80)$$

Концентрация меркаптанов в моль/л по формуле 81:

$$C_{CH_3SCH_3} = \frac{n_{CH_3SCH_3}}{V_{p-ра}} = \frac{0,2}{1323,83} = 0,00015, \quad (81)$$

где  $n_{CH_3SCH_3} = 0,2$  расчет по уравнению 22.

При извлечении 81,82% серосодержащих соединений из изопентановой фракции получим значение по формуле 82:

$$\begin{aligned}
G_{\text{изоп}} &= 100\% \\
V(\text{общ})_{\text{сер.}} &= 0,009\% \\
568,587 &= 100\% \\
V(\text{общ})_{\text{сер.}} &= 0,009\% \\
V(\text{общ})_{\text{сер.}} &= \frac{568,587 \cdot 0,009}{100} = 0,051 \text{ кг}, \quad (82)
\end{aligned}$$

где  $V(\text{общ})_{\text{сер.}}$  – общее содержание серосодержащих соединений в изопентановой фракции, кг.

Количество извлеченных серосодержащих соединений по формуле 83:

$$\begin{aligned}
V(\text{общ})_{\text{сер.}} &= 100\% \\
V(\text{извл})_{\text{сер.}} &= 81,82\% \\
0,051 &= 100\% \\
V(\text{извл})_{\text{сер.}} &= 81,82\% \\
V(\text{извл})_{\text{сер.}} &= \frac{0,051 \cdot 81,82}{100} = 0,042 \text{ кг}, \quad (83)
\end{aligned}$$

где  $V(\text{извл})_{\text{сер.}}$  – количество извлеченных серосодержащих соединений, кг;

$R = 81,82\%$  – эффективность серочистки технологической установки.

Количество неизвлеченных серосодержащих соединений по формуле 84:

$$\begin{aligned}
V(\text{неизвл})_{\text{сер.}} &= V(\text{общ})_{\text{сер.}} - V(\text{извл})_{\text{сер.}}, \quad (84) \\
V(\text{неизвл})_{\text{сер.}} &= 0,051 - 0,042 = 0,009 \text{ кг}.
\end{aligned}$$

В процентном отношении количество неизвлеченных серосодержащих соединений в изопентановой фракции равно по формуле 85:

$$\begin{aligned}
 & G'_{\text{изоп}} - 100\% \\
 & V(\text{неизвл})_{\text{сер.}} - V'(\text{неизвл})_{\text{сер.}} \\
 & 587,536 - 100\% \\
 & 0,009 - V'(\text{неизвл})_{\text{сер.}} \\
 & V'(\text{неизвл})_{\text{сер.}} = \frac{0,009 \cdot 100}{587,536} = 0,0015\%, \quad (85)
 \end{aligned}$$

где  $G'_{\text{изоп}} = G_{\text{изоп}} - V(\text{извл})_{\text{сер.}} = 568,536$  кг – количество изопентановой фракции после извлечения серосодержащих соединений.

Содержание серосодержащих соединений после стадии щелочной отмывки будет составлять 0,0015% мас., что близко к значениям при использовании сырья от ПАО «Сибур-Холдинг» - 0,002% мас. Благодаря этим показателям, удастся добиться снижения показателей расходных норм по вспомогательному химическому сырью и длительности работы на катализаторе до показателей работы на сырье ПАО «Сибур-Холдинг».

## 2.5 Технологический расчет смесителя

В качестве основного оборудования рассчитаем статический смеситель для смешивания изопентановой фракции и 10% щелочного раствора NaOH.

Прямоточные статические смесители нашли широкое применение практически во всех химических и смежных технологиях для перемешивания компонентов независимо от их объема (расхода), плотности и вязкости. Процесс перемешивания представлен на рисунке 17. На практике статические смесители характеризуются небольшими габаритами, низкими затратами при техническом обслуживании и надежностью.



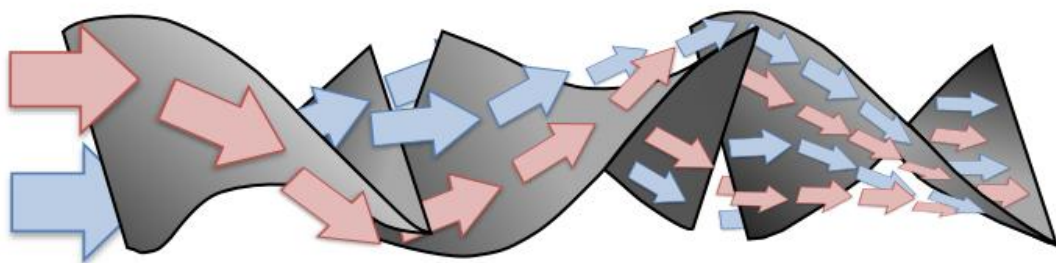


Рисунок 17 – схема перемешивания компонентов в статическом смесителе

Статические смесители с винтообразными смесительными элементами, перемещённые внутрь круглой трубы. Чередующиеся участки винта имеют противоположное направление нарезки, они расположены таким образом, что край одного элемента перпендикулярен ближайшему краю соседнего элемента, поэтому поток жидкости каждый раз расслаивается при переходе из одного элемента к другому. Внутренние элементы смесителя разделяют поток. Входящая смесь, закручивается и снова сводится вместе, разделяясь на следующем элементе уже на 4 потока и так далее с каждым шагом достигается лучшее перемешивание до достижения однородной смеси. Принцип работы винтообразных смесительных элементов представлен на рисунке 18. Статические смесители могут быть исполнены в горизонтальном, вертикальном или под определенным углом исполнении. Данный тип смесителя включается в трубопроводные системы, по средством сварки, фланцевом и резьбовом исполнении [15].

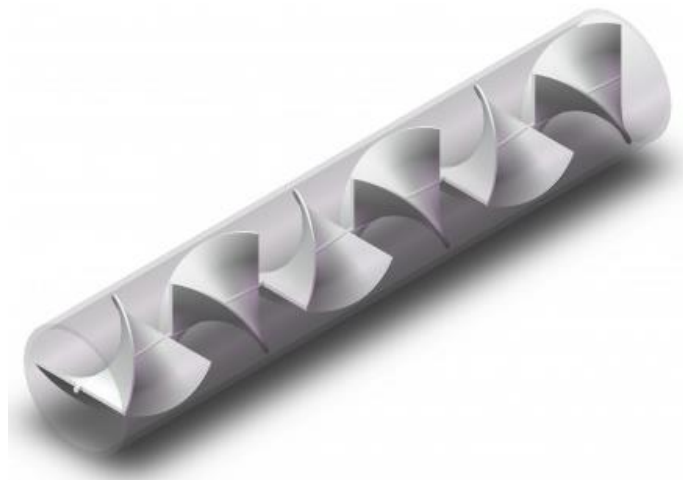


Рисунок 18 – устройство статического смесителя винтообразного типа

Плотность реакционной массы:

$$\rho_{\text{изоп}} = 619,6 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_{\text{р-ра}} = 1\,100 \text{ кг/м}^3;$$

Соотношение 1:1

$$\rho_{\text{смесь}} = \frac{1 \cdot \rho_{\text{изоп}} + 1 \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{2}, \quad (86)$$
$$\rho_{\text{смесь}} = \frac{1 \cdot 619,6 + 1 \cdot 1\,100}{2} = 859,6 \text{ кг/м}^3.$$

Где  $\rho_{\text{смесь}}$  – плотность реакционной массы.

Массовый расход реакционной смеси по формуле 87 равен:

$$G_{\text{смесь}} = 1\,137,064 \text{ кг/ч} = \frac{1\,137,064}{3600} = 0,316 \text{ кг/с}, \quad (87)$$

Скорость движения потока в трубопроводе по формуле 88:

$$V = \frac{4 \cdot G}{\pi \cdot D^2} = \frac{4 \cdot 0,0037}{3,14 \cdot 0,0025^2} = 0,2 \text{ м/с}, \quad (88)$$

где  $G$  – объемный расход, м<sup>3</sup>/сек;

$D$  – внутренний диаметр, м.

Диаметр аппарата по формуле 89:

$$D_{\text{ап}} = \sqrt{\frac{4 \cdot G_{\text{см}}}{\pi \cdot w_{\text{см}} \cdot \rho_{\text{см}}}}, \quad (89)$$
$$D_{\text{ап}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,316}{3,14 \cdot 0,2 \cdot 859,6}} = 0,048 \text{ м (48 мм)}.$$

Диаметр примем за 0,05 м (50 мм) – существующий технологический трубопровод изопentanовой фракции с отделения ИП-20-30 на установку ИП-4.

Число смесительных элементов может быть рассчитано по уравнению 90:

$$N = \frac{r_0}{r_m} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} \cdot \left[ \sqrt{\left(\frac{l}{R}\right)^2 + a^2} \cdot J(k) \right]^{-1}, \quad (90)$$
$$N = \frac{10,554}{0,224} \cdot \left[ \sqrt{\left(\frac{75}{25}\right)^2 + 1,53^2 \cdot 1,8} \right]^{-1},$$
$$N = 47,16 \cdot [6]^{-1} = \frac{47,16}{6} = 7,86.$$

где  $r_0$  и  $r_m$  – начальная и конечная ширина полос смешиваемых компонентов, мм;

$\mu_1$  и  $\mu_2$  – вязкости смешиваемых компонентов, мПа·с;

$R$  – радиус канала смесителя, мм;

$a$  – угол закрутки элемента, радиан;

$l$  – длина смесительного элемента, мм;

$J(k)$  – параметр, зависящий от соотношения полуосей эллипса.

Величины  $r_0$  и  $r_m$  примем за одинаковые значения, смесительный элемент не имеет сужений по длине.

Радиус по формуле 91 равен:

$$R = \frac{D}{2} = \frac{50}{2} = 25 \text{ мм}, \quad (91)$$

Вязкость изопентана ( $\mu_1$ ) = 0,224 мПа×с [29].

Вязкость 10 % раствора NaOH ( $\mu_2$ ) = 10,554 мПа×с [8].

Длина смесительного элемента составляет больше диаметра как правило 1,5 – 2. За расчет будет взят показатель в 1,5 раза больше диаметра [30]. Длина смесительного элемента по уравнению 92:

$$l = D \cdot 1,5 = 50 \cdot 1,5 = 75 \text{ мм}, \quad (92)$$

Угол закрутки  $a = 90^\circ$ .

1 градус = 0,017 радиан.

$$a = 90 \cdot 0,017 = 1,53 \text{ рад}, \quad (93)$$

Параметр, зависящий от соотношения полуосей эллипса принять равным 1,8 [38].

Рассчитаем длину смесительного устройства.

Длина смесительного элемента равна 1,5D. Количество смесительных элементов примем за 8 единиц. Общая длина смесительных элементов по уравнению 94 будет равна:

$$L(1) = 1,5 \cdot 50 \cdot 8 = 600 \text{ мм}, \quad (94)$$

Ввод бокового потока в основной по направлению поток должен осуществляться в центр потока (трубопровода) как можно ближе к первому по направлению смесительному элементу. Схема представлена на рисунке 19.

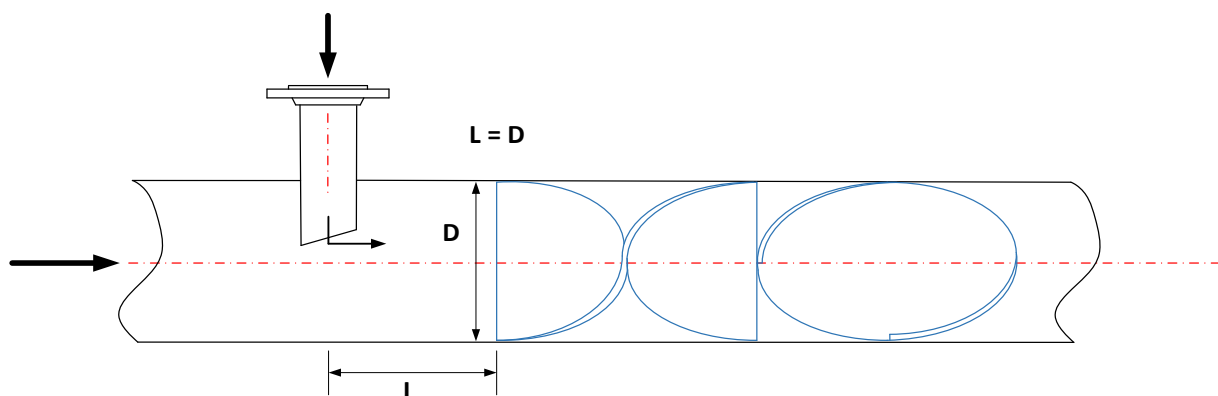


Рисунок 19 – Схема ввода бокового потока

Согласно ГОСТ 32569-2013 для поперечных стыковых сварных соединений, длина свободного прямого участка трубы в каждую сторону от оси шва до ближайших приварных деталей и элементов должна быть не менее величины  $L(1)$  и определяется по формуле 95 [12]:

$$L(2) = \sqrt{(D_H - S_H) \cdot S_H} = \sqrt{(50 - 4) \cdot 4} = 27 \text{ мм}, \quad (95)$$

где  $D_H$  – диаметр трубопровода, мм;

$S_H$  – номинальная толщина стенки трубы, мм (расчет 113).

Возьмем расстояние от ввода основного потока до центра ввода бокового ( $L(3)$ ) равного диаметру статического смесителя. Теоретическая длина статического смесителя по уравнению 96 равна:

$$L = L(1) + L(2) + L(3) = 600 + 50 + 50 = 700 \text{ мм (0,7 м)}, \quad (96)$$

Определим по уравнению 97 число Рейнольдса:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D_{\Gamma}}{\mu} = \frac{859 \cdot 0,2 \cdot 0,05}{0,0054} = 1590, \quad (97)$$

где  $v$  – скорость потока, м/с;

$D_{\Gamma}$  – гидравлический диаметр, м;

$v$  – скорость потока, м/с;

$\mu$  – динамическая вязкость, кг/м×с.

За расчет динамической вязкости смеси возьмем уравнение 98 [9]:

$$\mu_{\text{смесь}}^{\frac{1}{3}} = x_1 \cdot \mu_1^{\frac{1}{3}} + x_2 \cdot \mu_2^{\frac{1}{3}}, \quad (98)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – мольные доли компонентов смеси;

$\mu_1^{\frac{1}{3}}$  и  $\mu_2^{\frac{1}{3}}$  – динамическая вязкость жидкостей в растворе возведенные в 1/3 степень, кг/м×с.

Для расчета доли мольных компонентов определим количество воды, изопентана и едкого натра в растворе по данным представленным в таблице 10 материального баланса:

Доля изопентана в смеси по уравнению 99 равна:

$$m_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = \frac{1\,137,175 \cdot 50}{100} = 568,587 \text{ кг}, \quad (99)$$

Доля воды в смеси по уравнению 100 равна:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1\,137,175 \cdot 45}{100} = 511,728 \text{ кг}, \quad (100)$$

Доля едкого натра в смеси по уравнению 101 равна:

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{1\,137,175 \cdot 5}{100} = 56,858 \text{ кг}, \quad (101)$$

Молярная масса изопентана равна 72 г/моль.

Молярная масса воды равна 18 г/моль.

Молярная масса едкого натра равна 40 г/моль.

Количество молей изопентана в растворе по уравнению 102:

$$n_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = \frac{568,587}{72} = 7,89 \text{ кмоль}, \quad (102)$$

Количество молей воды в растворе по уравнению 103:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{511,728}{18} = 28,42 \text{ кмоль}, \quad (103)$$

Количество молей едкого натра в растворе по уравнению 104:

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{56,858}{40} = 1,42 \text{ кмоль}, \quad (104)$$

Общее количество молей по уравнению 105:

$$\begin{aligned} n_{\text{общ}} &= n_{\text{C}_5\text{H}_{12}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NaOH}}, \\ n_{\text{общ}} &= 7,89 + 28,42 + 1,42 = 37,73 \text{ моль}. \end{aligned} \quad (105)$$

Определим мольные доли компонентов в смеси по уравнениям 106-108:

$$N_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = \frac{7,89}{37,73} = 0,21, \quad (106)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{28,42}{37,73} = 0,75, \quad (107)$$

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{1,42}{37,73} = 0,037, \quad (108)$$

Динамическая вязкость:

изопентана равна 0,000224 кг/м·с [8];

воды равна 0,0065 кг/м·с [8];

щелочного раствора 0,001 кг/м·с [8].

Динамическая вязкость смеси по уравнению 109 равна:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{смесь}}^{\frac{1}{3}} &= 0,21 \cdot 0,000224^{\frac{1}{3}} + 0,75 \cdot 0,0065^{\frac{1}{3}} + 0,037 \cdot 0,001^{\frac{1}{3}}, \\ \sqrt[3]{\mu_{\text{смесь}}} &= 0,21 \cdot \sqrt[3]{0,000224} + 0,75 \cdot \sqrt[3]{0,0065} + 0,037 \cdot \sqrt[3]{0,001}, \\ \sqrt[3]{\mu_{\text{смесь}}} &= 0,21 \cdot 0,06 + 0,75 \cdot 0,18 + 0,037 \cdot 0,1, \\ \sqrt[3]{\mu_{\text{смесь}}} &= 0,1513, \\ \mu_{\text{смесь}} &= 0,0054 \text{ кг/м} \times \text{с}. \end{aligned} \quad (109)$$

При значениях  $Re < 2300$  – режим ламинарный, а при  $Re > 2300$  – режим турбулентный. В данном случае  $Re = 1\ 590 < 2\ 300$  – поток является ламинарным.

Обрабатываемый материал при ламинарном потоке разделяется на передней кромке каждого смесительного элемента, разделяясь на каждом последующем элементе на два потока, что приводит к экспоненциальному увеличению стратификации, количество страт равно  $2^n$ , где число  $n$  – количество элементов в смесителе. Степень стратификации смесителя:

$$N = 2^n = 2^8 = 512, \quad (110)$$

где  $n$  – количество смесительных элементов.

Течение в пределах одного смесительного элемента приводит к увеличению площади поверхности раздела, обеспечивая оптимальное распределительное смещение.

Гидравлическое сопротивление смесителя при ламинарном движении жидкости по уравнению 111 [50]:

$$\begin{aligned} \Delta P &= 4f_F \cdot \left(\frac{L}{D^4}\right) \cdot \left(\frac{\mu \times W}{\rho}\right), \\ \Delta P &= 0,04 \cdot \left(\frac{0,7}{0,05^4}\right) \cdot \left(\frac{0,0054 \times 1\ 137,175}{859,6}\right), \end{aligned} \quad (111)$$



$$\Delta P = 0,04 \cdot \left( \frac{0,7}{0,05^4} \right) \cdot \left( \frac{0,0054 \times 1\,137,175}{859,6} \right),$$

$$\Delta P = 864 \text{ Па.}$$

где  $\Delta P$  – перепад давления, Па;

$4f_F = f_D$  – коэффициент шероховатости Дарси – Вейсбаха;

$L$  – длина статического смесителя, м;

$D$  – диаметр смесителя, м;

$\mu$  – динамическая вязкость смеси, кг/м · с;

$W = G_{\text{смесь}}$  – расход смеси, кг/ч;

$\rho$  – плотность смеси.

При ламинарном движении жидкости коэффициент шероховатости по уравнению 112 равен:

$$f_D = \frac{64}{\text{Re}} = \frac{64}{1\,590} = 0,04, \quad (112)$$

По рассчитанному диаметру и вязкости подберем статический смеситель из ряда стандартных [37]. Характеристика статического смесителя представлена в таблице 12.

Таблица 12 – характеристика статического смесителя

| Наименование | Производительность, м <sup>3</sup> /ч | Диаметр, мм | Длина, мм | Ввод реагента | Масса, кг |
|--------------|---------------------------------------|-------------|-----------|---------------|-----------|
| 2-KMS-2      | 2                                     | 50          | 700       | G1/2"         | 4,6       |

Подберем фланцы по ГОСТ 1255-67. Размеры фланца приведены в таблице 13 [11].

Таблица 13 – характеристика фланцевого соединения

| D <sub>y</sub> | d <sub>н</sub> | D <sub>ф</sub> | D <sub>б</sub> | D <sub>1</sub> | Болты          |   | Тип фланцев-1 |           |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---|---------------|-----------|
|                |                |                |                |                | d <sub>б</sub> | z | ГОСТ 1255-67  |           |
| мм             |                |                |                |                |                |   | h, мм         | Масса, кг |
| 50             | 57             | 140            | 110            | 90             | M12            | 4 | 14            | 2,6       |

В качестве материала обечайки выберем сталь 09Г2С (ГОСТ 5520-79). Данная сталь характеризуется высокой коррозионной стойкостью.

Рассчитаем условный проход штуцера для ввода потока изопентановой фракции во входную камеру смесителя по уравнению 113 [17]:

$$d_1 = \sqrt{\frac{G_{\text{изоп}}}{0,785 \cdot w_{\text{см}} \cdot \rho}}, \quad (113)$$

$$d_1 = \sqrt{\frac{0,918}{0,785 \cdot 1 \cdot 619,6}} = \sqrt{\frac{0,918}{486,39}} = 0,044 \text{ м (44 мм)}.$$

где  $\rho = 619,6$  кг/м<sup>3</sup> плотность изопентана;

$w_{\text{см}}$  – скорость потока.

Диаметр примем за 50мм;

Подберем фланцы по ГОСТ 1255-67. Размеры приведены в таблицах 14, 15 и 16.

Таблица 14 – размер для штуцера, входящего потока изопентановой фракции

| D <sub>y</sub> | d <sub>н</sub> | D <sub>ф</sub> | D <sub>б</sub> | D <sub>1</sub> | Болты          |   | Тип фланцев-1 |           |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---|---------------|-----------|
|                |                |                |                |                | d <sub>б</sub> | z | ГОСТ 1255-67  |           |
| мм             |                |                |                |                |                |   | h, мм         | Масса, кг |
| 50             | 57             | 140            | 110            | 90             | M12            | 4 | 10            | 0,95      |

Расчет условного прохода для потока щелочного раствора во входную камеру смесителя по уравнению 114 [13]:

$$d_2 = \sqrt{\frac{G_{\text{р-ра}}}{0,785 \cdot w_{\text{см}} \cdot \rho}}, \quad (114)$$

$$d_2 = \sqrt{\frac{0,517}{0,785 \cdot 1 \cdot 1110}} = \sqrt{\frac{0,517}{863,5}} = 0,025\text{м}(25\text{мм}).$$

где  $\rho = 1100 \text{ кг/м}^3$  плотность 10% щелочного раствора NaOH;

$w_{\text{см}}$  – скорость потока.

Диаметр примем за 25мм;

Таблица 15 - размер для штуцера, входящего щелочного раствора

| $D_y$ | $d_n$ | $D_\phi$ | $D_6$ | $D_1$ | Болты |     | Тип фланцев-1  |           |
|-------|-------|----------|-------|-------|-------|-----|----------------|-----------|
|       |       |          |       |       | $d_6$ | $z$ | ГОСТ 1255-67   |           |
| мм    |       |          |       |       |       |     | $h, \text{мм}$ | Масса, кг |
| 25    | 32    | 100      | 75    | 60    | M10   | 4   | 10             | 0,95      |

Найдем условный проход выходной камеры для потока реакционной массы выходящей со смесителя.

Плотность реакционной массы равна  $859,6 \text{ кг/м}^3$ .

$$d_3 = \sqrt{\frac{G_{\text{смесь}}}{0,785 \cdot w_{\text{см}} \cdot \rho_{\text{смесь}}}}, \quad (115)$$

$$d_3 = \sqrt{\frac{1,264}{0,785 \cdot 1 \cdot 859,6}} = \sqrt{\frac{1,264}{674,79}} = 0,044\text{м}(44\text{мм}).$$

Диаметр примем за 50мм.

Таблица 16 - размер для штуцера, выходящего потока реакционной массы

| $D_y$ | $d_n$ | $D_\phi$ | $D_6$ | $D_1$ | Болты |     | Тип фланцев-1  |           |
|-------|-------|----------|-------|-------|-------|-----|----------------|-----------|
|       |       |          |       |       | $d_6$ | $z$ | ГОСТ 1255-67   |           |
| мм    |       |          |       |       |       |     | $h, \text{мм}$ | Масса, кг |
| 50    | 57    | 140      | 110   | 90    | M12   | 4   | 10             | 0,95      |

Смесительный элемент типа КМ серии «Kenics» направляет поток движущейся жидкости радиально к стенкам трубы и обратно к центру, дополнительное реверсирование скорости и разделения потока являются результатом сочетания чередующихся правых и левых элементов, что повышает скорость и эффективность перемешивания при ламинарном

режиме движения жидкости. Схема движения жидкости представлена на рисунке 20.

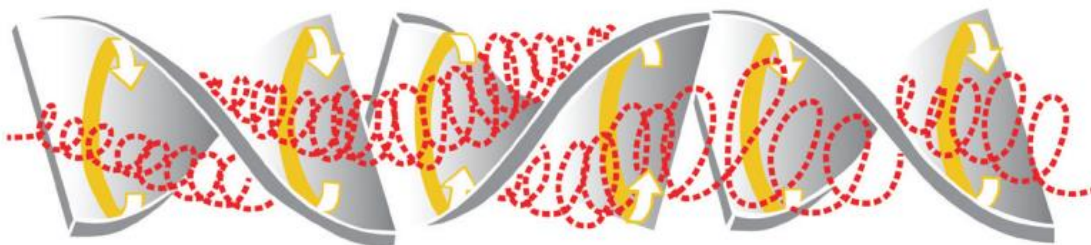


Рисунок 20 – Схема статического смесителя

Чередующиеся спиральные элементы статического смесителя КМ непрерывно разделяют, растягивают и переориентируют поток, вызывая круговые узоры, меняющие направления движения при каждом пересечении элементов, обеспечивая быстрое смешения с минимальным перепадом давления.

Данный тип статического смесителя предполагается установить для смешения изопентановой фракции с раствором NaOH для реакции нейтрализации меркаптанов. Схема устройства статического смесителя представлена на рисунке 21.

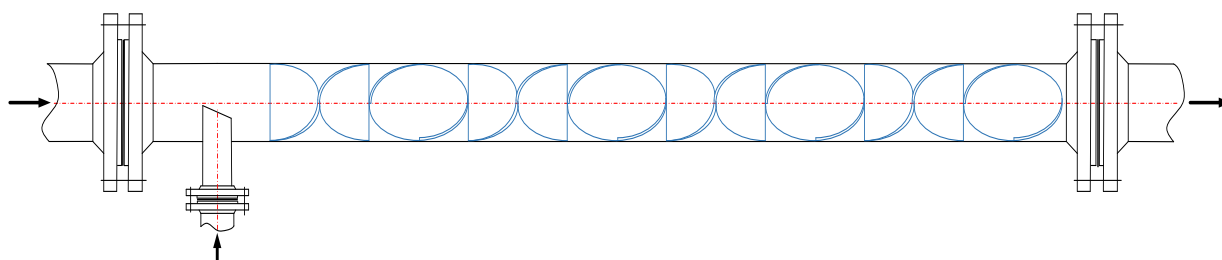


Рисунок 21 – Схема статического смесителя

## 2.6 Подбор вспомогательного оборудования

Горизонтальная емкость Е -1 предназначена для разделения изопентана и щелочного раствора после смешения в статическом смесителе.

Принципиальная схема емкости представлена на рисунке 22.

Расчет диаметра по уравнению 116 [18]:

$$\rho_{\text{смесь}} = \frac{1 \cdot \rho_{\text{изоп}} + 1 \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{2}, \quad (116)$$

$$\rho_{\text{смесь}} = \frac{1 \cdot 619,6 + 1 \cdot 1100}{2} = 859,6 \text{ кг/м}^3.$$

Объемный расход по уравнению 117 равен:

$$V_{\text{смесь}} = \frac{G_{\text{смесь}}}{\rho_{\text{смесь}}} = \frac{1137,064}{859,6} = 1,32 \text{ м}^3/\text{ч}, \quad (117)$$

Диаметр емкости по уравнению 118 равен:

$$D \geq 0,981 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{Q_c \cdot \rho_c}{\mu_c \cdot \sqrt{f(\varepsilon)}}, \quad (118)$$

$$D \geq 0,981 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1,32 \cdot 859,6}{3,7448 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{3,035}} = 1,156 \text{ м.}$$

За диаметр принимаем стандартный размер 1,2 м.

где  $Q_c$  – нагрузка по смеси;

$\rho_c$  – 859,6 кг/м<sup>3</sup> – плотность смеси;

$\mu_c$  – 3,7448 · 10<sup>-3</sup> Па·с – вязкость смеси;

$f(\varepsilon)$  – функция относительной высоты водяной подушки в зоне отстоя;

$$\varepsilon = 0,15.$$

$$f(\varepsilon) = 0,5 \cdot \pi + (1 - \varepsilon) \cdot \sqrt{\varepsilon \cdot (2 - \varepsilon)} + \text{asin}(1 - \varepsilon) = 3,035, \quad (119)$$

Коэффициент стройности составляет  $L/D=3,5$ .

Толщина водяной подушки по уравнению 120 равна:

$$h = D \cdot 0,23 = 0,28 \text{ м}, \quad (120)$$

Длина рабочей зоны аппарата (между сырьевым и продуктовым патрубками) определяется из условий:

$$t_{\text{пр}} = t_0, \quad (121)$$

где  $t_{\text{пр}}$  – время пребывания капли в аппарате;

$t_0$  – время отстаивания.

Время оседания капель воды в эмульсии в горизонтальной емкости по уравнению 122 равно:

$$t_0 = \frac{(D-h)}{\omega_{\text{ст}}}, \quad (122)$$

$$t_0 = \frac{(1,2-0,28)}{0,00074} = 1\,243 \text{ с (30 минут)}.$$

Скорость свободного осаждения мелких капель по уравнению 123 Адамара равна:

$$\omega_{\text{ст}} = \frac{(p_d - p_c) \cdot g \cdot d^2 \cdot (\mu_d - \mu_c)}{6 \cdot \mu_c \cdot (2 \cdot \mu_c + 3 \cdot \mu_d)}, \quad (123)$$

$$\omega_{\text{ст}} = \frac{(1\,100 - 619,6) \cdot 9,81 \cdot (25 \cdot 10^{-6})^2 \cdot (0,0065 + 0,000224)}{6 \cdot 0,000224 \cdot (2 \cdot 0,000224 + 3 \cdot 0,0065)},$$

$$\omega_{\text{ст}} = \frac{(1\,100 - 619,6) \cdot 9,81 \cdot 0,000025^2 \cdot (0,0065 + 0,000224)}{6 \cdot 0,000224 \cdot (2 \cdot 0,000224 + 3 \cdot 0,0065)},$$

$$\omega_{\text{ст}} = \frac{4\,712 \cdot 0,000025^2 \cdot 0,00672}{0,00134 \cdot (0,000448 + 0,0195)},$$

$$\omega_{\text{ст}} = 0,00074 \text{ м/с}.$$

Тогда получим выражение:

$$\frac{(D-h)}{\omega_{ст}} = \frac{H_p}{\omega_n}, \quad (124)$$

где  $D$  – диаметр аппарата;

$H_p$  – длина рабочей зоны;

$\omega_n$  – горизонтальная скорость движения эмульсии.

Горизонтальная скорость движения эмульсии по уравнению 125:

$$\omega_n = \frac{V_э}{S_H}, \quad (125)$$
$$\omega_n = \frac{0,00036}{0,76} = 0,0047 \text{ м/с},$$

где  $V_э$  – объемное количество смеси, поступающее в отстойник, м<sup>3</sup>/с;

$S_H$  – площадь поперечного сечения с учетом водяной подушки.

Найдем площадь поперечного сечения по уравнению 126:

$$S_H = 0,5 \cdot \pi \cdot R^2 + S_c, \quad (126)$$
$$S_H = 0,5 \cdot 3,14 \cdot 0,6^2 + 0,2 = 0,76 \text{ м}^2$$

где

$$S_c = (R - h) \cdot \sqrt{h \cdot (2R - h) + R^2} \cdot \arcsin \frac{R - h}{R}, \quad (127)$$
$$S_c = (0,6 - 0,28) \cdot \sqrt{0,28 \cdot (1,2 - 0,28) + 0,6^2} \cdot \arcsin \frac{0,6 - 0,28}{0,6},$$
$$S_c = 0,32 \cdot \sqrt{0,28 \cdot 0,92 + 0,36} \cdot \arcsin 1,53,$$
$$S_c = 0,32 \cdot 0,78 \cdot \arcsin 0,53,$$
$$S_c = 0,2.$$

где  $1 \arcsin$  равен  $\underline{\pi/2}$ .

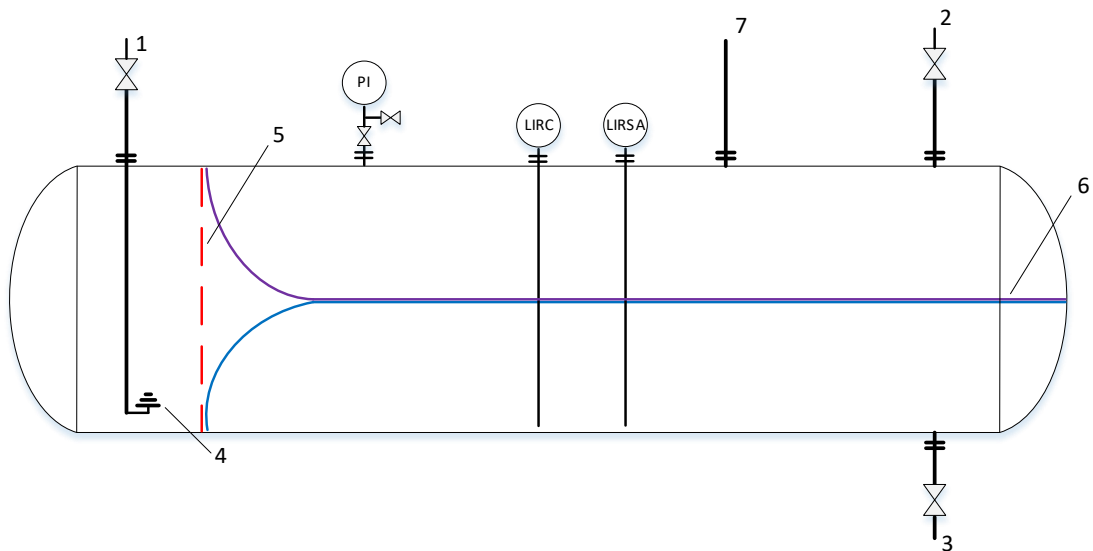
Длина емкости по уравнению 128 составляет:

$$L = 1,2 \cdot 3,5 = 4,2 \text{ м}, \quad (128)$$

Объем емкости по уравнению 129 равен:

$$V = \pi \cdot R^2 \cdot L = 3,14 \cdot 0,6^2 \cdot 4,2 = 5 \text{ м}^3, \quad (129)$$

Наиболее эффективное разделение фаз в гравитационном отстойнике происходит при условии соблюдения в зоне отстоя ламинарного режима движения. Положительно на процесс разделения фаз является температура, при понижении температуры время отстоя увеличивается, при повышении – уменьшается.



1 – смесь изопентана и щелочного раствора; 2 – очищенный от серосодержащих соединений; 3 – щелочной раствор; 4 – отбойная пластина; 5 – перфорированная перегородка, которая предотвращает возмещение жидкости в отстойнике струей поступающей в емкость смеси изопентана и щелочного раствора и равномерно распределяет поток по емкости; 6 – уровень раздела изопентан-щелочной раствор; 7 – пружинно-предохранительный клапан (ППК).

Рисунок 22 – принципиальная схема емкости раздела изопентана и щелочного раствора

Горизонтальная емкость Е -2 предназначена для приема раствора едкого натра 20% с отделения ИП-20-30 и конденсата для разбавления. Расход



щелочного раствора для подпитки системы принять за 95 кг/час. Для стабилизации работы оборудования и приготовления 10% раствора в емкости Е-2 принимаем 8-ми часовой резерв. Массовый объем равен по уравнению 130:

$$95 \text{ кг/час} \cdot 8 \text{ часов} = 760 \text{ кг} \quad (130)$$

Расчет объема емкости, необходимый для такого количества углеводов по уравнению 131.

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (131)$$

где  $V$  – объем емкости, м<sup>3</sup>;

$m$  – масса щелочного раствора, кг;

$\rho$  – плотность 10% раствора NaOH (плотность щелочного раствора 1 100 кг/м<sup>3</sup>).

0,8 – коэффициент заполнения емкости.

$$V = \frac{760}{0,8 \cdot 1100} = \frac{760}{880} = 0,86 \text{ м}^3, \quad (132)$$

Принимаем объем емкости 1 м<sup>3</sup>, как у стандартного аппарата.

Необходимое давление напора Н-1 принять 3 кгс/см<sup>2</sup>. Расчет напора насоса по уравнению 133 [30]:

$$H_{Н-1} = \frac{P}{\rho \cdot g} = \frac{294\,198}{1\,100 \cdot 9,81} = \frac{294\,198}{10\,791} = 27, \quad (133)$$

где 1 кгс/см<sup>2</sup> = 98 066 Па.

Необходимое давление напора  $H_2$  принять 4 кгс/см<sup>2</sup>. Расчет напора насоса по уравнению 134 [10]:

$$H_{H-2} = \frac{P}{\rho \cdot g} = \frac{392\,264}{1\,100 \cdot 9,81} = \frac{392\,24}{10\,791} = 36\text{м} \quad (134)$$

где  $P$  – давление насоса, Па;

$\rho$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;

$g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;

$H$  – напор, м.

$$V_{1\text{pa-p}} = \frac{G_{1\text{pa-p}}}{\rho_{\text{pa-p}}} = \frac{568,587}{1\,100} = 0,5 \text{ м}^3/\text{ч}, \quad (135)$$

$$V_{2\text{pa-p}} = \frac{G_{2\text{pa-p}}}{\rho_{\text{pa-p}}} = \frac{95}{1\,100} = 0,1 \text{ м}^3/\text{ч}, \quad (136)$$

## Заключение

В ходе работы была предложена установка очистки изопентановой фракции от сернистых соединений на предприятии ООО «Гольяттикаучук».

В теоретической части работы были рассмотрены методы, применяемые на производствах нефтеперерабатывающего и газоперерабатывающего комплексах при очистке сырья, содержащих в больших количествах сернистых соединений.

В технологической части была описана характеристика сырья и продуктов и дано описание технологической схемы.

В расчетной части был составлен материальный и тепловой балансы установки технологии очистки от сернистых соединений изопентановой фракции щелочным раствором NaOH.

Произведен расчет технологического оборудования.

Установка по очистке от сернистых соединений позволит снизить удельные расходные нормы до показателей работы на сырье от ПАО «Сибур Холдинг»:

- спирт бутиловый на 4,93 кг/т;
- циклогексанон на 2,42 кг/т;
- калия гидрат окиси на 0,99 кг/т;

Количества потребляемой электроэнергии за счет сокращения количества циклов регенерации на 176 кВт·ч/т.

Увеличится межрегенерационный пробег реакторов гидрирования до 700-1 000 тонн, по сравнению с нынешними показателями 100-250 тонн.

Дополнительным эффектом считается снижение образования отходов на установке за увеличения срока службы катализатора «Никель на Кизельгуре». На данный момент перегруз проводят 1 раз в год, при работе на сырье ПАО «СИБУР Холдинг» перегруз проводили 1 раз в 10 лет.

## Список используемых источников

1. Асланов Л.А., Анисимов А.В. Избирательное удаление серосодержащих из нефтепродуктов/ Асланов Л.А., Анисимов А.В. – Москва: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2004. – с 81-82.
2. Алжиев А.Ю. Современные технологии очистки сероводородсодержащих углеводородных газов: учебное пособие/ А.Ю. Алжиев, Ю.П. Ясьян, Ю.Н. Борушко-Горняк, Н.В. Монахов – Краснодар, 2016.
3. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. Физическая химия. Учебное пособие/ Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. – Санкт-Петербург: Издательство Лань, 2022.
4. Афанасьев А.И. Технология переработки сернистого природного газа/ Афанасьев А.И. – Москва: Недра, 1993.
5. Бадаев Ф.З. Химическая кинетика: учебник и практикум для вузов/ Бадаев Ф.З. – 2-е издание.- Москва: Издательство Юрайт, 2021. – с 56.
6. Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н. Процессы и аппараты очистки сточных вод: учебное пособие/ Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н./ ун-т им. Ломоносова, 2018. – с 85.
7. Большая энциклопедия нефти и газа. «Гидрирование ацетиленовых соединений» [Электронный ресурс]. – Режим доступа – URL: <https://www.ngpedia.ru/id641617p1.html> (дата посещения 20.04.22).
8. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник/ Волков А.И. Жарский И.М.- Москва: Советская школа, 2005.
9. Вязкость смеси двух жидкостей. [Электронный ресурс]. – Режим доступа. - URL: [https://lfirmst.com/vyazkost-smesi-dvuh-zhidkостей/?ysclid=13bh7xsrquy\\_смесь^\(1/3\)=x](https://lfirmst.com/vyazkost-smesi-dvuh-zhidkостей/?ysclid=13bh7xsrquy_смесь^(1/3)=x) (дата посещения 08.05.22).
10. ГОСТ 17398-72. Насосы. Термины и определения.

11. ГОСТ 5520-79 (09Г2С). Прокат листовой из углеродистой, низколегированной и легированной стали для котлов и сосудов, работающих под давлением.

12. ГОСТ 32569-2013 Трубопроводы технологические стальные. Требования к устройству и эксплуатации на взрывопожароопасных и химически опасных производствах.

13. ГОСТ 1255067. Фланцы соединительные.

14. Игнатов Е. В. Массообменные процессы с подвижной и неподвижной границей раздела фаз: лаб. Практикум/ Игнатов Е.В. – СибГУ им. М.Ф. Решетнева. – Красноярск, 2019.

15. Кербера М.Л. Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы/ Кербера М.Л. – Москва: Издательство Юрайт, 2019. – с 205.

16. Кузнецова И.М., Харлампида Х. Э., Иванов В. Г., Чиркунов Э.В. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов/ Под ред. Харлампида Х. Э. – Санкт-Петербург: Издательство Лань, 2022.

17. Кузнецов Ю.В. Насосы, вентиляторы, компрессоры. Учебное пособие для вузов/ Кузнецов Ю.В. Никифоров А.Г. – Санкт-Петербург: Издательство Лань, 2022.

18. Лутошкин Г.С., Дунюшкин И.И. Сборник задач по сбору и подготовке нефти, газа и воды на промыслах// Учебник для ВУЗов. – М.:Недра, 1985. – 135 с.

19. Марон В.И. Гидравлика двухфазных потоков в трубопроводах: Учебное пособие. – Санкт-Петербург: Издательство Лань, 2022.

20. Мерикет. «Раствор для удаления меркаптанов» [Электронный ресурс]. – Режим доступа. – URL: <https://www.merichem.com/technology/removing-mercaptans-with-mericat/> (дата посещения 01.05.22).

21. Мерокс [Электронный ресурс]. – Режим доступа - URL: <https://www.hmong.press/wiki/Мерох> (дата посещения 01.05.22).

22. Моргунов К.П. Насосы и насосные станции: учебное пособие для вузов/ Моргунов К.П. – Санкт-Петербург: Издательство Лань, 2021.

23. НектонСиа. «Очистка Щелочью» [Электронный ресурс]. – Режим доступа. – URL: [https://necten-sea.ru/articles/ochistka\\_shchelochyu/](https://necten-sea.ru/articles/ochistka_shchelochyu/) (дата посещения 27.04.22).

24. «Оборудование и технологии для очистки углеводородов от загрязняющих примесей и утилизации отработанной щелочи». – Режим доступа. - URL: <http://machinepedia.org/index.php?title> (дата посещения 01.05.22).

25. Оселедчик Ю.С. Модульный курс (для технических вузов): учебное пособие для бакалавров/ Оселедчик Ю. С. – Москва: Издательство Юрайт, 2019. – с 278. Ушанов С.В. Моделирование энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии/ Ушанов С. В. – Красноярск: - 2018.

26. Очистка на синтетических цеолитах. [Электронный ресурс]. – Режим доступа. - URL: <http://machinepedia.org/index.php?title> (дата посещения 03.03.22).

27. Потехин В.М. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата/ Потехин В.М. – Санкт – Петербург: Лань, 2022.

28. Разинов А.И. Процессы и аппараты химической технологии/ Разинов А. И. – Санкт-Петербург: Издательство Лань, 2022.

29. Сайкс П. Механизмы реакции в органической химии/ П. Сайкс/ М.: Химия. – 1991. – 448 с.

30. Свиридов В.В. Физическая химия. Учебное пособие для вузов/Свиридов В.В. – Санкт-Петербург: издательство Лань, 2022.

31. Серебрянников В. С. Основы расчета трубопроводов нефти и нефтепродуктов: Учебное пособие. – Омск: СибАДИ, 2020.

32. Сибаров Д.А., Смирнова Д.А. Катализ, каталитические процессы и реакторы: Учебное пособие/ Сибарев Д.А. – Санкт-Петербург: Издательство Лань, 2022.

33. Стефогло Е.Ф. Газожидкостные реакторы с суспендированным катализатором/Е.Ф. Стефогло. – Новосибирск: Наука, 1990. - 232 с.
34. Сокольский Д.В. Введение в теорию гетерогенного катализа/ Д.В. Сокольский, А.М. Друзь. – М.: Высшая школа, 1981. – 215 с.
35. Сокольский Д.В. Механизмы каталитической гидрогенизации и оптимизации катализаторов гидрирования. Механизм катализа. Природа каталитического действия. сб. статей/ Д.В. Сокольский. – 4.1. – Новосибирск: Наука, 1984. – с. 87-100.
36. ГОСТ 32569-2013 Трубопроводы технологические стальные. Требования к устройству и эксплуатации на взрывопожароопасных и химически опасных производствах.
37. Смеситель Kenics KM. [Электронный ресурс]. – Режим доступа. - URL: <https://www.nov.com/products/km-mixers> (дата посещения 11.05.22).
38. Статические смесители. [Электронный ресурс]. – Режим доступа. - URL: <https://www.chem21.info/page/036254192100149> (дата посещения 07.05.22).
39. С-31-20-НТЦ Об анализе катализатора «Никель на кизельгуре» производство ОАО «Синтез-Каучук», г. Стерлитамак.
40. Технический регламент очистки изопентановой фракции ТР-ИП-4 24-17, ООО «Тольяттикаучук», г. Тольятти, 2019 г.
41. ТУ 0272-043-48158319-2007 Изопентан - растворитель.
42. ТУ 2172-033-73776139-2015 Никель на кизельгуре.
43. ТУ 0272-028-00151638-99 Фракция изопентановая.
44. ТХ НПО «ТехноХим» Агрегаты электронасосные и насосы центробежные типа «Х», «ХО» и «ХМ» для химических производств.
45. Ушанов С.В. Моделирование энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии/ Ушанов С. В. – Красноярск: - 2018.
46. Черепанов В.А. Химическая кинетика: учебное пособие для вузов/ Черепанов В.А. – Издательство Юрайт, 2020. –с 130.

47. Штрайф Ф.А. Статическое перемешивание. Смешивание и перемешивание: основы и современные процессы/Штрайф Ф.А. – 2003.

48. R.M. Akhmadullin, H.Y Hoang, A.T. Gubaidullin, T.F. Nigmatullin, S.R. Kurbankulov, A.G. Akhmadullina, V.T. Le, Y. Vasseghian, M.U. Dao. Synthesis, structural study, and application of novel copper (II) oligocatecholate. *Materials Letters*. Volume 314, 1 May 2022 [Electronic version]. - Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131847> (дата обращения: 15.05.2022).

49. R.M. Akhmadullin, I.N. Litvinova, L.I. Musin, L.Sh. Khamidullina, A.G. Akhmadullina. Optimal temperature for the absorption of C2-C5 mercaptans by sodium hydroxide solutions from isooctane. *Petroleum Science and Technology* 2022 [Electronic version]. - Режим доступа: Optimal temperature for the absorption of C2-C5 mercaptans by sodium hydroxide solutions from isooct (ahmadullins.com) (дата обращения: 15.05.2022).

50. Big Chemical Encyclopedia. [Электронный ресурс]. – Режим доступа. -URL: <https://chempedia.info/page/164105068028165016062155100084/> (дата посещения 08.05.22).

51. *Chemical Engineering Journal* [Electronic version]. - Режим доступа: *Chemical Engineering Journal* | ScienceDirect.com by Elsevier (дата обращения: 15.05.2022).

52. Mercaptans. Oilfield information [Electronic version]. - Режим доступа: The Effects of Mercaptans on Various Metals - AONG website (arab-oil-naturalgas.com) (дата обращения: 20.05.2022).

53. Mercaptans. Science Direct [Electronic version]. - Режим доступа: Mercaptans - an overview | ScienceDirect Topics (дата обращения: 16.05.2022).

54. Mercaptans: The Chemical Behind Natural Gas Additives [Electronic version]. - Режим доступа: Mercaptan: The Chemical Behind Natural Gas Additives | GDS Corp (дата обращения: 24.05.2022).