

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)

«Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов»

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему «Совершенствование процесса очистки изопентановой фракции от ацетиленовых соединений»

Обучающийся

Н.Е. Баканова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

канд. техн. наук, П.П. Капустин

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023

Аннотация

Выпускная квалификационная работа содержит 42 страницы, 7 таблиц, 6 рисунков и 35 источников используемой литературы.

Цель работы: повышение степени очистки изопентановой фракции и снижение расхода электролитического водорода в процессе гидрирования.

Графическая часть бакалаврской работы включает в себя технологические схемы получения изопентана-растворителя из изопентановой фракции, механизмы вспомогательных стадий процесса.

В теоретической части были рассмотрены способы повышения эффективности гидрирования ацетиленовых соединений, кроме того, рассмотрены физико-химические свойства изопентана, а также характеристика катализатора «Никель на кизельгуре».

В технологической части проведен анализ существующей установки получения изопентана-растворителя из изопентановой фракции на ООО «Тольяттикаучук». Приведены нормы технологического режима, характеристики сырья и готовой продукции.

Для очистки изопентановой фракции от ацетиленовых углеводородов был предложен способ рециркуляции непрореагировавшего электролитического водорода в реактор гидрирования.

В расчетной части был проведен анализ экономической выгоды от рецикла водородсодержащего газа.

Abstract

The final qualifying work contains 42 pages, 6 figures, 7 tables, 35 sources of literature.

Objective: increasing the degree of purification of the isopentane fraction and reducing the consumption of electrolytic hydrogen in the hydrogenation process.

The graphic part of the work includes technological schemes for isopentane-solvent production from isopentane fraction, mechanisms of auxiliary stages of the process.

In the theoretical part, methods for increasing the efficiency of hydrogenation of acetylene compounds were considered, in addition, the physicochemical properties of isopentane, as well as the characteristics of the Nickel on kieselguhr catalyst, were considered.

In the technological part, an analysis of the existing installation for the production of isopentane-solvent from the isopentane fraction at Togliattikauchuk was carried out. The norms of the technological regime, the characteristics of raw materials and finished products are given.

To purify the isopentane fraction from acetylenic hydrocarbons, a method was proposed for recycling unreacted electrolytic hydrogen to the hydrogenation reactor.

In the calculation part, an analysis of the economic benefits from the recycling of hydrogen-containing gas was carried out.

Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор	7
1.1 Физико-химические основы процесса гидрирования ацетиленовых углеводородов	7
1.2 Технологии получения изопентана гидрированием ацетиленовых соединений.....	8
1.3 Катализаторы процесса	9
1.4 Реактор гидрирования ацетиленовых углеводородов.....	11
1.5 Краткое описание и анализ патентов на изобретение по очистке изопрена от ацетиленовых углеводородов	12
2 Технологическая часть	17
2.1 Нормы технологического режим, характеристика сырья и готовой продукции	17
2.2 Гидрирование ацетиленовых соединений в изопентане.....	20
2.3 Цикл активации катализатора.....	21
2.4 Цикл регенерации катализатора	24
2.5 Пассивация (окисление) катализатора.....	24
3 Расчетная часть.....	26
3.1 Расчет материального баланса.....	26
3.2 Расчет вентилятора	27
3.3 Расчет экономической выгоды модернизированного узла гидрирования ацетиленовых углеводородов в изопентане	35
Заключение	38
Список используемой литературы и используемых источников.....	39

Введение

Для каждого производства главной целью является уменьшение затрат и снижение потерь, а также увеличение количества и качества готовой продукции. Однако, для достижения таких результатов немаловажным является рациональное использование ресурсов.

В свою очередь рациональное пользование подразумевает внедрение наилучших технологий. НДТ (наилучшие доступные технологии), в свою очередь, представляют собой технологии производства, которые основываются на новейших достижениях науки с применением современной техники, для достижения максимального результата без причинения вреда окружающей среде.

На предприятии ООО «Тольяттикаучук», производство СКИ, установка ИП-4, получают изопентан-растворитель из изопентановой фракции, которая проходит три стадии очистки.

Процесс гидрирования ацетиленовых углеводородов в промышленности используется с целью более эффективной очистки изопентановой фракции.

Изопентан сам по себе является ценным продуктом, так как представляется собой растворитель, который применяется в промышленности для растворения различных смол, масел, красителей, а также является растворителем для нитроцеллюлозы и других органических соединений. Кроме того, изопентан применяется в качестве увлажнителя для табака, в печатных красках, клее и в тормозной жидкости.

Однако, основным направлением применения изопентана в качестве растворителя является производство полиизопрена и бутилкаучука, а также при производстве каталитического комплекса.

Одним из основных способов получения изопентана-растворителя является очистка изопентановой фракции от циклопентадиена, карбонильных соединений и ацетиленовых углеводородов.

Целью выпускной квалификационной работы является снижение потерь дорогостоящих продуктов – изопентана и электролитического водорода.

В связи с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

- провести обзор существующих технологий процесса гидрирования ацетиленовых соединений в изопентан с учетом физико-химических основ этого процесса;

- проанализировать технологические схемы получения изопентан-растворителя гидрированием изопентановой фракции. Провести патентный поиск;

- изучить существующую технологию гидрирования ацетиленовых соединений на ООО «Тольяттикаучук»;

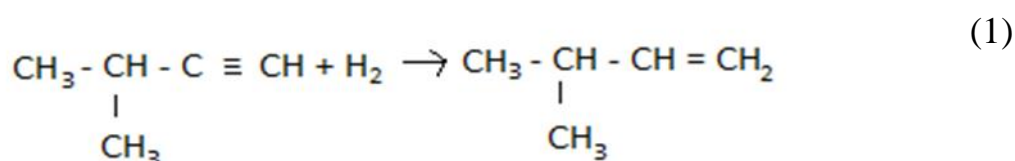
- выявить проблему и выбрать возможный путь ее решения;

- произвести расчет вентилятора и обосновать выгоду модернизации.

1 Литературный обзор

1.1 Физико-химические основы процесса гидрирования ацетиленовых углеводородов

В основе технологического процесса лежит реакция гидрирования изопропилацетилена (3-метилбутин-1), при которой тройная связь разрывается до двойной с образованием 3-метилбутена-1 по формуле 1.



Способ основывается на большом различии скоростей гидрирования углеводородов, которые имеют различную степень непредельности при взаимодействии с селективными катализаторами. Гидрирование осуществляется на катализаторе «Никель на кизельгуре» электролитическим водородом. С помощью катализатора удается снизить массовое содержание ацетиленовых углеводородов до 0,01-0,02 % [2]. Процесс проводят на поверхности катализатора при температуре 20-40 °С и давлении 0,15 МПа в реакторе гидрирования с загруженным слоем катализатора. Поддерживается определенное значение объемной скорости изопентана – 2 час⁻¹. Соотношение изопентан:водород 1:5 % масс.

3-метилбутин-1 (изопропилацетилен) представляет собой горючий газ, с температурой кипения 28°С. Молекулярная масса данного соединения равна 68,12 г/моль, плотность составляет 685 кг/м³ [21].

3-метилбутен-1 представляет собой бесцветный газ, температура кипения которого равна 20°С. На холоде – это летучая жидкость, плотность которой равна 0,63 г/см³ [1].

1.2 Технологии получения изопентана гидрированием ацетиленовых соединений

Существуют различные технологии получения изопентана-растворителя, сравнив которые, можно сделать вывод о том, что необходима очистка исходного сырья от ацетиленовых и карбонильных соединений, а также требуется очистка от циклопентадиена.

В научной литературе известно множество способов очистки изопентана от ацетиленовых углеводородов с помощью каталитического гидрирования. Все эти технологии отличаются друг от друга лишь тем, в каком соотношении подаются в реактор водород и ацетиленовые, при каком режиме происходит смешение потоков или происходит ли разбавление ацетиленовых соединений. Рассмотрим каждый из этих способов [6].

Одна из технологий получения изопентана-растворителя является каталитическое гидрирование ацетиленовых соединений. Реакция происходит в реакторе гидрирования на поверхности слоя катализатора «Никель на кизельгуре». Соотношение подаваемого водорода 4 моля на 1 моль ацетиленовых углеводородов.

Однако, с помощью данного способа не удастся достичь полного гидрирования углеводородов, например, бутина (при высоком содержании в изопентане). В последствии, это приводит к повышенному смолообразованию [11].

Другая технология отличается от рассматриваемой выше лишь тем, что в реактор гидрирования подают рецикловый изопентан, который содержит непрореагировавший электролитический водород. Рецикловый изопентан с водородом подают в количестве, необходимом для разбавления ацетиленовых соединений [22].

Стоит отметить, что единственным недостатком данной технологии являются дополнительные энергозатраты на рецикловую подачу.

Наиболее приближенной технологией получения изопентана-растворителя является отдельная подача изопентановой фракции и электролитического водорода в реактор гидрирования. Изопентан смешивается с электролитическим водородом в ламинарном потоке, а затем газовая смесь перемещается через слой катализатора.

Недостатком этого метода является то, что изопентан с электролитическим водородом при большом объеме реактора, а это, в свою очередь, приводит к большой разнице по содержанию водорода в изопентане в объеме реактора. Расход электролитического водорода увеличивается.

1.3 Катализаторы процесса

В научной литературе описывается множество катализаторов, подходящих для процесса гидрирования ацетиленовых соединений, например, катализаторы из благородных металлов.

Однако, многие из этих катализаторов неустойчивы к каталитическим ядам, таким как сернистые соединения, которые часто присутствуют в сырье. Поэтому многие производители добавляют в состав своего продукта (катализаторы) серу. Без принятых мер активность и селективность используемого катализатора будет быстро снижаться [5].

«В качестве примера, рассмотрим палладиевый катализатор (патент Польши №271798, МПК В01J, 1989). Носитель данного катализатора содержит около 80% оксида алюминия. Его обрабатывают водным раствором $Me_2[Pd(NO_2)_4]$, стоит отметить, что Me – это атом щелочного металла и/или ион аммония. После введения серы, катализатор обрабатывают при 100°C. Палладиевый катализатор не теряет свою активность, но он недостаточно селективен» [16].

Существует также хромовый катализатор, носитель которого состоит из оксида алюминия (патент ЕР №0183293, МПК В01J 23/44, 23/64, 35/10, 1986). Селективное гидрирование ацетиленовых углеводородов проходит при

температуре потока 150-200°C с водородом в присутствии данного катализатора. Однако, хромовый катализатор недостаточно активен и быстро закоксовывается. Более устойчив к сернистым соединениям, чем палладиевый катализатор.

В патентах упоминается еще один палладиевый катализатор. Однако, на носителе из оксида титана (патент Японии №5-42298, МПК В01J 23\44, С07С 7/167, 11/04// С07В 61/00, 1988). Этот катализатор обладает высокой активностью, устойчив к сере, но недостаточно селективен из-за протекания побочных реакций.

Еще один катализатор (патент Франции №2720957, МПК В01J 23/58, С07С 11/02, 1995), который содержит палладий и несколько щелочноземельных металлов, имеет высокую селективность, но главными его недостатками является малая активность и низкая производительность.

«Для химических процессов также используют катализатор (патент РФ №2069584, МПК В01J 23/38, 23/70,1996), который имеет носитель с различными примесями, например, платина, родий, палладий, иридий, серебро, железо, хром, кобальт и никель. Такие катализаторы термостабильны, но их активность быстро снижается из-за каталитических ядов в подаваемом газе» [17].

В качестве катализатора процесса гидрирования ацетиленовых соединений в изопентане с целью получения изопентана-растворителя используют никель, палладий, платину, а также хром и вольфрам.

Недостатками всех этих катализаторов являются их невысокая активность и закоксовываемость (или отравление сернистыми соединениями).

На производстве СКИ для получения изопентана-растворителя применяется катализатор «Никель на кизельгуре». В реактор гидрирования его загружают в количестве 4 тонн. Никелевый катализатор располагается на решетках по слоям. Однако, как было сказано ранее, катализатор быстро теряет свою активность, поэтому необходимо проводить процесс регенерации. От конца прошедшей до начала новой регенерации реактор работает три

недели. Пока в основном реакторе гидрирования происходит процесс регенерации, очистка производится в резервном реакторе.

Катализатор «Никель на кизельгуре» представляет собой основной карбонат никеля на кизельгуре с добавкой графита. Это гранулы цилиндрической формы зеленого цвета [24]. Относится к III классу опасности. Технические требования к катализатору представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Технические требования

Наименование показателя				
Химический состав, % масс.		Активность, % масс.	Селективность, % масс.	
массовая доля никеля, не менее	массовая доля сульфидной серы, не более	при гидрировании псевдокумола, не менее	при гидрировании ацетилена, не менее	при гидрировании триглицеридов, не менее
Норма				
45	0,38	65	73	90

На установку катализатор поступает как в пассивированном виде, то есть в виде окиси никеля («черный» катализатор), так и в свежеприготовленном стаблетированном виде («зеленый» катализатор). Диаметр таблеток 4,0-5,0 мм, высота – 4,0-6,0 мм.

1.4 Реактор гидрирования ацетиленовых углеводородов

Существуют различные конструкции реакторов гидрирования [20]. Рассмотрим проточный реактор, который используется на производстве СКИ, на рисунке 1.

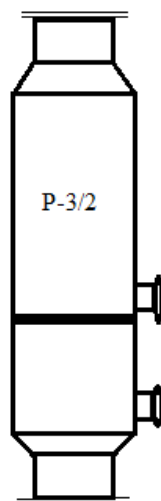


Рисунок 1 – Реактор гидрирования ацетиленовых соединений

Процесс каталитического гидрирования происходит в реакторе. Очистка ведется при 20°C и давлении $0,15\text{ МПа}$ на катализаторе «Никель на кизельгуре» электролитическим водородом, который подается в нижнюю часть реактора. Из верха реактора газовая смесь поступает в другие аппараты для разделения. Высота реактора составляет 6000 мм , а ширина 1000 мм . Объем реактора 12 м^3 . Катализатор расположен слоями на специализированных решетках внутри реактора [35].

1.5 Краткое описание и анализ патентов на изобретение по очистке изопрена от ацетиленовых углеводородов

Патентный поиск и анализ технических решений проводился для обоснования актуальности выбранной проблемы, так как первая описанная в научной литературе реакция каталитического гидрирования была проведена в 1874 году.

Актуальность заключается в том, что на сегодняшний день процесс гидрирования ацетиленовых соединений предполагает сброс в атмосферу изопентана, уносимого водородом, что в свою очередь приводит к потере дорогостоящего продукта.

Рассмотрим некоторые выявленные технические решения в таблице 2.

Таблица 2 – Патентная документация

Предмет поиска (объект исследования)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения. Цель и сущность изобретения.
1	2	3	4
Гидрирование ацетиленовых углеводородов в изопентане	РФ, патент № 2151760, МПК: C07C 7/167, C07C 11/18	ОАО «Нижнекамскнефтехим», Зиятдинов А.Ш., Курочкин Л.М., Садриева Ф.М. и др. Публ. 27.06.2000	Способ очистки изопрена от ацетиленовых углеводородов. Технический результат - повышение степени очистки изопентана, а также уменьшение расхода электролитического водорода. Перед началом гидрирования подают рецикловый изопентан, который содержит непрореагировавший водород, в количестве необходимом для разбавления ацетиленовых до содержания 0,02-0,07% масс. За счет разбавления хорошо регулируется температура в реакторе.
Гидрирование ацетиленовых углеводородов в изопентане	РФ, патент № 2237051, МПК: C07C 7/167, C07C 11/18	ОАО «Нижнекамскнефтехим»	Способ очистки изопрена от ацетиленовых углеводородов. Данный способ очистки изопентана от ацетиленовых соединений осуществляют в реакторе, в который подают изопентан и электролитический водород не раздельно, а в виде смеси, образованной при турбулентном движении. В реакторе находятся решетки для размещения катализатора. Устройство для подачи смеси газов представлено в виде полого цилиндра, который оснащен статическими и/или динамическими средствами турбулизации.

В патенте РФ №2237051 процесс гидрирования ацетиленовых углеводородов электролитическим водородом, проводится в проточном реакторе, куда изопентан и водород подают в виде смеси, образованной при турбулентном движении [10].

«Объемное соотношение водородсодержащий газ : изопрен при гидрировании изопрена выдерживают не менее 3:1. Предлагаемый способ осуществляют на установке, которая изображена на рисунке 2, включающей проточный реактор гидрирования, содержащий устройство для вывода гидрогенизата, решетки для размещения слоя катализатора, при этом устройство для ввода изопрена и водородсодержащего газа выполнено в виде полого цилиндра, оснащенного статическими и/или динамическими средствами турбулизации, с встроенным в него патрубком для ввода водородсодержащего газа и размещенным после первого средства турбулизации, при этом устройство для ввода изопрена и водородсодержащего газа расположено ниже последней решетки реактора гидрирования. Статические средства турбулизации могут быть выполнены в виде конфузور-диффузорных секций, системы пористых тел, например, колец Рашига, шаров, сеток, из тканых и/или нетканых материалов и расположены дискретно вдоль оси устройства для ввода изопрена и водородсодержащего газа. Динамические средства турбулизации могут быть выполнены в виде заслонок, барабанов с прорезями, пропеллеров с возможностью принудительного вращения. Устройство для ввода изопрена и водородсодержащего газа в реактор гидрирования расположено тангенциально к его боковой поверхности.

Технический результат достигается тем, что изопрен смешивается с водородсодержащим газом в условиях турбулентного движения, после чего смесь подается в реактор гидрирования, что обеспечивает снижение расхода водородсодержащего газа на селективное гидрирование и повышает выход изопрена за счет снижения гидрирования изопрена и превращения его в изоамилены» [18].

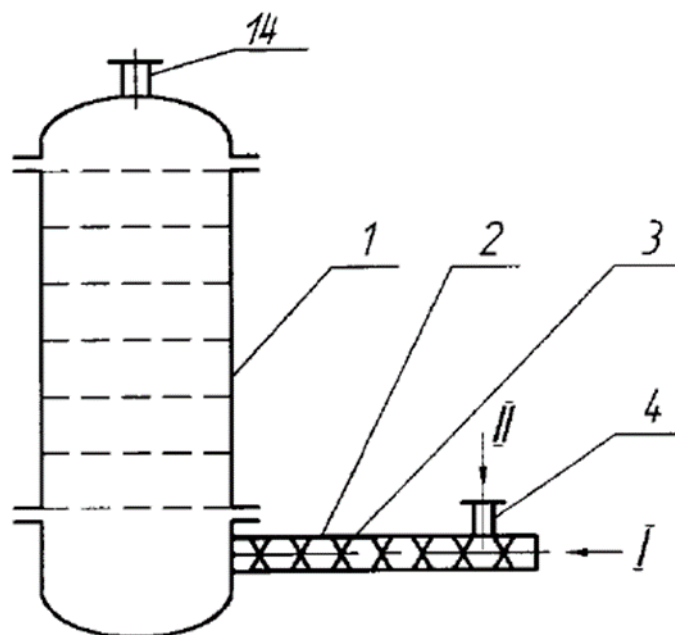


Рисунок 2 – Установка очистки изопентана от ацетиленовых соединений

Рассмотренная установка, представляет собой проточный реактор гидрирования 1, в котором располагаются решетки для размещения катализатора. Ввод изопентана и электролитического водорода осуществляется через устройство 2, которое оснащено средствами турбулизации 3. Изопентан подают в устройство 2 по линии I, а электролитический водород подают по линии II через патрубок 4 [20].

Рассмотрим еще одно изобретение, патент РФ №2151760, которое заключается в том, что перед началом гидрирования в реактор подают рецикловый изопрен, в котором присутствует непрореагировавший электролитический водород. Происходит разбавление ацетиленовых соединений до содержания 0,02-0,07% масс [34].

«Предлагаемый способ позволяет очистить изопрен, содержащий большое количество ацетиленовых примесей, до необходимой для полимеризации степени чистоты. От ближайшего аналога предлагаемый способ отличается наличием рецикла изопрена, содержащего непрореагировавший водород, что дает предварительное смешение изопрена-сырца с водородом и позволяет уменьшить содержание ацетиленовых углеводородов в изопрене, подаваемом на гидрирование. Использование

рецикла именно этого потока позволяет достичь ожидаемого эффекта при гидрировании» [19].

Все вышесказанное об этом изобретении было проверено опытным путем, результаты исследования представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты опыта, проведенного ОАО «Нижнекамскнефтехим»

№ оп ыт а	Исходный изопрен, % масс.			Изопре н после разбавл ения, % масс.	Условия процесса гидрирования			Очищенный изопрен, % масс.		
	сумма ацетиле новых	ацетиле новые	бут ин- 2		Т , °С	Соотнош ение изопрен:в одород, % масс.	Скор ость пода чи изоп рена, час ⁻¹	сумма ацетиле новых	ацетиле новые	бут ин- 2
1	0,12	0,06	0,0 6	0,05	2 0	1:5	2	0,00009	0,00001	0,00 008
2	0,12	0,06	0,0 6	0,03	2 0	1:5	2	0,00003	след	0,00 003
3	0,12	0,06	0,0 6	0,07	2 0	1:5	2	0,00012	0,00002	0,00 001
4	0,12	0,06	0,0 6	0,05	2 0	1:5	2	0,0001	0,00003	0,00 007
5	0,12	0,06	0,0 6	0,05	2 0	1:5 с учетом дробной подачи	2	0,00008 5	0,00001 5	0,00 008
6	0,12	0,06	0,0 6	0,05	2 0	1:5	2	0,0001	0,00003	0,00 007

«Кроме того, данный способ позволяет уменьшить смолообразование в процессе гидрирования. Это связано с тем, что гидрирование тройных связей протекает по реакции первого порядка, а реакции полимеризации являются реакциями высшего порядка и их скорость в большей степени зависит от концентрации реагирующих веществ. Поэтому разбавление исходного сырья снижает скорость реакции полимеризации в реакционной смеси. Также, разбавление позволяет хорошо регулировать температуру в реакторе» [19].

2 Технологическая часть

2.1 Нормы технологического режим, характеристика сырья и готовой продукции

Для того, чтобы проанализировать существующую технологическую схему и предложить способ её оптимизации, необходимо изучить состав исходного сырья и готовой продукции, а также определить при каком режиме работают аппараты, участвующие в процессе гидрирования.

Изопентановая фракция должна соответствовать требованиям ТУ 0272-028-00151638-99 представленными в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристика изопентановой фракции

Наименование показателя				
Массовая доля компонентов, %				
сумма углеводородов C ₂ -C ₄ , не более	изопентан, не менее	пентан, не более	сумма углеводородов C ₆ и выше, не более	сумма непредельных углеводородов, не более
Норма по маркам ТУ 0272-028-00151638-99				
Марка А				
1,5	97,5	2,5	0,3	0,5
Марка Б				
6,0	80,0	18,0	1,0	1,0

Получаемый на установке изопентан-растворитель должен соответствовать требованиям ТУ 0272-043-48158319-2007 представленными в таблице 5.

Таблица 5 - Характеристика изопентана-растворителя

Внешний вид	Сумма углеводородов С2-С4, не более	Изопентана, не менее	Нормального пентана, не более	Массовая доля α -ацетиленовых углеводородов, % не более	Массовая доля цикlopентана, % не более	Массовая доля карбонильных соединений, % не более	Массовая доля влаги, % не более
Бесцветная жидкость	2,0	96,5	2,0	0,00025	0,0001	0,0003	0,008

Нормы технологического режима установки ИП-4 очистки изопентановой фракции от ацетиленовых соединений представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Нормы технологического режима установки ИП-4 согласно ТР-ИП-4-24-17

Стадии получения изопентана-растворителя	Наименование показателя	Норма согласно регламенту
1	2	3
Химическая очистка изопентана от цикlopентадиена	Температура в реакторе 145	40-60°C
	Давление верха реактора 145	1,0-2,0 кгс/см ²
	Давление колонны 146	0,2-1,0 кгс/см ²
	Флегмовое число колонны 146	1,7-2,3
	Температура в кубе колонны 146	Не более 80 °C
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°C
Гидрирование ацетиленовых соединений в изопентане	Температура изопентана на входе в реактор 3/2	20-40°C
	Рабочая температура реактора 3/2	40°C
	Расход водорода на гидрирование в реактор 3/2	20-40 м ³ на тонну изопентана

Продолжение таблицы 6

1	2	3
Узел регенерации катализатора «Никель на кизельгуре»	Температура по всему слою катализатора	250-340°C
	Давление на всасе газодувки	Не менее 0,2 кгс/см ²
	Давление азота на продувку клеммных	Не менее 30 мм.рт.ст
	Температура электролитического водорода после электроподогревателя	350-400°C
	Скорость процесса активации	1500-2000 нм ³ /ч

Изопентан является бесцветной жидкостью с характерным запахом, которая практически нерастворима в воде. Пары изопентана в 2 раза тяжелее паров воды. При нормальных условиях изопентан имеет плотность равную 0,62 г/см³ и температуру кипения равную 27,85°C. Молекулярная масса изопентана равна 72,15 г/моль [14].

Установка ИП-5/1-ИП-4 предназначена для получения изопентана-растворителя путем очистки изопентановой фракции от различных примесей.

Рассматриваемый процесс делят на три основные и три вспомогательные стадии. К основным относят: химическую очистку изопентановой фракции от циклопентадиена путем обработки циклогексаном в присутствии калиевой щелочи в бутиловом спирте, отмывку от карбонильных соединений паровым конденсатом и очистку изопентановой фракции от ацетиленовых соединений методом гидрирования на катализаторе «Никель на кизельгуре». В число вспомогательных стадий входят: активация и регенерация катализатора, а в дальнейшем и его пассивация [25].

В следующем подразделе подробнее будет рассмотрена стадия гидрирования ацетиленовых углеводородов, а также ряд вспомогательных.

2.2 Гидрирование ацетиленовых соединений в изопентане

Изопентан после отмывки через теплообменник 132, который обогревается паровым конденсатом, поступает в нижнюю часть реактора 3/2 (158/1,2) для гидрирования ацетиленовых соединений. Температура изопентана на входе в реактор от 20 до 40 °С [33]. Рабочая температура реактора 40°С.

Гидрирование осуществляется на поверхностном слое катализатора «Никель на кизельгуре» электролитическим водородом, который также поступает в нижнюю часть реактора с установки ТИБА. Расход водорода составляет 20-40 м³ на тонну изопентана, количество зависит от селективности катализатора. На рисунке 3 представлена технологическая схема узла гидрирования ацетиленовых соединений в изопентане-сырце.

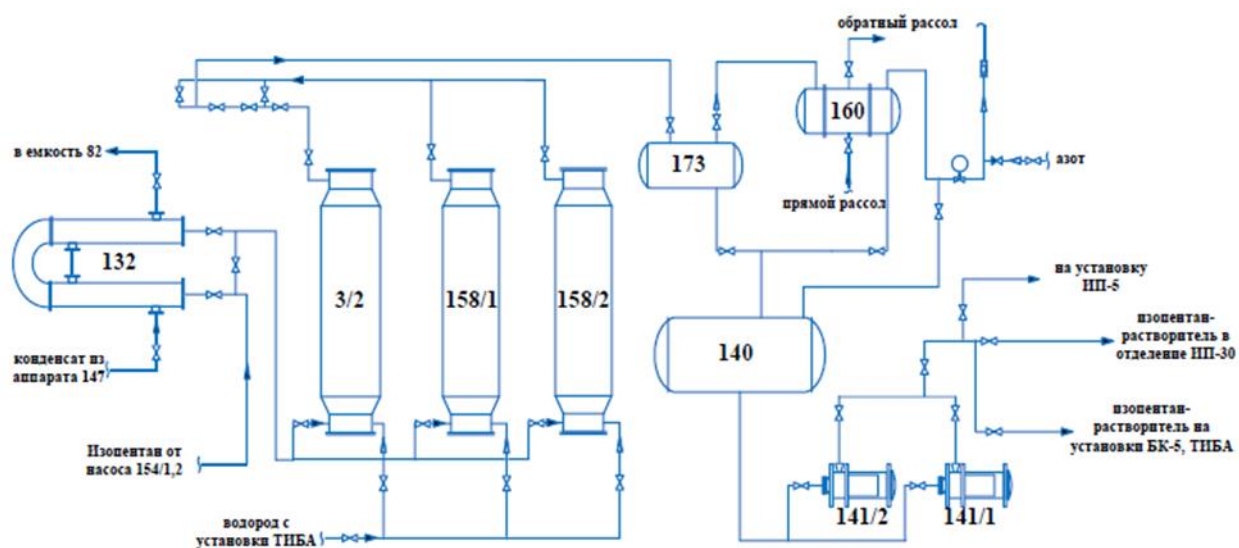


Рисунок 3 - Узел гидрирования ацетиленовых соединений

В нижней части реактора изопентан смешивается с водородом. Полученная смесь проходит снизу-вверх через слой катализатора, а затем поступает в сепаратор 173, для разделения изопентана и непрореагировавшего электролитического водорода. Очищенный от ацетиленовых примесей изопентан из сепаратора 173 стекает в емкость 140. А изопентан вместе с

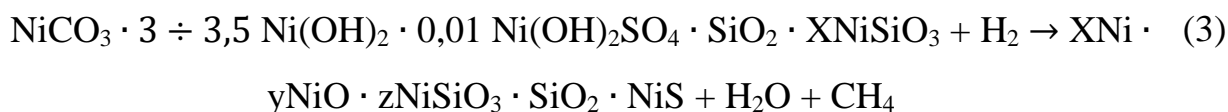
непрореагировавшим водородом поступает в конденсатор 160, который охлаждается рассолом. Температура рассола в конденсаторе равна 10 °С. Конденсат также стекает в емкость 140, а водород стравливается в атмосферу. Из емкости 140 изопентан-растворитель насосом 141/1,2 перекачивается на установки БК-5, ТИБА, ИП-5 и в отделение ИП-30.

2.3 Цикл активации катализатора

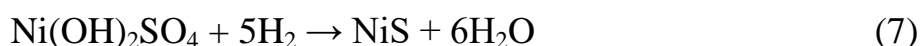
Перед началом гидрирования восстанавливают никелевый катализатор в токе электролитического водорода, это необходимо для его активации. Однако, на производство никелевый катализатор поступает в двух видах, поэтому активация для каждого из них происходит по-разному [9]. Так, «черный» катализатор активируют по уравнению 2.



Активация «зеленого» катализатора происходит более сложнее, по уравнению 3. Стоит отметить, что на установке ИП-5/1-ИП-4 чаще всего используют катализатор в пассивированном виде.



Если рассматривать цикл активации никелевого катализатора по стадиям, то получим уравнения 4-8.





Перед проведением процесса активации вся система аппаратов, трубопроводов реакторного блока продувается азотом для освобождения системы от кислорода воздуха со сбросом продувочного газа в атмосферу до содержания кислорода в циркулирующем газе на выходе из системы не более 0,1% об.

Продувка системы азотом осуществляется, как показано на рисунке 4.

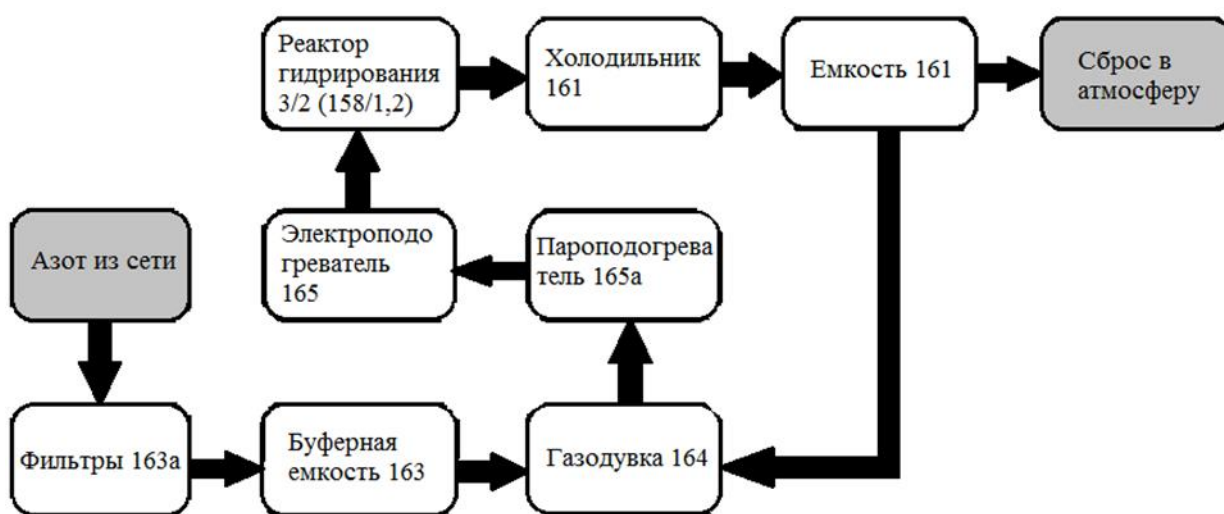


Рисунок 4 – Схема продувки узла активации катализатора азотом

В дальнейшем с установки ТИБА во всасывающую линию газодувки подается электролитический водород. Это происходит только после того, как была закончена продувка азотом. На рисунке 5 представлена схема узла активации катализатора.

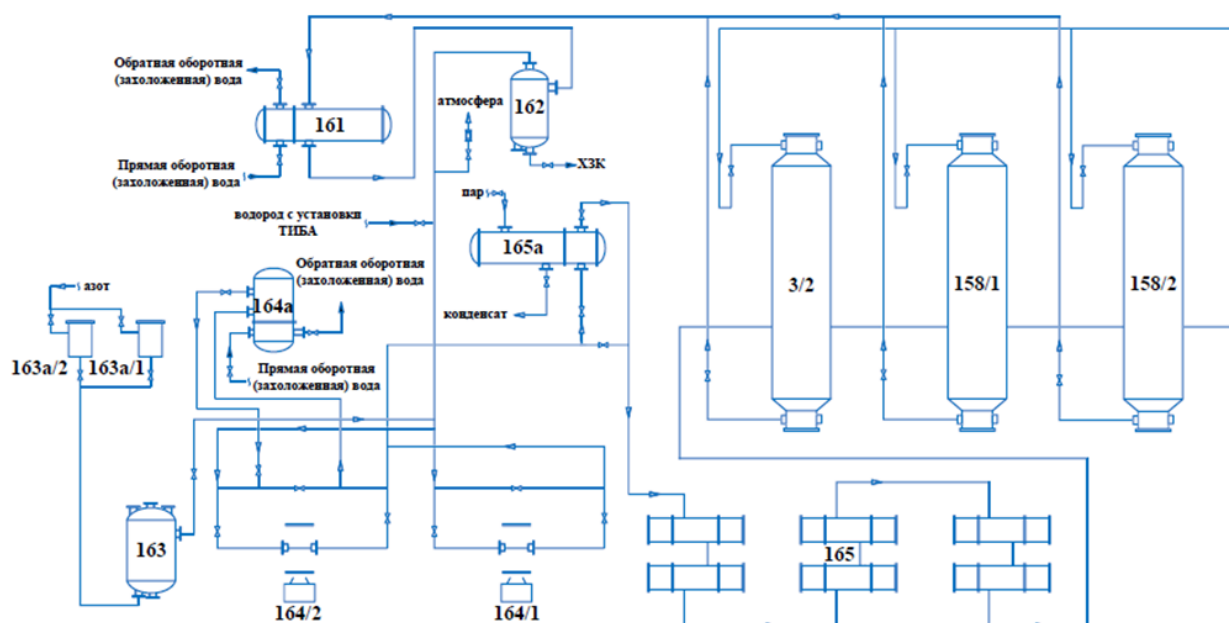


Рисунок 5 - Схема узла активации катализатора

Электролитический водород с помощью газодувки 164 через теплообменник 165. Там водород нагревается паром низкого давления до температуры 350-400 °С. В дальнейшем уже нагретый электролитический водород поступает в реактор гидрирования 3/2 и, проходя снизу-вверх, нагревает слой катализатора. Процесс гидрирования в это время проходит в резервном реакторе. В холодильник 161 подаются пары воды и непрореагировавший водородсодержащий газ, которые охлаждаются в аппарате оборотной водой. После чего, в емкости 162 происходит отстаивание воды, которая периодически сбрасывается в ХЗК. Водород же поступает обратно в газодувку 164, смешиваясь с новой порцией электролитического водорода. Процесс активации протекает со скоростью 1500-2000 $\text{нм}^3/\text{ч}$ и при температуре катализатора 250-340°С [32]. Через клапан-регулятор, установленный на линии стравливания из емкости 162 в атмосферу, происходит сброс метана и углекислого газа из системы. Данный клапан помогает поддерживать давление на всасе газодувки не менее 0,2 $\text{кгс}/\text{см}^2$ (для предотвращения попадания воздуха в систему).

Теплообменник 165 после проведения активации отключается, но электролитический водород продолжает циркулировать в реакторе для того, чтобы снизить температуру. Подача водорода в реактор прекращается, как только температура газа на выходе становится 20-25 °С. После чего, вся система снова продувается азотом около часа. Реактор заполняют изопентаном с целью исключения возможности разогрева никелевого катализатора, так как он в активном состоянии способен окисляться на воздухе, а вследствие чего, возможно возгорание.

2.4 Цикл регенерации катализатора

Цикл регенерации необходим для того, чтобы восстановить активность катализатора «Никель на кизельгуре». Регенерация проводится также, как и активация катализатора в пассивированном виде [31].

Реактор 3/2 работает в течение трех недель, а затем выводится из работы для проведения регенерации катализатора. В это время работает резервный реактор гидрирования.

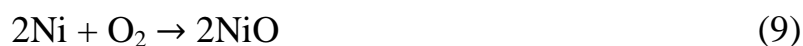
Перед проведением цикла регенерации реактор 3/2 освобождается от реагентов, а затем продувается азотом, для того чтобы в аппарате отсутствовали углеводороды.

Цикл регенерации осуществляется с помощью подачи нагретого электролитического водорода, который проходит через слой катализатора, очищая его от паров воды и метана.

2.5 Пассивация (окисление) катализатора

После того, как проводить регенерацию катализатора с целью увеличения его активности становится нецелесообразным, отработанный никелевый катализатор выгружают из реактора, а его место занимает свежий. Однако, не представляется возможным просто выгрузить отработанный

катализатор, его необходимо подвергнуть пассивации (окислению). Так как в дальнейшем этот катализатор продают на производства, требующие катализатор меньшей активности. Процесс пассивация проходит по формуле 9.



Для проведения цикла пассивации также отключают реактор из системы, освобождают его от реагентов и осуществляют продувку азотом.

После чего в реактор с отработанным катализатором подается пар в нижнюю часть реактора в течение суток. Это делается для того, чтобы удалить адсорбированные углеводороды.

После удаления углеводородов реактор заполняют водой, а пар сбрасывают в атмосферу. В это же время в реактор подают технологический воздух, количество которого со временем увеличивается.

Цикл пассивации катализатора «Никель на кизельгуре» считается законченным только тогда, когда температура в слое катализатора начинает понижаться. Когда температура в реакторе достигает 20-25 °С, воду сбрасывают в ХЗК и выгружают пассивированный катализатор [30].

3 Расчетная часть

3.1 Расчет материального баланса

Исходные данные для расчета материального баланса приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Исходные данные

Поток	Количество
Исходный изопропилацетилен	0,12 % масс.
Подача изопентана на гидрирование	1000 кг/ч
Изопропилацетилен на выходе после гидрирования	0,00009 % масс.

Исходя из данных, представленных выше, можем провести расчет материального баланса стадии гидрирования.

Найдем количество изопропилацетилена в исходном потоке по формуле 10.

$$m = \frac{m_{\text{изопентана}} \cdot C}{100} \quad (10)$$

где $m_{\text{изопентана}}$ - подача изопентана на гидрирование, кг/ч;

C – концентрация ацетиленовых углеводородов в исходном изопентане, % масс.

$$m = \frac{1000 \cdot 0,12}{100} = 1,2 \text{ кг}$$

Рассчитаем количество молей ацетиленовых углеводородов по формуле 11.

$$n = \frac{m_{\text{ацетиленовых}}}{M_{\text{изопропилацетилена}}} \quad (11)$$

где $m_{\text{ацетиленовых}}$ – количество изопронилацетилена в исходном потоке, кг;
 $M_{\text{изопронилацетилена}}$ – молекулярная масса изопронилацетилена,
кг/кмоль.

$$n = \frac{1,2}{68} = 0,018 \text{ кмоль}$$

По реакции гидрирования (формула 1) на 1 моль ацетиленовых углеводородов расходуется 1 моль электролитического водорода.

Объем 1 киломоля любого газа при нормальных условиях равен 22,4 л [3]. Тогда найдем объем водорода по формуле 12.

$$V_{\text{водорода}} = n \cdot V_M \quad (12)$$

где n – количество молей ацетиленовых углеводородов, кмоль;

V_M – молярный объем при нормальных условиях, л.

$$V_{\text{водорода}} = 0,018 \cdot 22,4 = 0,403 \text{ м}^3$$

Делаем вывод о том, что расчет необходимо провести на объем, равный 40 м³, так как рассчитанный объем водорода по формуле 12 составляет всего 1%.

3.2 Расчет вентилятора

Для модернизации узла каталитического гидрирования ацетиленовых углеводородов необходимо произвести расчет вентилятора, с помощью которого изопентан с непрореагировавшим водородом будет рециркулировать в системе [15].

Таким образом, необходимо определить состояние слоя – подвижное или псевдооживленное.

Для начала произведем расчет фиктивной скорости изопентана с непрореагировавшим электролитическим водородом в реакторе гидрирования по формуле 13.

$$\omega_0 = \frac{4Q}{(\pi D^2)} \quad (13)$$

где Q – расход газа, м³/с;

D – диаметр аппарата, м.

$$\omega_0 = \frac{4 \cdot 0,5}{(\pi \cdot 1^2)} = 0,637 \text{ м/с}$$

Для того, чтобы в дальнейшем рассчитать скорость начала псевдооживления, необходимо вычислить критерий Архимеда по формуле 14.

$$Ar = \frac{d_{\text{ч}}^3 \rho g (\rho_{\text{т}} - \rho)}{\mu^2} \quad (14)$$

где $d_{\text{ч}}$ – средний размер частиц катализатора, м;

ρ – плотность водорода при 20°C, кг/м³ ;

g – ускорение свободного падения;

$\rho_{\text{т}}$ – плотность частиц катализатора, кг/м³;

μ – динамическая вязкость водорода при 20°C, Па·с

$$Ar = \frac{0,005^3 \cdot 0,0893 \cdot 9,81(1300 - 0,0893)}{(8,80 \cdot 10^{-6})^2} = 1,84 \cdot 10^6$$

С помощью найденного выше критерия Архимеда, можем найти критерий $Re_{0\text{пс}}$ по формуле 15.

$$Re_{0\text{ пс}} = \frac{Ar}{(1400 + 5,22\sqrt{Ar})} \quad (15)$$

где Ar – критерий Архимеда.

$$Re_{0\text{ пс}} = \frac{1,84 \cdot 10^6}{(1400 + 5,22\sqrt{1,84 \cdot 10^6})} = 217$$

Рассчитав все необходимые данные, можно вычислить скорость начала псевдооживления по формуле 16.

$$\omega_{\text{пс}} = \frac{Re_{0\text{ пс}} \cdot \mu}{d_{\text{ч}} \cdot \rho} \quad (16)$$

где $Re_{0\text{ пс}}$ - число Рейнольдса для начала псевдооживления;

μ – динамическая вязкость водорода при 20°C, Па·с;

$d_{\text{ч}}$ - средний размер частиц катализатора, м;

ρ - плотность водорода при 20°C, кг/м³.

$$\omega_{\text{пс}} = \frac{217 \cdot 1,84 \cdot 10^{-6}}{0,005 \cdot 0,0893} = 4,277 \text{ м/с}$$

Получаем неравенство - $\omega_0 < \omega_{\text{пс}}$, это означает, что слой находится в неподвижном состоянии.

Далее возможно определить критерий Рейнольдса в самом слое по формуле 17.

$$Re = \frac{2}{3} \cdot \frac{\Phi}{(1-\varepsilon)} \cdot Re_0 \quad (17)$$

где Φ – фактор формы;

ε – порозность, м³/м³.

$$Re = \frac{2}{3} \cdot \frac{0,8}{(1 - 0,4)} \cdot \frac{0,637 \cdot 0,005 \cdot 0,0893}{8,80 \cdot 10^{-6}} = 28,7$$

После этого, рассчитаем коэффициент трения λ по формуле 18.

$$\lambda = \frac{133}{Re + 2,34} \quad (18)$$

где Re – число Рейнольдса.

$$\lambda = \frac{133}{28,7 + 2,34} = 4,28$$

Рассчитав, коэффициент трения, можем найти гидравлическое сопротивление слоя по формуле 19.

$$\Delta p_c = \frac{3\lambda H(1 - \varepsilon)\rho\omega_0^2}{4\varepsilon^3 d_c \Phi} \quad (19)$$

где H – высота неподвижного слоя, м.

λ – коэффициент трения;

ε – порозность, м³/м³;

ρ – плотность водорода при 20°C, кг/м³;

ω_0 – фиктивная скорость изопентана с непрореагировавшим электролитическим водородом в реакторе гидрирования, м/с;

d_c – средний размер частиц катализатора, м.

$$\Delta p_c = \frac{3 \cdot 4,28 \cdot 0,65(1 - 0,4) \cdot 0,0893 \cdot 0,637^2}{4 \cdot 0,4^3 \cdot 0,005 \cdot 0,8} = 177 \text{ Па}$$

Предположим, что гидравлическое сопротивление газораспределительной решетки и других вспомогательных устройств в

реакторе будет составлять 10% от всего сопротивления слоя. Тогда можно рассчитать гидравлическое сопротивление реактора по формуле 20.

$$\Delta p_p = \Delta p_c \cdot 1,1 \quad (20)$$

где Δp_c – гидравлическое сопротивление слоя, Па.

$$\Delta p_p = 177 \cdot 1,1 = 195 \text{ Па}$$

Кроме того, предположим, что скорость водородсодержащего газа в трубопроводе $\omega = 10 \text{ м/с}$ [4]. Тогда диаметр трубопровода будет рассчитываться по формуле 21.

$$d = \sqrt{\frac{4Q}{\pi\omega}} \quad (21)$$

где Q – расход газа, $\text{м}^3/\text{с}$;

ω – скорость водородсодержащего газа в трубопроводе, м/с .

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,5}{\pi \cdot 10}} = 0,252 \text{ м/с}$$

Выбираем стальной трубопровод наружным диаметром 273 мм и толщиной стенки 10 мм. Тогда внутренний диаметр будет равен 0,253 м. Фактическая скорость в трубе определяется по формуле 13.

$$\omega = \frac{4 \cdot 0,5}{\pi \cdot 0,253^2} = 9,9 \text{ м/с}$$

Таким образом, можно найти критерий Рейнольдса для потока в трубопроводе по формуле 22.

$$Re = \frac{\omega \cdot d \cdot \rho}{\mu} \quad (22)$$

где ω - фактическая скорость в трубе, м/с;

d – внутренний диаметр, м;

ρ – плотность водорода при 20°C, кг/м³;

μ – динамическая вязкость водорода при 20°C, Па·с.

$$Re = \frac{9,9 \cdot 0,253 \cdot 0,0893}{8,80 \cdot 10^{-6}} = 25417$$

Также предположим, что трубы какое-то время были в эксплуатации и имеют незначительную коррозию. Тогда $\Delta = 0,15$ мм.

$$e = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{0,253} = 5,93 \cdot 10^{-4}; \quad \frac{1}{e} = 1686; \quad \frac{10}{e} = 16863; \quad \frac{560}{e} = 944351$$

$$16863 < Re = 25417 < 944351$$

Таким образом, расчет коэффициента трения λ следует проводить для зоны смешанного трения по формуле 23.

$$\lambda = 0,11 \left(\frac{e + 68}{Re} \right)^{0,25} \quad (23)$$

где Re - критерий Рейнольдса;

e – относительная шероховатость трубопровода.

$$\lambda = 0,11 \left(\frac{5,93 \cdot 10^{-4} + 68}{25417} \right)^{0,25} = 0,025$$

Определим коэффициенты местных сопротивлений:

1) вход в трубу (принимая с острыми краями): $\xi_1 = 0,5$;

2) задвижка для $d = 0,253$ м $\xi_2 = 0,25$;

3) колено: $\xi_3 = 1,1$;

4) выход из трубы: $\xi_4 = 1$.

Сумма коэффициентов местных сопротивлений:

$$\Sigma\xi = 0,5 + 0,25 + 4 \cdot 1,1 + 1 = 6,15$$

Теперь можем рассчитать гидравлическое сопротивление трубопровода по формуле 24.

$$\Delta p_T = \frac{\left(\frac{\lambda l}{d} + \Sigma\xi\right)\rho\omega^2}{2} \quad (24)$$

где λ – коэффициент трения;

l – длина трубопровода, м;

d – диаметр трубопровода, м;

$\Sigma\xi$ – сумма коэффициентов местных сопротивлений;

ρ – плотность водорода при 20°C, кг/м³;

ω – фактическая скорость в трубе, м/с.

$$\Delta p_T = \frac{\left(\frac{0,025 \cdot 20}{0,253} + 6,15\right) \cdot 0,0893 \cdot 9,9^2}{2} = 36 \text{ Па}$$

Избыточное давление, которое должен обеспечить вентилятор для того, чтобы преодолеть гидравлическое сопротивление реактора и трубопровода, можем рассчитать по формуле 25.

$$\Delta p = \Delta p_p + \Delta p_T \quad (25)$$

где Δp_p – гидравлическое сопротивление реактора, Па;

Δp_T – гидравлическое сопротивление трубопровода, Па.

$$\Delta p = 195 + 36 = 231 \text{ Па}$$

Таким образом, становится возможным выполнить расчет полезной мощности вентилятора по формуле 26.

$$N_{\Pi} = \rho g Q H = Q \Delta p \quad (26)$$

где ρ – плотность водорода при 20°C, кг/м³;

g – ускорение свободного падения;

Q – расход газа, м³/с;

H – высота неподвижного слоя, м.

$$N_{\Pi} = 0,5 \cdot 355 = 178 \text{ Вт или } 0,178 \text{ кВт}$$

Принимая $\eta_{\text{пер}}=1$ и $\eta_{\text{н}}=0,6$, по формуле 27 произведем расчёт.

$$N = \frac{N_{\Pi}}{(\eta_{\text{пер}} \cdot \eta_{\text{н}})} \quad (27)$$

где η – коэффициент полезного действия.

N_{Π} – полезная мощность вентилятора, кВт.

$$N = \frac{0,178}{0,6} = 0,297 \text{ кВт}$$

Делаем вывод о том, что наилучшего всего полученным данным соответствует вентилятор малой производительности марки Ц1-2070 [8].

В результате произведенного расчета была усовершенствована технологическая схема каталитического гидрирования ацетиленовых углеводородов, которая представлена на рисунке 6.

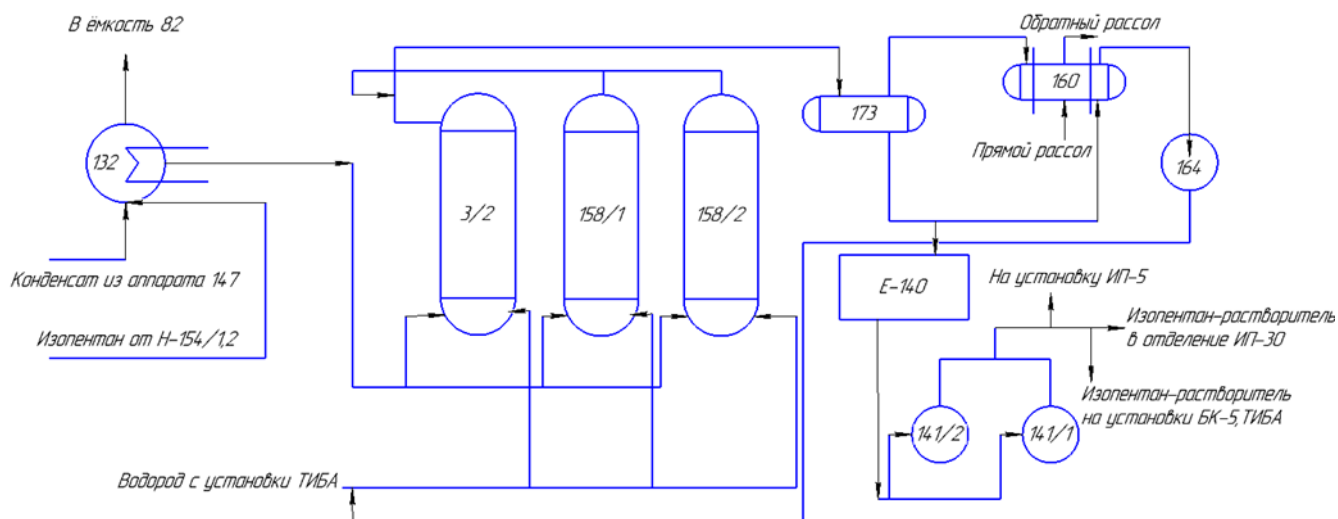


Рисунок 6 – Модернизированная схема узла гидрирования ацетиленовых соединений

Таким образом, для рециркуляции изопентана, содержащего непрореагировавший водород, рекомендуется установить газодувку малой производительности (вентилятор) 164. Данный аппарат установлен после конденсатора 160, откуда ранее водород стравливался в атмосферу. Благодаря установленному вентилятору представляется возможным подавать рециркуляционный водород, что позволит уменьшить потери изопентана и расход электролитического водорода [29].

3.3 Расчет экономической выгоды модернизированного узла гидрирования ацетиленовых углеводородов в изопентане

Для выполнения расчета за основу принято уравнение состояния идеального газа, которое представлено в формуле 28.

$$PV = nRT \quad (28)$$

где P – давление газа, мм. рт. ст.;

V – объем газа, м^3 ;

n – количество вещества, кмоль;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К.

Примем, что объем смеси 40 м³ при нормальных условиях. Исходя из уравнения реакции 1, делаем вывод о том, что количество молей водорода одинаково. Молярная масса изопентана равна 72,15 г/моль.

Из уравнения состояния идеального газа 28 получим соотношение 29, с помощью которого сможем найти объем водорода в сепараторе.

$$\frac{PV}{T_0} = \frac{P_{абс} V}{T} \quad (29)$$

где V – общий объем, м³;

P – давление при нормальных условиях, мм.рт.ст.;

T₀ – температура смеси при нормальных условиях, К;

P_{абс} – абсолютное давление газа (водород и изопентан), мм.рт.ст.;

T – температура в аппарате, К.

$$\frac{760 \cdot 40}{273} = \frac{1520 \cdot x}{283}$$
$$X = 20,7 \text{ м}^3$$

Из соотношения 29, выразив X, нашли объем водорода в сепараторе, равный 20,7 м³.

Таким образом, можно рассчитать объем электролитического водорода вместе с изопентаном при давлении меньше 1520 мм.рт.ст. в аппарате по формуле 30.

$$V_{в} \cdot P_{абс} = V_{общ} \cdot (P_{абс} - P_{изоп}) \quad (30)$$

где V_в – объем водорода в сепараторе, м³;

P_{абс} - абсолютное давление газа (водород и изопентан), мм.рт.ст.;

$P_{\text{изоп}}$ – давление паров изопентана при температуре 10°C (справочное значение), мм.рт.ст.

$$20,7 \cdot 1520 = V_{\text{общ}} \cdot (1520 - 392,43)$$

$$X = 27,9 \text{ м}^3$$

Из полученного соотношения, находим искомый общий объем смеси, который равен 27,9 м³. В данном объеме парциальное давление паров изопентана составляет 392,43 мм.рт.ст.

Из уравнения 28 найдем количество молей изопентана.

$$n_{\text{изопентана}} = \frac{392,43 \cdot 133,322 \cdot 27,9}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 283} = 0,620 \text{ кмоль}$$

Рассчитаем количество изопентана по формуле 31.

$$m_{\text{изопентана}} = n_{\text{изопентана}} \cdot M_{\text{изопентана}} \quad (31)$$

где $n_{\text{изопентана}}$ – количество молей изопентана, кмоль;

$M_{\text{изопентана}}$ – молекулярная масса изопентана, кг/кмоль.

$$m_{\text{изопентана}} = 0,620 \cdot 72,15 = 44,733 \text{ кг}$$

Делаем вывод о том, что на 40 м³ электролитического водорода при нормальных условиях теряется 44,733 кг изопентана, или 1,2 кг на 1 м³.

Заключение

В ходе написания выпускной квалификационной работы была рассмотрена существующая технологическая схема узла каталитического гидрирования ацетиленовых углеводородов на установке ИП-5/1-ИП-4, также был выявлен недостаток изученного процесса и предложен вариант его решения, который может быть применим на производстве.

Кроме того, проведен теоретический анализ существующих технологий по получению изопентана-растворителя, поиск патентной документации по исследуемой теме.

Стоит отметить, что, кроме основного производства, были рассмотрены вспомогательные стадии получения изопентана-растворителя из изопентановой фракции. Также были приведены характеристики катализатора процесса гидрирования - «Никель на кизельгуре», и сама реакция гидрирования с учетом физико-химических свойств.

Основной задачей стала разработка модернизированного блока и его расчет. Для возвращения в систему изопентана, уносимого электролитическим водородом, а не стравливания в атмосферу, было предложено установить вентилятор (газодувку малой производительности) марки Ц1-2070 с мощностью двигателя 0,3 кВт. Итогом данной модернизации будет уменьшение потерь дорогостоящих продуктов, таких как изопентан и электролитический водород, а также снижения их расхода как сырья.

Расчетным методом было установлено, что объем, который занимает водород в аппарате составляет $27,9 \text{ м}^3$. При этом количество молей изопентана равно $0,620 \text{ кмоль}$. Соответственно, на 40 м^3 электролитического водорода при нормальных условиях теряется $44,733 \text{ кг}$ изопентана. Иными словами, на 1 м^3 водорода расходуется $1,2 \text{ кг}$ изопентана.

Проведенные расчеты доказывают, что потери дорогостоящего сырья большие, и есть смысл проводить их рециркуляцию по системе, что наглядно демонстрирует эффективность предлагаемой модернизации.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. Физическая химия. Учебное пособие/ Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. – Санкт-Петербург: Издательство Лань, 2022.
2. Бадаев Ф.З. Химическая кинетика: учебник и практикум для вузов/ Бадаев Ф.З. – 2-е издание. – Москва: Издательство Юрайт. 2021. – 56 с.
3. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 721 с.
4. ГОСТ 32569-2013 Трубопроводы технологические стальные. Требования к устройству и эксплуатации на взрывопожароопасных и химически опасных производствах.
5. Грин И.И. Катализ в нефтехимическом синтезе: учебное пособие/ И. И. Грин, Л. И. Бажанвальд, Р. В. Капустин. — Нижний Новгород: НГТУ им. Р. Е. Алексеева, 2021. – 120 с.
6. Гулиянц С.Т. Инновационные технологии в нефтехимии и решение экологических проблем: монография/ С.Т. Гулиянц. — Тюмень: ТюмГНГУ, 2013. – 157 с.
7. Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии/ Ф.М. Гумеров. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2023. – 441 с.
8. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кн. Часть 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты. М.: Химия, 1995. – 400 с.
9. Журавлева М.В., Климентова Г.Ю., Зиннурова О.В. Каталитические процессы нефтехимии и нефтепереработки: учебное пособие/ М.В. Журавлева, Г.Ю. Климентова, О.В. Зиннурова [и др.]. — Казань: КНИТУ, 2018. – 316 с.
10. Захаров В.П., Берлин А.А., Дьяконов Г.С., Дебердеев Р.Я. Быстрые химические реакции в турбулентных потоках: монография/ В.П. Захаров, А.А. Берлин, Г.С. Дьяконов, Р.Я. Дебердеев. — Казань: КНИТУ, 2016. – 395 с.

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

12. Иозеп А.А., Пассет Б.В., Самаренко В.Я., Щенникова О.Б. Химическая технология лекарственных веществ. Основные процессы химического синтеза биологически активных веществ: учебное пособие / А.А. Иозеп, Б.В. Пассет, В.Я. Самаренко, О.Б. Щенникова. — 3-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2020. - 207 с.

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

14. 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.

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

16. Патент № 2164814 Российская Федерация, МПК В01J 23/40 (2006.01), В01J 35/06 (2006.01), С07С 7/167 (2006.01). Катализатор для селективного гидрирования ацетиленовых и/или диеновых углеводородов: № 99120889/04; заявл. 05.10.1999; опубликовано 10.04.2001/ Барелко В.В., Фомин А.А., Сердюков С.И. и др.; заявитель ЗАО «Катализаторная компания». – 8 с.

17. Патент № 2246988 Российская Федерация, МПК В01J 37/02 (2006.01), В01D 53/86 (2006.01), В01J 23/44 (2006.01), В01J 35/06 (2006.01). Способ получения палладиевого катализатора глубокого окисления углеводородов: № 2003132016/04; заявл. 31.10.2003; опубликовано 27.02.2005/ Качкин А.В., Пчелякова Л.Е., Савостин Ю.А. и др.; заявитель ОАО «Катализатор». – 7 с.

18. Патент №2237051 Российская Федерация, МПК C07C 7/167, C07C 11/18. Способ очистки изопрена от ацетиленовых углеводородов и установка для его осуществления: №2003105148/04; заявл. 19.02.2003; опубликовано 27.09.2004/ Бусыгин В.М., Мустафин Х.В., Гильмутдинов Н.Р. и др.; заявитель ОАО «Нижекамскнефтехим». – 7 с.

19. Патент №2151760 Российская Федерация, МПК C07C 7/167, C07C 11/18. Способ очистки изопрена от ацетиленовых углеводородов: №99107326/04; заявл. 13.04.1999; опубликовано 27.06.2000/ Зиятдинов А.Ш., Курочкин Л.М., Садриева Ф.М. и др.; ОАО «Нижекамскнефтехим».

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

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

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

23. Сорокопуд В.В. Оборудование отрасли: учебное пособие/ В.В. Сорокопуд, И.Б. Плотников. — Кемерово: КемГУ, 2013. – 49 с.

24. С-31-20-НТЦ Об анализе катализатора «Никель на кизельгуре» производство ОАО «Синтез-каучук», г. Стерлитамак.

25. Технологический регламент очистки изопентановой фракции ТР-ИП-4-24-17, ООО «Тольяттикаучук», г. Тольятти, 2019.

26. ТУ 0272-043-48158319-2007 Изопентан- растворитель.

27. ТУ 2171-033-73776139-2015 Никель на кизельгуре.

28. ТУ 0272-028-00151638-99 Изопентановая фракция.

29. Ушанов С.В. Моделирование энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии/ Ушанов С.В. – Красноярск: - 2018.

30. Черепанов В.А. Химическая кинетика: учебное пособие для вузов/ Черепанов В.А. – Издательство Юрайт, 2020. – 130 с.

31. High Hardness Nickel -Carbon Nanotubes Composite Electroplating [Электронный ресурс] / В. Hung [et. al.] // Advances in Research. – Режим доступа:https://www.researchgate.net/publication/319339876_High_Hardness_Nickel_-_Carbon_Nanotubes_Composite_Electroplating (дата обращения: 19.05.2023).

32. 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. - Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131847> (дата обращения: 10.05.2023).

33. 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.

34. Big Chemical Encyclopedia. [Электронный ресурс]. – Режим доступа. -URL: <https://chempedia.info/page/164105068028165016062155100084> (дата обращения 05.04.23).

35. Chemical Engineering Journal [Electronic version]. - Режим доступа: Chemical Engineering Journal | ScienceDirect.com by Elsevier (дата обращения: 18.05.2023).