

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)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Рациональное использование природных и сырьевых ресурсов в химической технологии и  
нефтехимии

(направленность (профиль))

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Оптимизация промышленной технологии очистки изопентана

Обучающийся

В.Н. Большаков

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Научный

руководитель

к.х.н. доцент И.В. Цветкова

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

Тольятти 2023

## Содержание

Введение.....	3
1 Литературный обзор .....	6
1.1 Химические методы разделения и очистки.....	6
1.2 Существующая технология очистки изопентановой фракции.....	17
1.3 Характеристика сырья и готовой продукции .....	23
1.4 Методы определения сернистых соединений .....	24
1.5 Патентный поиск.....	31
2 Экспериментальная часть.....	40
2.1 Описание выполнения операций при проведении эксперимента .....	40
2.2 Анализ полученных проб .....	45
3. Описание технологической схемы нового блока очистки изопентана- растворителя .....	50
3.1 Расчет материального баланса.....	52
3.2 Расчет теплового баланса .....	60
3.3 Расчет экономического эффект.....	64
Заключение .....	70
Список используемой литературы .....	71

## Введение

В процессе работы промышленных предприятий одним из главных условий для снижения потерь и повышения финансовой эффективности является рациональное использование ресурсов. Однако, для достижения энергосбережения необходимо внедрять перспективные технологии, оборудование и материалы, модернизировать производство и улучшать условия жизнедеятельности человека. В настоящее время на ООО "Тольяттикаучук" на установке ИП-5/1-4 производства СКИ применяется химическая очистка изопентановой фракции от циклопентадиена, карбонильных соединений и ацетиленовых соединений.

**Актуальность проблемы:** с 2020 года после смены поставщика изопентановой фракции сократились пробеги реакторов гидрирования на стадии очистки изопентана-растворителя от ацетиленовых соединений. До 2020 года межрегенерационный пробег реакторов гидрирования на фракции ПАО «СИБУР Холдинг» составлял от 800 до 1100 тонн. изопентановой фракции, а на фракции от нового поставщика «Управления Татнефтьгазпереработка» - составляет от 150 до 200 тонн. Увеличение регенерационных циклов привело к росту затрат на энергоресурсы. Также имеет место необратимая дезактивация катализатора сернистыми соединениями в связи, с чем требуется перегрузка катализатора один раз в год. До использования нового сырья такую перегрузку осуществляли не чаще одного раза в 10 лет. Теперь возникают затраты на закупку новых партий катализатора.

Высокое содержание серы в сырье приводит к увеличению массовой доли сернистых соединений в реакционной массе на стадии очистки от циклопентадиена. Сернистые соединения вызывают отравление катализатора «Никель на кизельгуре» при контакте с ним, что в свою очередь негативно сказывается на эффективности гидрирования и приводит к увеличению частоты регенерации и замены катализатора.

**Объект исследования:** технология очистки изопентана от сернистых соединений.

**Предмет исследования:** изопентановая фракция с содержанием изопентана не менее 96,5 %.

**Гипотеза исследования:** состоит в том, что на поверхности катализатора «Никель на кизельгуре» происходит хемосорбция серосодержащих органических соединений, в частности меркаптанов с образованием сульфида никеля, что приводит к дезактивации катализатора и как следствие сокращается период работы реакторов гидрирования.

**Цель:** оптимизация промышленной технологии очистки изопентана-растворителя от сернистых соединений.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- определить и изучить состав сернистых соединений в изопентановой фракции;
- провести анализ существующих способов очистки углеводородов от сернистых соединений;
- выбрать способ очистки изопентановой фракции от серосодержащих органических соединений;
- провести эксперимент по очистке углеводородной фракции в лабораторных условиях;
- оптимизировать действующей технологической схемы очистки изопентана-растворителя;
- рассчитать материального и теплового баланса для предлагаемой технологической схемы;
- рассчитать экономический эффект от предлагаемой оптимизации.

**Теоретико-методологическая основа** базируется на патенте №№2540121. Авторами являются: Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М., Агаджанян С.И., Хамидуллина Л.Ш.; Карпов Н.В., Абрамов Д.П., Рыков Р.В., Васильев Г.Г.

### **Методы исследования:**

В исследовании применили практические и теоретические методы, с помощью которых был определен щелочной метод очистки, на основании приведенных исследований была предложена оптимизация действующей технологической схемы.

**Опытно-экспериментальная база** исследования проводилась на базе научно-исследовательского центра Тольяттинского государственного университета.

**Научная новизна исследования** заключается в применении методики определения меркаптанов в атмосферном воздухе для системы определения жидких углеводородов.

**Практическая значимость исследования** заключается в предложении оптимизации технологической схемы.

**Достоверность и обоснованность результатов исследования** обеспечивались: результатами исследований.

**Личное участие автора в организации и проведении исследования** состоит в поиске и анализе литературы по теме исследования, в проведении расчетов, испытаний, в создании методики оптимизации, формулировке выводов.

**Апробация и внедрение результатов работы** будет производиться на производственной площадке ООО «Тольяттикаучук».

**На защиту выносятся:** эксперимент по определению меркаптанов в углеводородах, метод очистки углеводородной фракции от меркаптанов и оптимизированная технологическая схема изопентановой фракции.

**Структура магистерской диссертации.** Работа состоит из перечня сокращений и обозначений, введения, 3 разделов, заключения, содержит 11 рисунков, 14 таблиц, список использованной литературы (48 источников). Основной текст работы изложен на 75 страницах.

## **1 Литературный обзор**

### **1.1 Химические методы разделения и очистки**

«Нефть содержит большое количество гетероэлементов, в том числе и серу. Содержание серы в нефти варьируется от 0,01 % до 14 % . В отличие от других гетероатомов, концентрирующихся в смолисто-асфальтеновой части нефти, значительная часть серы может содержаться в ее дистиллятных фракциях. Существует несколько типов нефти в зависимости от содержания серы: малосернистый с содержанием серы от 0,01 до 0,5 %; среднесернистый – от 0,5 до 1 %; сернистый – от 1 до 3 %. Нефти с содержанием серы свыше 3 % принято считать высокосернистыми. Известно, что сера в нефти находится в виде свободной серы, сероводорода и органических серосодержащих соединений двухвалентной серы: меркаптанов, сульфидов и полисульфидов, тиофанов, тиофенов и т.д.» [18].

«Серосодержащие соединения негативно оказывают влияние на многие эксплуатационные свойства нефтепродуктов: у автомобильных бензинов снижается стабильность, восприимчивость к присадкам, увеличиваются способность к нагарообразованию и коррозионная агрессивность» [18].

«Серосодержащие соединения также являются активными каталитическими ядами для многих процессов нефтепереработки, при их длительном воздействии отравление катализаторов носит необратимый характер» [18].

#### **1.1.1 Гидроочистка**

Методы разделения основаны на способности различных веществ вступать в разные реакции. Например, гидроочистка используется для отделения гетероатомных соединений, таких как меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, алкилированные бензопроизводные тиофены от нефтепродуктов.

«Гидроочистка осуществляется на алюмокобальтмолибденовом катализаторе, который дезактивирует связи сераорганических соединений и приводит к образованию углеводородов и сероводорода. Азотсодержащие соединения, наоборот, распадаются с образованием аммиака. Однако, по сравнению с сераорганическими соединениями, азотистые соединения удаляются менее эффективно, поскольку энергия, необходимая для разрыва связей между молекулами азотистых соединений, значительно выше, чем энергия, необходимая для разрыва связей между молекулами сераорганических соединений (103 ккал)» [11].

«Гидроочистка повышает эффективность технологии каталитических процессов, сокращает загрязнение сернистыми соединениями, достигая 94-96% степень очистки, увеличивает выход чистого дистиллята, уменьшает расход катализатора. Однако, есть недостатки: температурный предел процесса ограничен последующим крекингом; гидроочистка требует больших капитальных и эксплуатационных затрат; органические соединения серы, являющиеся перспективным источником ценных химических соединений, в результате гидроочистки превращаются не только в менее ценные, но и во многих отношениях нежелательный продукт – сероводород» [23].

### **1.1.2 Адсорбционный метод очистки**

Адсорбция является одним из наиболее распространенных методов очистки углеводородов в промышленности. Ее использование позволяет вернуть в производство многих ценных соединений. Требования к адсорбентам – большая удельная поверхность, селективность и легкая регенерация. Адсорбент также должен быть недорогим, нетоксичным, некорродирующим, сохранять адсорбционные свойства в течение длительного времени использования и обладать высокой механической прочностью. К распространенным адсорбентам относится активированный уголь (АУ), который получают путем обработки древесного угля, кокса или торфа при высоких температурах.

«Сорбционные свойства углей могут быть повышены за счет введения в их состав оксидов некоторых металлов, например, меди, хрома, железа, никеля, марганца, кадмия. Для увеличения адсорбции сероводорода активированный уголь может быть пропитан водным раствором щелочи или йодистого калия. Если сероводород, адсорбированный в присутствии кислорода, окисляется до серы, активированный уголь также действует как катализатор. Природные и искусственные цеолиты очень часто используются для очистки углеводородного сырья» [19].

«Адсорбционные процессы в основном применяются в тех случаях, когда требуется достичь очень низких концентраций сернистых соединений. В исследованиях адсорбционной сероочистки в качестве адсорбентов использовали различные пористые материалы, такие как активированный уголь, цеолиты, оксиды металлов и их комбинации, металлоорганические комплексы, природные глины и минералы, иммобилизованные на твёрдых подложках ИЖ и др. Эффективность того или иного материала зависит от его состава, строения, пористости, а также от наличия разнообразных функциональных групп на его поверхности. Затрагивая такие адсорбенты, как активированный уголь, силикагели, алюмосиликаты, обладающие макро- и мезопорами, можно сделать вывод, что с сокращением размера пор уменьшается адсорбция высокомолекулярных соединений. Именно поэтому для крупных молекул размер пор адсорбционного материала непосредственно оказывает влияние на результативность адсорбции. Как правило, адсорбционную способность стремятся повысить и модифицируют различными способами, такими как: рост или понижение температуры в ходе процесса, процедура активации поверхности путем предварительного прокаливания адсорбента при температуре до 500-600°C» [19].

«Цеолиты особенно подходят для очистки небольших количеств углеводородного сырья с низким содержанием сероводорода. Цеолиты характеризуются высокой адсорбционной способностью, что позволяет достичь очень высокой степени очистки, например, снизить концентрацию

сероводорода до уровня ниже 1 мг/м<sup>3</sup>. Однако синтетические цеолиты, такие как цеолиты типа А и X, менее пригодны для адсорбции высокоочищенных меркаптанов. размеры входных окон адсорбционных полостей цеолитов NaA, CaA и NaX. Адсорбенты на основе природных материалов и гидроксидов металлов в настоящее время также используются в отечественной переработке углеводородных фракций, при этом средняя адсорбционная емкость по сере составляет 10-26%» [19].

При выборе адсорбента для использования в очистке сернистых соединений необходимо учитывать все их свойства. Это связано с тем, что их применение оказалось экономически оправданным, когда содержание загрязняющих веществ невелико или количество сырья, подлежащего очистке, невелико. В этом случае преимущество адсорбционных методов заключается в том, что они могут обеспечить высокую степень очистки.

Значительное распространение для удаления сернистых соединений из моторных топлив получили гетерогенные системы, состоящие из разнообразных твердых носителей (соли, оксиды, активированный уголь, цеолиты) и пероксидных окислителей (пероксид водорода или алкилгидропероксиды) [26].

«Избыток окислителя вызывает повышенное образование воды, что в свою очередь, тормозит окислительное обессеривание. Скорость окисления сернистого соединения растет с увеличением электронной плотности на атоме серы и существенно выше на кобальтовом, чем на молибденовом катализаторе. При высоких степенях превращения сернистых соединений сульфоны являются единственными продуктами окисления, тогда как при низких степенях превращения образуются также небольшие количества сульфоксидов. По данным спектроскопии в УФ и видимой области частицы, участвующие в окислительно-восстановительной реакции, контролируют также лимитирующую стадию всего процесса. Из других твердых носителей, использованных для окисления тиюфеновых соединений пероксидом водорода, можно отметить силикат титана (TS-1). На ход окисления тиюфена

при 60°C влияет наличие кристаллической структуры силикат титана (TS-1) и обработка носителя соляной кислотой. Оксиды марганца и кобальта, нанесенные на оксид алюминия, также катализируют окисление воздухом сернистых соединений, присутствующих в дизельном топливе, при 130-200 °C и атмосферном давлении. При последующей экстракции продуктов окисления полярным растворителем содержание серы в дизельном топливе снижается до 40-60 ppm. Сравнение с данными по гидрообессериванию показывает, что наиболее активные сернистые соединения в этом процессе также проявляют высокую активность и в окислительном обессеривании» [23].

«Высокая степень удаления серы (98%) была достигнута в мягких условиях действием пероксида водорода в присутствии полимолибдатов, нанесенных на оксид алюминия. Контроль за приготовлением катализатора методами ИК, ЯМР показал, что в процессе синтеза происходит разложение катализатора, на его поверхности образуются гепта-и октамолибдаты, а также фосфат-ионы» [23].

«Молибденсодержащие катализаторы являются одними из самых эффективных гетерогенных систем для окислительного обессеривания дизельного топлива. Активность катализатора в удалении серы зависит главным образом от присутствия гепта- и октамолибдатов на его поверхности и от добавления фосфатов. Использование такого катализатора при 333 К позволяет снизить содержание серы в топливе с 320 до 10 ppm. Одной из ключевых стадий предлагаемого авторами механизма окислительного обессеривания является образование гидропероксимолибдатных фрагментов на поверхности катализатора с последующим их взаимодействием с производными дибензотиофена и окислением последних до сульфонов» [23].

### **1.1.3 Щелочная очистка**

«Меркаптаны — это производные углеводородов, в которых атом водорода замещен сульфгидрильной группой — SH. Низшие меркаптаны —

летучие жидкости, плохо растворяются в воде. Меркаптаны обладают резким неприятным запахом (гнилой капусты), ощутимым при очень низких концентрациях меркаптанов в воздухе» [23].

Меркаптаны хорошо удаляются с помощью щелочи, т.к. реагируя со щелочами, образуются меркаптиды.

Помимо реакции образования меркаптидов, в присутствии кислорода воздуха происходит окисление меркаптанов, что приводит к образованию дисульфидов.

Дисульфиды нерастворимы в воде и переходят в очищаемый дистиллят, что еще больше снижает эффективность извлечения меркаптанов.

«Меркаптаны находятся в основном в легких фракциях нефти, где их содержание может составлять от 40 до 75% от всех серосодержащих соединений фракции. С ростом температуры кипения фракции их процентное содержание резко падает, а во фракциях, выкипающих выше 300°C, они практически отсутствуют. Все меркаптаны, особенно низшие гомологи, имеют резкий неприятный запах. Тиолы обладают слабокислыми свойствами, реагируют с оксидами тяжелых металлов или гидроксидами щелочных металлов с образованием меркаптидов. На этом свойстве основано выделение меркаптанов из нефтяных фракций. Однако с увеличением молекулярной массы меркаптанов возрастает склонность меркаптидов к гидролизу, и выделение меркаптанов становится затруднительным. Меркаптаны термически нестабильны, особенно высокомолекулярные гомологи, которые могут разлагаться при температуре ниже 100°C. Низшие меркаптаны при нагревании до 300°C разлагаются, образуя сульфид и сероводород, а при более высоких температурах образуются соответствующие алкен и сероводород. Также меркаптаны применяются в качестве регуляторов скорости полимеризации каучуков, сырья для антиокислительных присадок» [19].

Углеводороды хорошие растворители для меркаптана и других органических соединений серы. Процесс извлечения соединений серы путем

селективной экстракции с использованием жидких абсорбентов используется в нефтяной промышленности, где для восстановления низкомолекулярных меркаптанов используются методы, основанные на способности меркаптанов вступать в реакцию со щелочами с образованием меркаптидов, нерастворимых в углеводородах.

Для щелочной очистки часто используются растворы калия/натрия едкого, реже - ее водно-спиртовые растворы. При нейтрализации кислых соединений, таких как нафтеновые кислоты и меркаптаны, происходит гидролиз с образованием соединений, называемых нафтенowymi мылами и меркаптидами, а также обратное растворение продуктов гидролиза в исходной фракции. Степень гидролиза щелочных солей нафтенowych и фенольных кислот зависит от концентрации щелочи и температуры, снижается с увеличением концентрации и растет с повышением температуры [2], [3], [5], [6], [7], [8].

Поэтому нейтрализация должна проводиться при низких температурах и с использованием щелочных растворов (10-15%). При переработке нефтяных дистиллятов используют слабый раствор едкого натра (1-3%) и целенаправленно повышают температуру, чтобы избежать образования эмульсий, которые очень трудно разрушить. Образованию эмульсий способствуют соли нафтенowych и сульфоновых кислот.

Меркаптаны, вступающие в реакцию с гидроксидом натрия, превращаются в меркаптиды, и эта реакция обратима благодаря гидролизу меркаптидов, который можно уменьшить, увеличив концентрацию щелочного раствора и снизив температуру очистки. Необходимо также учитывать тот факт, что с увеличением молекулярной массы меркаптанов снижается их растворимость в щелочном растворе, т.е. снижается степень экстракции. Например, степень извлечения н-бутилмеркаптана на 35% ниже, чем этилмеркаптана [40], [44], [45].

«Помимо кислот и фенолов, легкие дистилляты содержат серосодержащие соединения, некоторые из которых могут быть извлечены

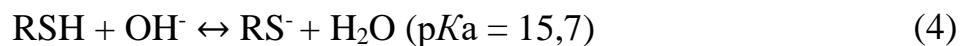
реакцией со щелочами. Некоторые из этих соединений реагируют со щелочами и могут быть извлечены. К таким соединениям в основном относится сероводород. Сероводород присутствует в растворенном состоянии в легких дистиллятах, а также образуется при взаимодействии элементарной серы с парафинами и нафтеновыми углеводородами и при разложении высококипящих соединений в процессах перегонки нефти и крекинга нефтяных фракций. Сероводород реагирует с раствором едкого натра с образованием сульфида натрия в случае избытка щелочи или кислого сульфида натрия в случае недостатка (уравнение 1,2)» [23], [46]:



Меркаптаны реагируют с едким натром с образованием меркаптидов (уравнение 3):



Тиолы проявляют свойства более сильных кислот, по сравнению со спиртами, подобно тому, как  $\text{H}_2\text{S}$  ( $pK_a=7,05$ ) диссоциирован сильнее, чем вода. Для тиолов  $pK_a$  изменяется в пределах 9,5-11, т.е. гидроксид-ион превращает тиолы полностью в тиолат-ион (уравнение 4):



Связь S-H значительно менее полярна, чем связь O-H, и тиолы связаны между собой слабой межмолекулярной водородной связью в отличие от спиртов. Это также выражается в более низкой температуре кипения тиолов.

Меркаптаны также окисляются в присутствии кислорода воздуха с образованием дисульфидов (уравнение 5):



«Реакция окисления меркаптанов усиливается при повышении температуры и перемешивании смеси. Образующийся дисульфид нерастворим в воде и легко растворяется в промываемом дистилляте. Это снижает степень извлечения меркаптанов» [23], [47].

#### **1.1.4 Удаление серы из углеводородов по технологии Mercox**

Демеркаптанизация – процесс, который в основном осуществляются в нефтеперерабатывающей промышленности. Существует технология удаления меркаптанов из сырья, с помощью процессов Mercox. Mercox является каталитическим процессом для окисления меркаптанов из дизельного топлива на установке по переработке природного газа.

«Удаление серы из газа по технологии Mercox включает аминную очистку от сероводорода и карбонилсульфида и щелочную очистку от меркаптанов. Щелочная очистка от меркаптанов осуществляется сначала щелочной очисткой сырья от остаточного сероводорода, затем экстракции меркаптанов из газа щелочным раствором и щелочной регенерации в присутствии гомогенного фталоцианинового катализатора и кислорода воздуха. Для снижения общего содержания серы в очищенном газе полученный дисульфид промывают легкой бензиновой фракцией. Насыщенная дисульфидом бензиновая фракция направляется в сырье гидроочистки» [22].

Окислительная щелочная демеркаптанизация парафинов по методу Mercox представляет собой многостадийный процесс в присутствии водорастворимого катализатора, нанесенного на активированный уголь. Процесс "Мерокс" представлен различными типами технологического оборудования, в зависимости от типа очищаемого продукта и используемого каталитического комплекса (жидкие или пропитанные гранулы древесного

угля). «Данным способом удастся достичь высокой степени очистки до содержания меркаптанов 5 мг/кг, при начальном их содержании в сырье до 1500 мг/кг (сжиженный газ)» [22].

Таким образом, процесс состоит из следующих стадий:

- удаление кислотных примесей из парафинов;
- демеркаптанизация парафинов кислородом воздуха
- в щелочной среде в присутствии катализатора, нанесенного на уголь;
- солевая сушка парафина от воды;
- адсорбция и очистка парафина глиной от ионов металлов переменной валентности в катализаторе.

Схема очистки от сернистых соединений по процессу Mercox представлена на рисунке 1 [21].

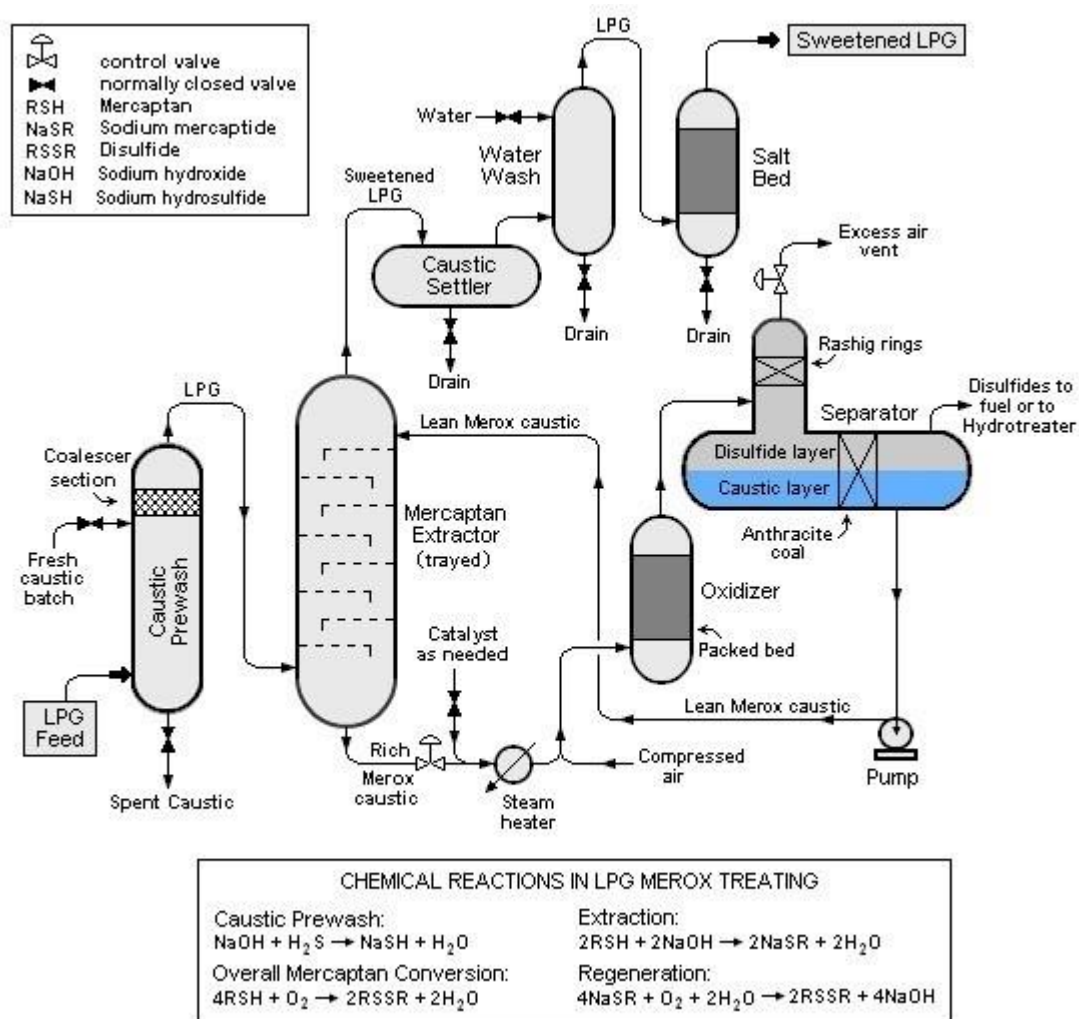


Рисунок 1 – Схема очистки от сернистых соединений процесса «Мерох»

В разделе 1.2 подробно описана существующая технология очистки изопентановой фракции.

## 1.2 Существующая технология очистки изопентановой фракции

Очистка изопентановой фракции на ООО «Тольяттикаучук» протекает в три стадии:

- очистка от цикlopentadiена;
- отмывка от карбонильных соединений;
- гидрирование ацетиленовых соединений на катализаторе «Никель на кизельгуре».

### 1.2.1 Очистка изопентана от цикlopentadiена

«Химическая очистка изопентана от цикlopentadiена (ЦПД) заключается во взаимодействии изопентана с циклогексаноном в присутствии раствора калиевой щелочи в бутиловом спирте. Циклогексанон избирательно вступает в реакцию с цикlopentadiеном с образованием фульвенов и воды, формула реакции представлена на рисунке 2» [43].

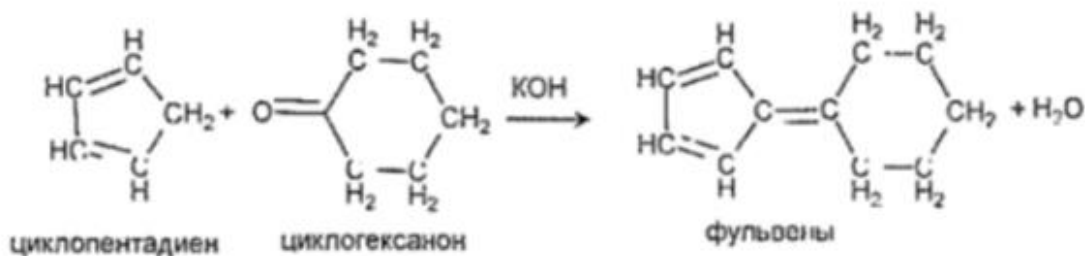


Рисунок 2 – Реакция взаимодействия с образованием фульвенов и воды

«Изопентановая фракция из отделения ИП-20-30 через подогреватель 91 и подается в реактор 144. Если содержание щелочи в реакционной смеси составляет менее 0,1 мас. %, изопентановая фракция подается в реактор 144 через емкость 143 на фиксированное время, который загружен твердой щелочью. Циклогексанон и бутанол подаются из емкостей 101а и 55 насосом 101 в реактор 144» [43].

«В реакторе 144 происходит реакция циклопентадиена в изопентане с циклогексаноном. Технологическая схема блока химической очистки изопентана показана на рисунке 3.

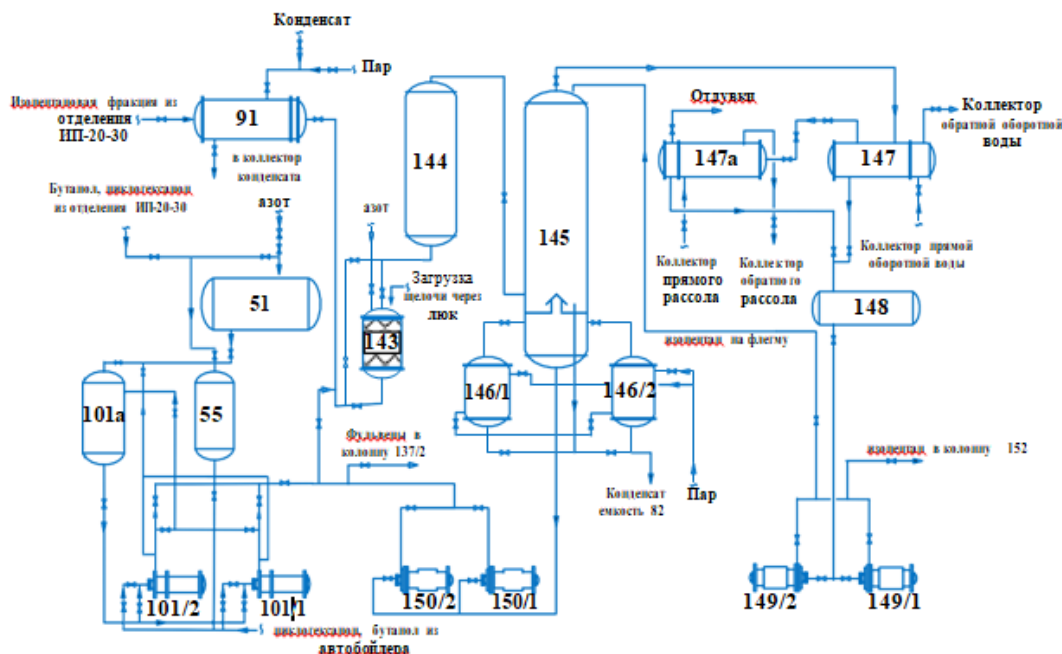


Рисунок 3 - Схема очистки изопентана от циклопентадиена

Реакционная смесь из реактора 144 затем поступает в колонну 145 для выделения изопентана из продуктов реакции фульвена и непрореагировавших химических реагентов. Куб колонны (смесь изопентана, бутанола, циклогексанона и продуктов реакции) возвращается в процесс. По мере уменьшения циклогексанона и бутанола, что определяется аналитическим контролем, система пополняется реагентным сырьем. Изопентан из верхней части колонны подается на следующую ступень очистки – отмывка от карбонильных соединений» [43].

### 1.2.2 Отмывка изопентана от карбонильных соединений

Изопентан после химической очистки от циклопентадиена из емкости 148 насосом 149 отправляется в нижнюю часть колонны 151 для отмывки от карбонильных соединений. Технологическая схема блока отмывки представлена на рисунке 4.

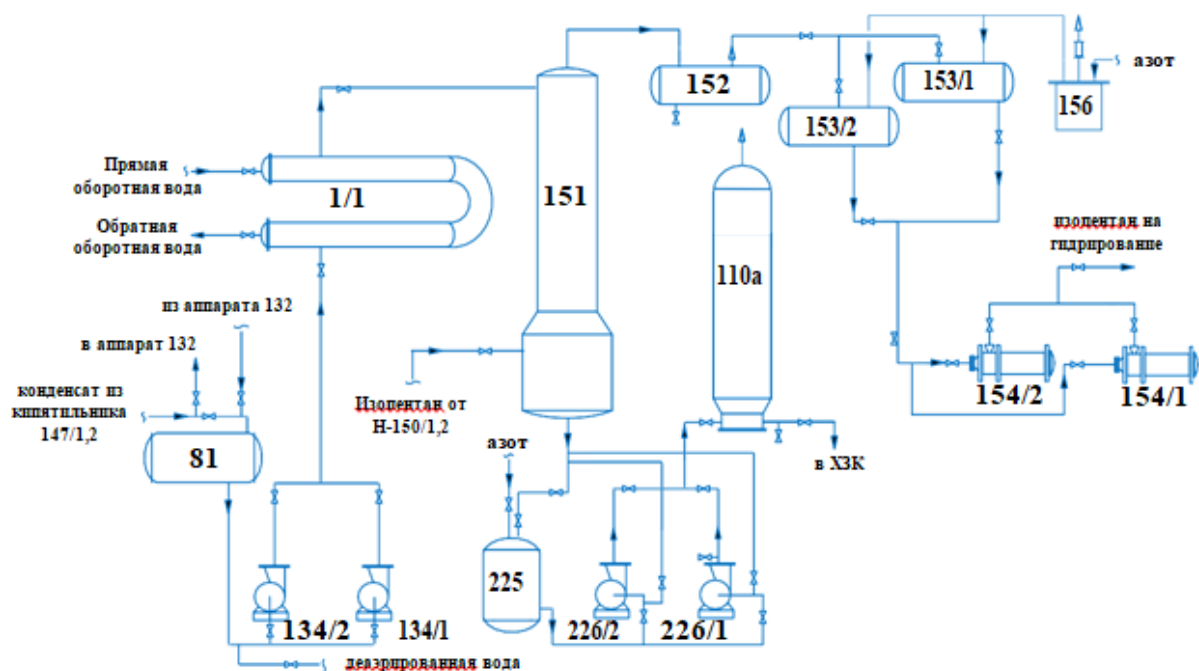


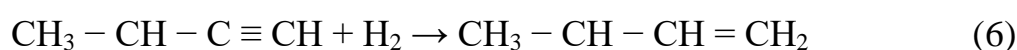
Рисунок 4 - Схема отмывки изопентана от карбонильных соединений

«Отмывка осуществляется паровым конденсатом с соотношением конденсат: изопентан не менее 1:1 (по весу) и температурой конденсата не более 25°C. Промывная вода из куба колонны 151 непрерывно сливается в резервуар 225, откуда насосом 226 подается в емкость 110а, где происходит отстой воды с целью снижения ХПК и далее сливается в ХЗК. Отмытый изопентан с верха колонны 151 поступает в емкость 152, где отстаивается от воды. С верха отстойника изопентан самотеком направляется в емкости 153/1,2» [43].

### 1.2.3 Гидрирование ацетиленовых соединений в изопентане

Изопентан после отмывки из емкости 153/1,2 насосом 154 через теплообменник 131, подается в нижнюю часть реактора 2/2 или 157/1(2) для гидрирования ацетиленовых соединений.

Ацетиленовые соединения, представляющие в основном изопропилацетилен и пропилацетилен, гидрируются до изоамиленов (уравнение 6):



Диены (изопрен, изоамилены) также гидрируются в реакторе, что приводит к уменьшению бромного числа. Гидрирование осуществляется на катализаторе «Никель на кизельгуре» с использованием электролитического водорода, подаваемого в нижнюю часть реактора с установки TIBA.

Расход водорода поддерживается в диапазоне от 20 до 60 м<sup>3</sup> на тонну изопентана, в зависимости от селективности катализатора.

На рисунке 5 показана технологическая схема процесса гидрирования ацетиленовых соединений в изопентане.

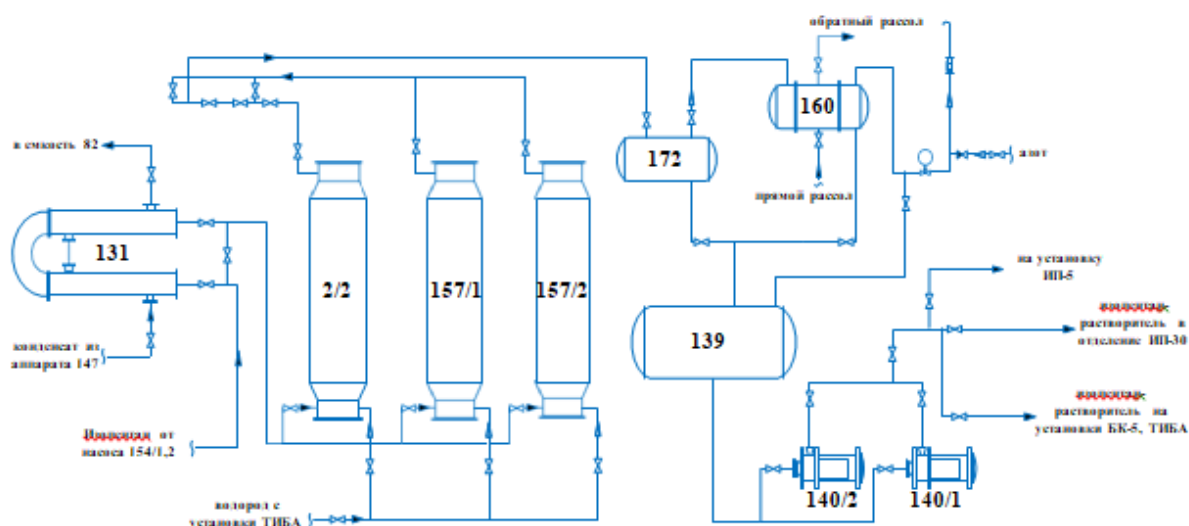


Рисунок 5 - Схема гидрирования ацетиленовых соединений в изопентане

«Изопентан, смешанный с водородом, проходит снизу-вверх через слой катализатора, который является активной поверхностью, где происходит реакция гидрирования, и поступает в сепаратор 173, где непрореагировавший водород отделяется от изопентана. Изопентан, очищенный от ацетиленовых соединений из сепаратора 173, поступает в резервуар 140, а изопентан, уносимый водородом, проходит через резервуар 128/3 в конденсатор 129а/3, охлаждаемый раствором хлористого кальция, где конденсируется и сливается в емкость 129/3» [43].

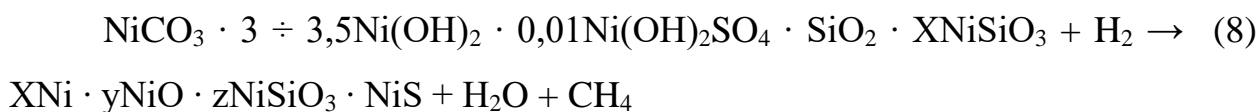
#### 1.2.4 Цикл активации/регенерации катализатора

«Катализатор «Никель на кизельгуре» поставляется на завод либо в пассивированном виде оксида никеля ("черный" катализатор), либо вновь приготовленном в таблетированной форме ("зеленый" катализатор)» [43].

Вновь загруженный в реактор гидрирования катализатор необходимо активировать. Это значит, что никель необходимо восстановить током водорода. При активации катализатора, поставляемого в пассивированном состоянии ("черный"), восстановление никеля происходит (уравнение 7):



При активации катализатора, поступившего в свежеприготовленном виде («зеленый»), восстановление никеля протекает по уравнению 8:



По стадиям (уравнения 9,10,11,12,13):



«Процесс активации катализатора осуществляется путем циркуляции водорода со скоростью 1500-2000 нм<sup>3</sup>/ч и поддержания температуры слоя катализатора в диапазоне 250-340°C. Для того чтобы метан и диоксид углерода, образующиеся во время активации катализатора, не накапливались в системе, часть циркулирующего газа сбрасывается в атмосферу из

резервуара 163. По окончании активации паровой нагреватель 164а и электрический нагреватель отключаются для снижения температуры в реакторе, а циркуляция водорода продолжается. Когда температура газа на выходе из реактора достигает 20-25°C, подача водорода в реактор прекращается, и реактор продувается азотом в течение одного часа. Реактор должен быть заполнен изопентаном для предотвращения нагрева катализатора. Никелевые катализаторы, используемые при гидрировании ацетиленовых соединений, в активном состоянии они активно окисляются на воздухе и могут воспламеняться» [43].

Электролитический водород принимается с установки ТІВА для каталитической активации и подается во всасывающую линию газодувки 164.

Схема блока активации катализатора показана на рисунке 6.

«Газодувка 164 подает электролитический водород в подогреватель 164а, где водород нагревается за счет тепла пара, и через электрический подогреватель 165, где водород нагревается до температуры 350-400°C, поступает в реактор гидрирования, где проходит через слой катализатора сверху вниз» [43].

«Пары воды и непрореагировавший водород, образовавшийся в результате реакции восстановления никеля, поступает в охладитель 161, а затем 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» [43].

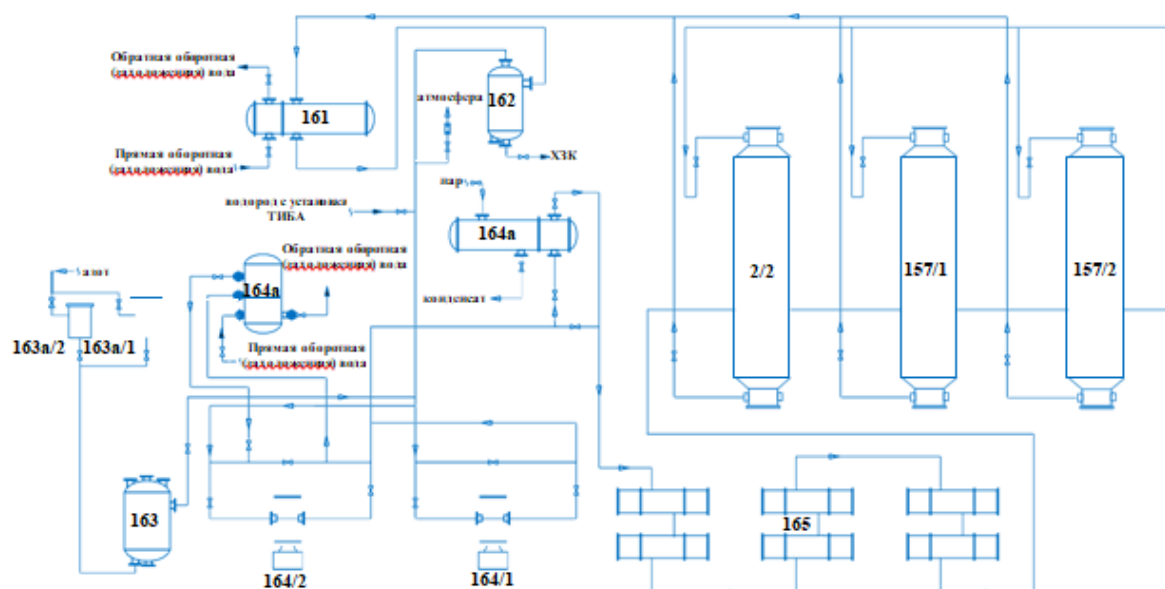


Рисунок 6 - Схема активации/регенерации катализатора

Очищенный изопентан далее используется в качестве растворителя при приготовлении катализатора на производство бутилкаучука и в качестве растворителя при производстве СКИ.

### 1.3 Характеристика сырья и готовой продукции

«Фракция изопентановая должна соответствовать требованиям ТУ 0272- 028-00151638-99», представленным в таблице 1 [43].

Таблица 1– Характеристика изопентановой фракции

Наименование показателя	Требования ТУ 0272-028-00151638-99	
Массовая доля компонентов, %	А	Б
Сумма углеводородов, С2-С4, не более	1,5	6
Изопентан, не более	97,5	80
Пентан, не более	2,5	18
Сумма углеводородов С6 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

«Очищенный изопентан-растворитель должен соответствовать требованиям ТУ 0272-043-48158319-2007», представленным в таблице 2 [32].

Таблица 2 - Характеристика изопентана-растворителя

Наименование показателей	Норма
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
Углеводородный состав, % масс:	-
- сумма углеводородов C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> , не более	2,0
- изопентана, не менее	96,5
- нормального пентана, не более	2,0
- «тяжелого» остатка (углеводородов C <sub>6</sub> и выше	Отсутствие
Массовая доля циклопентадиена, %, не более	0,0001
Массовая доля α-ацетиленовых, %, 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

## 1.4 Методы определения сернистых соединений

### 1.4.1 Бомбовый метод «Стандартный метод определения серы в нефтепродуктах (Общий бомбовый метод)»

«Образец испытуемого продукта сжигают в калориметрической бомбе, заполненной сжатым кислородом. При сгорании образуется диоксид серы, который поглощается щелочью, предварительно заполненной в бомбе, образующийся сульфит окисляется до сульфата и осаждается хлоридом бария в виде BaSO<sub>4</sub>, при этом сера определяется гравиметрически. Данный метод предназначен для анализа продуктов, которые не сгорают полностью в лампах: присадочных смазочных материалов, присадок и смазок. Данный метод не применим к объектам, содержащим элементы, которые образуют нерастворимые сульфиты при сгорании и могут мешать фазе осаждения. Нижний предел обнаруживаемого содержания составляет 0,1 % серы. Максимальная масса исследуемого образца не может быть более 1 г (или

менее 0,8 г по ГОСТ 3877), поэтому низкое содержание серы может привести к серьезным ошибкам» [14].

«Также для этого метода необходимы запальная проволока, зажигательное устройство, тигель для сжигания, проводящая проволока и система для заполнения бомбы кислородом. Таким образом, метод калориметрической бомбы был принят в качестве стандартного метода анализа тяжелых нефтепродуктов. Метод основан на сжигании образца нефти в калориметрической бомбе в атмосфере сжатого кислорода. Оксиды серы, образующиеся при сгорании сернистых соединений, поглощаются дистиллированной водой, предварительно налитой на дно бомбы, и определяются гравиметрическим методом в виде  $\text{BaSO}_4$ » [14].

#### **1.4.2 Ламповый метод. «Стандартный метод определения серы в нефтепродуктах ламповым методом»**

«В данном методе пробу сжигают в закрытой системе с помощью лампы с хлопчатобумажным фитилем в искусственной атмосфере, состоящей из 30% кислорода и 70% диоксида углерода, чтобы предотвратить образование оксидов азота, которые дают ошибки при титриметрическом методе определения. Полученный диоксид серы должен быть поглощен и окислен до серной кислоты путем обработки перекисью водорода. Раствор должен быть аэрирован для удаления растворенного диоксида углерода. Сера определяется гравиметрически путем титрования гидроксидом натрия в виде сульфата или осаждением в виде  $\text{BaSO}_4$ . Стандарт ASTM D1266 не определяет время горения испытуемого изделия. Тяжелые серосодержащие соединения концентрируются в более тяжелых остатках, поэтому сжигание образца без образования сажи и полное сжигание всего образца являются необходимыми условиями: воспроизводимость в диапазоне 5-80 мг/кг составляет 0,116-S, а повторяемость - 0,145-S мг/кг<sup>2</sup>» [16].

«Ламповый метод игнорирует образование оксидов азота при сжигании (сжигание продукта происходит в естественной воздушной атмосфере, а окончанием метода является титрование), а также отсутствует методика

определения следового содержания серы в конце измерения мутности. Кроме того, диоксид серы при сжигании не окисляется до сульфата и титруется непосредственно в виде нестабильного сульфита, что может снизить точность. Нижний предел обнаруживаемой концентрации составляет 0,01 %» [16].

«Поэтому, ламповый метод предназначен для быстрого и точного определения серы в легких нефтепродуктах и маслах низкой вязкости, которые сгорают без остатка. Суть метода заключается в том, что образец нефтепродукта сжигают в фитильной стеклянной лампе и поглощают полученный раствор диоксида серы в углекислом натрии» [16].

#### **1.4.3 Методы, основанные на рентгеновском излучении**

«Метод, основанный на измерении интенсивности вторичного излучения (флуоресценции) атомов серы под воздействием излучения от рентгеновского источника. Рентгенофлуоресцентные методы основаны на фотоэлектрическом эффекте. Фотоны возбуждающего излучения выбивают электроны из внутренних К и L оболочек атома, при этом образуются вакансии. Когда вакансии заполняются электронами, перешедшими из внешних оболочек, атом испускает излучение (характеристическое излучение) с энергией, соответствующей этим электронным переходам» [17].

Этот процесс называется рентгеновской флуоресценцией, а аналитический метод, основанный на измерении интенсивности характерных флуоресцентных лучей при заданной длине волны или энергии, называется рентгеновской флуоресцентной спектрометрией (XRF). Характерные линии элемента, интенсивность которых используется для количественного анализа, называются аналитическими линиями [30].

«Для определения серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии жидкий нефтепродукт помещают в цилиндрический контейнер с основанием из тонкой пленки, пропускающей рентгеновские лучи. Контейнеры могут быть одноразовыми (Oxford, Horiba) или многоразовыми (Tanaka). В последнем случае образец закрывается пленкой

как сверху, так и снизу для предотвращения испарения и контакта с контейнером. Образец облучается через пленку рентгеновской трубкой. В современных приборах используются рентгеновские трубки различных конструкций; наиболее важными свойствами рентгеновской трубки являются материал анода и ускоряющее напряжение; регистрируется флуоресцентное излучение атомов серы» [17].

#### **1.4.4 Хроматографический метод определения**

«Суть метода заключается в газохроматографическом разделении компонентов в анализируемой пробе в соответствии с их различными адсорбционными свойствами на фиксированных адсорбентах, регистрации сероводорода, метил - и этилмеркаптана, выходящих из хроматографической колонки, пламенным фотодетектором (ПФД) и расчете определенных результатов методом абсолютной калибровки» [33].

Колонки должны быть стеклянными или тефлоновыми газонепроницаемыми колонками с внутренним диаметром 2-4 мм. Наружный диаметр колонки должен быть не меньше, чем диаметр испарителя и входного отверстия детектора [31].

Для получения надежных результатов хроматографическая колонка должна отделять серосодержащие соединения (ССС) от углеводородов  $C_1$ - $C_7$  вместе с компонентами сероводород - метилмеркаптан и метилмеркаптан - этилмеркаптан и иметь степень разделения  $R$  для углеводородов  $C_1$ - $C_7$  и СССР не менее 1, могут быть использованы вместе с любым адсорбентом.

«Для приготовления сорбента необходимое количество диатомитового кирпича просеивают и помещают в круглодонную колбу, заливают смесью соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 по объему, полностью закрывают крышкой и кипятят с обратным холодильником в течение трех часов. После этого баню выключают, а содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры, не отсоединяя от конденсатора, затем промывают дистиллированной водой до слабокислого состояния (pH 4,5-5,0) и сушат в сушильном шкафу при температуре от 120 до 150°C до сыпучего состояния.

Подготовленные таким образом диатомитовые кирпичи, переносят в фарфоровые чашки, обжигают в муфельной печи при 1000°C-1100°C в течение 3 часов, переносят в эксикатор, охлаждают до температуры окружающей среды, просеивают от образовавшейся пыли на ситах с соответствующими размерами ячеек и переносят в колбу с герметичной пробкой. На подготовленный твердый носитель (ТН) наносят неподвижную жидкую фазу (НЖФ). Растворяют рассчитанное количество НЖФ в ацетоне или любом подходящем растворителе и заливают раствор в круглодонную колбу, покрывая весь объем твердого носителя в виде тонкого слоя. Содержимое колбы перемешивают, накрывают и оставляют при температуре окружающей среды на 2 часа. Затем колбу открывают, смесь нагревают до 50°C на песчаной бане или на колбонагревателе. Содержимое колбы периодически перемешивают путем встряхивания и вращения колбы для приведения ее в сыпучее состояние, после чего смесь вакуумируют при той же температуре в течение 30 минут и колбу подключают к водоструйному насосу для удаления остатков растворителя. Приготовленный адсорбент просеивают на пыль с помощью сита по ГОСТ 6613 и хранят в герметичной склянке» [29].

Анализ массовой доли сероводорода, метил - и этилмеркаптана в углеводородах определяют в изотермическом режиме на хроматографической колонке. После выхода этилмеркаптана температуру термостата колонки повышают до 50 °C для колонок с ODPN; до 80 °C для колонок с ТРСЕР и до 100 °C для колонок Chromosorb T SPE и продувают от тяжелых компонентов в течение 30-40 минут. Общее время анализа составляет 35-45 минут [36].

#### **1.4.5 Результаты анализов входящей изопентановой фракции**

Данные, представленные в таблице 3, показывают, что фракции из УТНГП содержат этилмеркаптан и диметилсульфид. Присутствие дисульфида в растворе обусловлено возможным окислением меркаптана.

Большая часть сераорганических соединений накапливается в кубе колонны К-145.

Сернистые соединения в изопентана на выходе из реакторов гидрирования отсутствуют. Считается, что это связано с хемосорбцией всех соединений серы на катализаторе, что является причиной его дезактивации.

Таблица 3 - Состав и содержание сернистых соединений в пробах ООО «Тольяттикаучук»

Компоненты	Содержание сернистых соединений, %			
	Входящая фракция (подогреватель Т-91)	Кубовая жидкость К-145, Н-149	Изопентан после отмывки, Н-154	Изопентан растворитель, Н-140 (после реакторов гидрирования)
Этилмеркаптан	0,0138	0,004	0,0011	-
Диметилсульфид	0,0022	0,0105	0,0017	-
Диэтилдисульфид	-	-	-	-

В случае изопентановой фракции ПАО "Сибур Холдинг" рабочий период без регенерации составлял 2-6 месяцев (содержание серы менее 0,002% масс.), но теперь период сократился до 2-3 недель (содержание серы 0,009% мас и выше), и фактически было замечено, что время работы реактора сократилось после перехода на фракцию нового поставщика.

«В ходе изучения нефтеперерабатывающей промышленности, было отмечено, что для удаления сернистых соединений, таких как меркаптаны, используется щелочная обработка. Это простой и достаточно эффективный метод очистки, который позволяет извлечь необходимое количество сернистых соединений из жидких углеводородов» [45].

На основании проведенного опыта, примененного в промышленности для снижения влияния сернистых соединений на активность катализатора "Никель на Кизелгуре" и продления срока службы реакторов гидрирования, было принято решение, выдерживать содержание свободной щелочи в реакционной массе узла химической очистки в пределах 0,9-1,0 % масс. Для предотвращения забивки оборудования щелочью, содержание бутилового

спирта в реакционной массе было увеличено до 4,9-5,0 % масс. Данное мероприятие позволило увеличить пробег реакторов, но незначительно. В ходе выполнения анализов изопентана на содержание серы было отмечено, что образующиеся меркаптиды и меркаптаны накапливаются в кубе К-145. Повышенное содержание сернистых соединений в кубе колонны приводит к уносу меркаптанов верхом К-145, что в свою очередь еще больше сокращает пробег реактора.

Поэтому было принято решение: при увеличении содержания массовой доли серы в кубе К-145 – частично выводить кубовую фракцию (изопентан-бутанольную), для снижения сернистых соединений в изопентане.

Частичный вывод реакционной массы увеличил частоту подачи свежих реагентов (циклогексанола и н-бутанола). В связи с этим вырос удельный расход бутанола, циклогексанона, калиевой щелочи.

Для сравнения в таблице 4 представлены удельные нормы 2019 и 2022 года.

Таблица 4 – Удельные нормы вспомогательных реагентов

Компонент	Удельная норма	План 2019	Факт 2019	План 2022	Факт 2022
Калий едкий	кг/т	0,03	0,03	0,36	0,18
Бутанол	кг/т	0,08	0,08	1,5	1,16
Циклогексанон	кг/т	0,04	0,04	1,05	1,35

В таблице 5 сравнивается общее содержание серы в изопентане в периоды увеличения содержания щелочи в реакционной смеси.

Таблица 5 – Массовая доля общей серы в технологических потоках установки очистки

Дата отбора	Содержание свободной щелочи в реакционной массе, % мас.	Содержание общей серы, % мас.	
		Т-91	Н-150
Апрель 2022	0,4-06	0,004	0,02
Май 2022	0,8-0,9	0,005	0,01
Июнь 2022	0,9-1,0	-	0,004

Июнь 2022	0,9-1,0	-	0,005
-----------	---------	---	-------

Из таблицы 5 видно, что массовая доля сернистых соединений в реакционной массе уменьшается с увеличением концентрации калиевой щелочи.

В итоге, переход на новое сырье с большим содержанием серосодержащих соединений привел к изменениям в работе установки очистки изопентана-растворителя: увеличилось ресурсо- и энергопотребление, увеличились циклы регенерации катализатора "Никель на кизельгуре". На основании анализа работы установки и материалов исследований по чистке серосодержащих соединений в нефтеперерабатывающей отрасли, с целью снижения ресурсопотребления до показателя сырья ПАО "Сибур Холдинг", была увеличена массовая доля щелочного раствора в реакционной смеси.

Внедрения технологии очистки от сернистых соединений на данной установке приведет к экономии химических реагентов, увеличению времени работы между циклами регенерации катализатора и экономической выгоде за счет увеличения сроков работы катализатора [15].

На базе существующих методов необходимо подтвердить эффективность очистки сернистых соединений в лабораторных условиях.

### **1.5 Патентный поиск**

Был произведен патентный поиск методов очистки углеводородов от сернистых соединений, который представлен в таблице №6. [26]

Таблица 6 - Результаты патентного поиска методов очистки углеводородов от сернистых соединений

Предмет поиска	Страна выдачи, вид и номер	Заявитель (патентообладатель) страна, номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения, цель и сущность изобретения
1	2	3	4
Способ очистки парафиновых углеводородов от сернистых соединений и влаги	RU 2 653 358 C1	Дата публикации: 2018-05-08 Авторы: Гильмуллин Ринат Раисович, Сосновская Лариса Борисовна, Березкина Марина Васильевна.	«Предлагаемый способ очистки парафиновых углеводородов C <sub>5</sub> от сернистых соединений и влаги осуществляют следующим образом: парафиновые углеводороды C <sub>5</sub> смешивают с бутановой фракцией в количестве, необходимом для получения смеси с содержанием 5-14 мас. % н-бутана, и полученную смесь подвергают одноступенчатой азеотропной ректификации в колонне с не менее чем 40 теоретическими тарелками при избыточном давлении 0,2-0,8 МПа, с выделением с верха колонны в качестве азеотропа н-бутана с сернистыми соединениями и влагой, который может быть направлен на установку пиролиза для смешения с сырьем пиролиза, а из куба колонны получают очищенную фракцию парафиновых углеводородов C <sub>5</sub> с содержанием сернистых соединений не более 0,0001 мас. % и отсутствием влаги. В случае необходимости, очищенную фракцию парафиновых углеводородов C <sub>5</sub> , полученную из куба колонны азеотропной ректификации, направляют на ректификацию в колонну фракционирования, с получением из ее верхней и нижней частей, очищенных изопентановой и пентановой фракций с содержанием сернистых соединений не более 0,0001 мас. % и отсутствием влаги, соответственно» [12].

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
Способ тонкой очистки углеводородных фракций от диметилсульфида	RU 2 743 434 C1	<p>Дата публикации 2021-02-18.</p> <p>Авторы: Мазгаров Ахмет Мазгарович, Вильданов Азат Фаридович, Бажирова Наиля Гильмутдиновна, Кузнецова Нина Ивановна, Окружнова Татьяна Викторовна, Бодрый Александр Борисович, Мельников Артем Сергеевич.</p>	<p>«Описание изобретения: изобретение относится к области адсорбционной очистки углеводородных фракций от диметилсульфида и может быть использовано на нефтеперерабатывающих заводах для тонкой очистки легких углеводородных фракций от диметилсульфида. В частности, предлагаемый способ может быть использован на установках, вырабатывающих изопентановую фракцию» [19].</p> <p>«Содержание диметилсульфида в изопентановой фракции порой достигает 0,003% масс. (в расчете на серу)» [19].</p> <p>Целью настоящего изобретения является повышение эффективности процесса. Она достигается в способе очистки УВ фракций от диметилсульфида путем контактирования с ультрастабильным цеолитом.</p>

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
Способ удаления сераорганических соединений из жидкого углеводородного топлива		<p>Дата публикации 2015-04-10.</p> <p>Авторы: Есипова Елена Владимировна, Зиненко Сергей Александрович.</p> <p>Патентообладатели: Общество с Ограниченной Ответственностью Центр Прикладной Химии"</p>	<p>«Изобретение относится к нефтеперерабатывающей промышленности, в частности к способу удаления сераорганических соединений из жидкого углеводородного топлива.</p> <p>Задачей предлагаемого изобретения является разработка эффективного способа удаления сераорганических соединений из жидкого углеводородного топлива с помощью доступных адсорбентов в мягких условиях: при температуре в интервале от 0 до 100°C и атмосферном давлении без применения молекулярного водорода» [14].</p> <p>Проблема решается способом удаления сероорганических соединений из жидкого углеводородного топлива путем пропускания его через стационарный адсорбент, который отличается тем, что в адсорбенте 50 используется у-оксид алюминия, модифицированный оксидом цинка в количестве от 0,1 до 10,0 мас.%, или его комбинация с другими материалами адсорбента: у - оксид алюминия и/или алюминий-кобальт-молибденовый или алюминий-никель-молибденовый катализатор гидрирования и/или синтетический цеолит типа NaX или ZSM и/или медно-цинковый адсорбент<sup>84</sup>, топливо проходит через адсорбент при температуре, выбранной в диапазоне от 0 до 100°C, атмосферном давлении, с относительной объемной скоростью подачи, лежащей в диапазоне значений 0,1-10 час<sup>-1</sup></p> <p>Комбинация адсорбентов представляет собой сочетание отдельных слоев или смесь адсорбентов. В качестве жидкого углеводородного топлива используют бензиновую, керосиновую и дизельную фракции углеводородов. Все адсорбенты перед использованием прокаливают при</p>

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
			температуре 500-550°C в токе воздуха. Предложенный способ отличается мягкими условиями проведения процесса удаления сераорганических соединений с помощью высокоэффективного адсорбента без использования молекулярного водорода [37].
Способ очистки легких углеводородных фракций от сернистых соединений	RU 2 230 096 C1	Дата публикации: 2004-06-10. Авторы: Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Шакиров Ф.Г., Хрущева И.К., Коробков Ф.А., Аюпова Н.Р.	«Задачей предлагаемого изобретения является одновременная очистка углеводородного сырья (сжиженных газов, нефтяных дистиллятов, бензола и др.) от меркаптанов, сероводорода, сероокиси углерода и сероуглерода, а также расширение сырьевой базы применяемых полярных (спиртовых) добавок» [20]. «Согласно изобретению, решение поставленной задачи достигается путем обработки углеводородного сырья водно-щелочными растворами катализаторов, содержащими полярные органические добавки, и окисления меркаптидов и сульфидов кислородом воздуха при 10-80°C и давлении от атмосферного до 3,0 МПа. В качестве катализаторов используют фталоцианины кобальта в количестве до 0,1% и водорастворимые моно- и диалкиламины и амиды, содержащие до 8 атомов углерода в молекуле и полиамины (уротропин, меламина и др.), в количестве до 3%. Водно-щелочной раствор содержит в количестве от 5 до 80% полярных органических добавок из класса спиртов» [29]. «В технологическом плане процесс очистки углеводородного сырья может быть выполнен в двух вариантах: с использованием гомогенного раствора спиртов в водной щелочи и с

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
			<p>использованием полимерных спиртов, пропитанных водной щелочью с катализаторами, под названием гетерогенный катализатор. В гомогенном варианте в качестве спиртовых добавок используют водорастворимые низкомолекулярные спирты C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, гликоли (этиленгликоль, ДЭГ, ТЭГ и пропиленгликоль), глицерины, этаноламины и сахара (глюкоза, ксилит, сорбит, сахароза и т.д.), которые вводят в водно-щелочной раствор катализаторов в количестве 4,5-30%.</p> <p>В гетерогенном варианте с использованием водонерастворимых полимерных спиртов, целлюлозы и ее модифицированных форм их пропитывают водно-щелочными растворами тех же катализаторов. Количество спиртового компонента (основы гетерогенного катализатора) в этом варианте может составлять 50-80% от всей спирто-водно-щелочной массы. Возможен вариант одновременного использования водорастворимого спирта и полимерного спирта, например, в водно-щелочной раствор катализатора вводят 4,5-10% спиртовой добавки и этим раствором пропитывают целлюлозный материал, взятый в количестве 20-50% к раствору» [25].</p> <p>«Отличительным признаком предлагаемого способа является введение в водно-щелочной раствор катализаторов 4,5-80% спиртовых компонентов (добавок): 4,5-30% при использовании водорастворимых спиртов, 50-80% при использовании водонерастворимых полимерных спиртов, целлюлозы и ее модифицированных форм и 30-50% при использовании смесей растворимых и нерастворимых спиртов» [24].</p>

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
Способ очистки легкого углеводородного сырья от карбонилсульфида	№2540121	Авторы: Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М., Агаджанян С.И., Хамидуллина Л.Ш., Карпов Н.В., Абрамов Д.П., Рыков Р.В., Васильев Г.Г.	Суть изобретения: Изобретение относится к области очистки углеводородов от сернистых соединений и может быть использовано в нефтяной, газовой и нефтехимической отраслях промышленности. Цель изобретения — повышение степени очистки сжиженных углеводородных газов, в частности пропан-пропиленовой фракции, от карбонилсульфида (COS). Способ осуществляют разложением карбо-нилсульфида в легком углеводородном сырье щелочным реагентом, содержащим полярные органические соединения, с последующим отделением и регенерацией насыщенного сульфидными соединениями щелочного реагента обработкой кислородсодержащим газом (воздухом) в присутствии гетерогенного катализатора на полимерной основе. В качестве полярных органических соединений используют водорастворимые продукты взаимодействия водного раствора щелочи (NaOH или KOH) с кислыми примесями углеводородных фракций, образующиеся при их обработке воздухом в присутствии катализатора на полимерной основе (далее по тексту щелочной реагент)» [4].
Способы очистки углеводородных потоков, содержащих меркаптаны	RU 2691985 C2	Тертел Джонатан Эндрю Ларича Луиджи	«Изобретение относится к способу очистки углеводородных потоков, содержащих меркаптаны, для удаления меркаптанов, включающему следующие стадии: контактирования первого потока лёгких углеводородов, содержащего меркаптаны, с первым щелочным раствором для удаления меркаптанов из первого потока углеводородов и формирования второго щелочного раствора, содержащего меркаптаны, причем указанный поток лёгких углеводородов

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
---	---	---	---

			<p>содержит более 80% масс. C3 углеводородов, или более 80% масс. C4 углеводородов, или более 80% масс. C3 и C4 углеводородов; окисления меркаптанов во втором щелочном растворе для формирования третьего щелочного раствора, имеющего первую концентрацию дисульфидных соединений; отделения части дисульфидных соединений в третьем щелочном растворе для формирования четвертого щелочного раствора, имеющего вторую концентрацию дисульфидных соединений, причём первая концентрация дисульфидных соединений превышает вторую концентрацию дисульфидных соединений; и контактирования четвертого щелочного раствора со вторым потоком тяжёлых углеводородов, содержащим более 80% масс. соединений нефти и также содержащим меркаптаны, для удаления меркаптанов из второго потока углеводородов, удаления дисульфидных соединений из четвертого щелочного раствора и формирования первого щелочного раствора» [1].</p> <p>Способ очистки углеводородов от меркаптанов, включающий следующие стадии:</p> <p>контактирования первого потока лёгких углеводородов, содержащего меркаптаны, с первым щелочным раствором для удаления меркаптанов формирования второго щелочного раствора, содержащего меркаптаны, причём указанный поток лёгких углеводородов содержит более 80% масс. C3 углеводородов, или более 80% масс. C4 углеводородов, или более 80% масс. C3 и C4 углеводородов;</p>
--	--	--	---

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
			<p>окисления меркаптанов во втором щелочном растворе для формирования третьего щелочного раствора, имеющего первую концентрацию дисульфидных соединений;отделения части дисульфидных соединений в третьем щелочном растворе для формирования четвёртого щелочного раствора, имеющего вторую концентрацию дисульфидных соединений, причём первая концентрация дисульфидных соединений превышает вторую концентрацию дисульфидных соединений; и контактирования четвёртого щелочного раствора со вторым потоком тяжёлых углеводородов, содержащим более 80% масс. соединений нефти и также содержащим меркаптаны, для удаления меркаптанов из второго потока углеводородов, удаления дисульфидных соединений из четвёртого щелочного раствора и формирования первого щелочного раствора» [1].</p>

Вывод: как следует из приведенного литературного и патентного поиска в настоящее время основными применяемыми методами очистки углеводородов от серы являются - гидроочистка и очистка с использованием щелочного раствора едкого натра/калия.

## 2 Экспериментальная часть

Цель эксперимента: Провести очистку углеводородов от меркаптанов в присутствии щелочи. Подобрать оптимальное соотношение гидроксида натрия и температуры процесса.

В качестве углеводорода выбран декан, инертный алкан с высокой температурой кипения.

- меркаптан – н-бутилмеркаптан;
- ввести расчетное количество щелочи в приготовленный раствор декана с н-бутилмеркаптаном. Смешать и перемешивать полученный раствор при выдерживании температур: 40-50 °С;
- выбор метода анализа содержания н-бутилмеркаптана в декане.

Исходные данные:

При проведении эксперимента будем использовать: н-бутилмеркаптана, декан, твердый гидроксид натрия, раствор гидроксида натрия.

Химическая формула н-бутилмеркаптана:  $C_4H_{10}S$

$\rho^{20}(C_{10}H_{22}) = 0,730 \text{ г/см}^3$ .

$M(C_{10}H_{22}) = 142,290 \text{ г/моль}$ .

$t_{\text{кип}} = 174 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Химическая формула декана:  $C_{10}H_{22}$ .

Плотность:  $0,73 \text{ г/см}^3$ .

Молярная масса:  $142,29 \text{ г/моль}$ .

Температура кипения:  $174.1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Химическая формула гидроксида натрия:  $NaOH$ .

Плотность:  $2,13 \text{ г/см}^3$ .

Молярная масса:  $39,99 \text{ г/моль}$ .

Температура кипения:  $1403 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.1 Описание выполнения операций при проведении эксперимента

Приготовим раствор декана с меркаптаном:

Приготовили исходную смесь декана с содержанием н-бутилмеркаптана - 0,15 % масс.. Массовое содержание н-бутилмеркаптана в декане сделаем такое же как в исходном сырье (изопентновой фракции) приходящее на установку ИП-4 (формулы 14,15).

$$V(C_{10}H_{22}) = 200 \text{ мл}$$

$$\rho^{20}(C_4H_{10}S) = 0,837 \text{ г/см}^3.$$

$$m(C_{10}H_{22}) = \rho^{20}(C_{10}H_{22}) \cdot V(C_{10}H_{22}) = 0,730 \cdot 200 = 146 \text{ г} - \text{теоретически.}$$

$$m(C_4H_{10}S) = \frac{0,150 \cdot 146}{100} = 0,219 \text{ г} - \text{теоретически.} \quad (14)$$

$$V(C_4H_{10}S) = \frac{m(C_4H_{10}S)}{\rho^{20}(C_4H_{10}S)} = \frac{0,219}{0,837} = 0,262 \text{ мл} \quad (15)$$

На аналитических весах взвесили, концентрацию меркаптана нашли по формуле 16 :

$$m_{\text{пуст цил}} = 29,51 \text{ г.}$$

$$m_{\text{декан 1}} = 103,60 - 29,51 = 73,99 \text{ г.}$$

$$m_{\text{декан 2}} = 194,25 - 29,51 = 74,74 \text{ г.}$$

$$m_{\text{декан}} = 73,99 + 74,74 = 148,72 \text{ г} - \text{практически.}$$

$$m_{\text{шприца+ост}} = 3,35 \text{ г.}$$

$$m_{\text{меркаптана}} = 3,53 - 3,35 = 0,18 \text{ г} - \text{практически.}$$

$$C_{\text{меркаптана}} = \frac{n_{\text{меркаптан}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,18}{90,19 \cdot 0,20} = 0,0099 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \quad (16)$$

Н-бутилмеркаптан имеет характерный неприятный запах после его добавления в декан, наличие или отсутствие меркаптана можно определить по запаху.

Выполнение эксперимента №1: смешение твердого гидроксида калия с раствором меркаптана в декане.

Массовое содержание щелочи взяли в избытке, опираясь на то, что в производственном процессе процентное содержание щелочи выдерживается до 1,0 % масс (формула 17).

Твердый NaOH 3%.

В реактор загрузили 60 мл декана и 1,314 г NaOH.

$$m(C_{10}H_{22}) = \rho^{20}(C_{10}H_{22}) \cdot V(C_{10}H_{22}) = 0,73 \cdot 60 = 43,80 \text{ г} \quad (17)$$

$$\frac{0,2}{0,06} = \frac{0,0099}{C_{\text{меркаптана}}}, C_{\text{меркаптана в 60 мл}} = 0,0030 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Собрали установку, представленную на рисунке 7 и состоящую из: плиты, магнитной мешалки, трехгорлой колбы, обратного холодильника, термометра, фильтра.



Рисунок 7 – Реактор очистки от сернистых соединений

Включили плиту и магнитную мешалку. Нагрели содержимое колбы до 40°C, поддерживали данную температуру 1 час, затем отобрали пробу в тару при помощи пипетки, далее повысили температуру до 50 °C и еще через час отобрали.

Выполнение эксперимента №2: смешение жидкого гидроксида калия с раствором меркаптана в декане.

На третьем этапе решили изменить физическое состояние щелочи и использовать 50% раствор гидроксида натрия с целью повышения эффективности взаимодействия щелочи с меркаптаном.

Жидкий NaOH 50%, рассчитывали массу по формуле 18:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{1,314 \cdot 100\%}{50\%} = 2,628 \text{ г раствора} \quad (18)$$

В реактор загрузили 60 мл декана и 2,628 г NaOH

$$C_{\text{меркаптана в 60 мл}} = 0,0030 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Собрали установку как в предыдущем опыте, включили плиту и магнитную мешалку. Нагрели содержимое колбы до 40 °C, поддерживали данную температуру 1 час, затем отобрали пробу во флакон при помощи пипетки.

На рисунке 8 представлена проба второго опыта.



Рисунок 8 – Проба второго опыта

Выполнение эксперимента №3: смешение 50 % жидкого гидроксида калия с раствором меркаптана в декане при температуре 50°C.

Жидкий NaOH 50%.

В реактор загрузили 50 мл декана и 2,628 г NaOH.

Концентрацию меркаптана в 50 мл определили по формуле (19):

$$\frac{0,2}{0,05} = \frac{0,0099}{C_{\text{меркаптана}}}, C_{\text{меркаптана в 50 мл}} = 0,0024 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \quad (19)$$

Собрали установку как в предыдущих опытах, включили плиту и магнитную мешалку. Нагрели содержимое колбы до 50°C, поддерживали данную температуру 1 час, затем отобрали пробу во флакон при помощи пипетки.

При отборе пробы было отмечено, что характерного запаха меркаптана в реакционной смеси не было.

На рисунке 9 представлены две пробы третьего опыта.



Рисунок 9 – 1 и 2 проба третьего опыта

Выполнение эксперимента №4 смешение жидкого гидроксида калия 25% с раствором меркаптана в декане.

В данном опыте повысили концентрацию н-бутилмеркаптана с 0,15% до 0,30% и уменьшили концентрацию щелочи с 50% до 25%, для определения и подбора оптимального содержания щелочи.

Приготовили новую исходную смесь.

$$V(C_{10}H_{22}) = 60 \text{ мл}$$

$$\rho^{20}(C_4H_{10}S) = 0,837 \text{ г/см}^3.$$

Массу находим по уравнению 20 и рассчитали по формуле 21 :

$$m(C_{10}H_{22}) = \rho^{20}(C_{10}H_{22}) \cdot V(C_{10}H_{22}) = 0,730 \cdot 60 = 43,8 \text{ г} - \text{теоретически} \quad (20)$$

$$m(C_4H_{10}S) = \frac{0,300 \cdot 43,8}{100} = 0,132 \text{ г} - \text{теоретически} \quad (21)$$

$$\frac{m(C_4H_{10}S)}{V(C_4H_{10}S) \rho^{20}(C_4H_{10}S)} = \frac{0,132}{0,837} = 0,157 \text{ мл}$$

На аналитических весах взвесили:

$$m_{\text{декан}} = 46,2 \text{ г} - \text{практически};$$

$$m_{\text{меркаптана}} = 0,14 \text{ г} - \text{практически}.$$

В конической колбе смешали 46,2 г декан и 0,14 г н-бутилмеркаптана.

В реактор залили 46,6 г исходной смеси и 5,08 г 25% раствора щелочи.

Собрали установку рисунок 7, включили плиту и магнитную мешалку. Нагревали содержимое колбы от 40°C до 50°C в течении 2-х часов и отобрали пробу, во флакон при помощи пипетки

При отборе пробы было отмечено, что запах меркаптана в реакционной смеси остался, при этом время реакции не было сокращено, температурный режим выдерживался такой же как и в предыдущие опыты.

## 2.2 Анализ полученных проб

Для анализа данных проб воспользовались методикой по фотометрическому измерению концентраций меркаптанов.

Определение основано на образовании окрашенных в сине-зеленый цвет соединений меркаптанов с N,N-диметил-п-фенилендиамином в присутствии железосинеродистого калия и хлорного железа в уксуснокислой среде.[29]

Реактивы, растворы и материалы: анализируемые растворы; N, N - диметил-п-фенилендиамин, 0,01 % водный раствор; железо хлорное, 8 % водный раствор; калий железосинеродистый, 0,5 % водный раствор; 50% уксусная кислота.

Приборы и посуда: колбы мерные вместимостью 25 и 100 мл, пипетка на 5 мл, цилиндр мерный на 50 мл, пробирки с притертыми пробками, спектрофотометр, кюветы на 10,100 мм, инсулиновый шприц.

«Спектрофотометр – прибор, необходимый для измерения спектральной зависимости степени поглощения, пропускания, оптической плотности и концентрации растворов, веществ посредством различных видов электромагнитного излучения: видимого, инфракрасного, ультрафиолетового» [35]

Содержание н-бутилмеркаптана определяли по градуировочному графику, для построения которого приготовили шкалу стандартов согласно таблице 7.

Таблица 7 – Шкала стандартов

Номер стандарта	Уксусная кислота, мл	Стандартный раствор н-бутилмеркаптана с деканом, мл
1	5	0
2	4,984	0,016
3	4,975	0,025
4	4,970	0,03
5	4,950	0,05

Приготовили 5 стандартных растворов, добавили к ним 0,1 мл раствора диметил - п - фенилендиамина; 0,1 мл раствора хлорного железа и 0,5 мл раствора железосинеродистого калия. Параллельно готовили холостые пробы. Измерили оптическую плотность в кюветах на 10,100 мл с длиной волны  $\lambda = 600$  нм.

Затем приготовили растворы из анализируемых проб с концентрациями 0,05 и 0,025 мл. Также приготовили растворы с чистым деканом, с концентрацией 0,01 мл; 0,025 мл; 0,05 мл. Параллельно готовили холостые пробы. Измерили

оптические плотности в кюветах на 10,100 мл с длиной волны  $\lambda = 600$  нм. Данные занесли в таблицу 8 [34], [36], [38], [39], [41], [43].

Таблица 8 – Результаты измерений при  $\lambda = 600$  нм

Номер измерения	Концентрация, мл	Оптическая плотность р-ра меркаптана	Оптическая плотность декана	1 NaOH тв.	2 50% NaOH 40°C	3 50% NaOH 50°C	4 25% NaOH
1	0	0,158	-	-	-	-	-
2	0,016	0,549	0,171	-	-	-	-
3	0,025	0,714	0,175	0,323	0,176	0,380	0,507
4	0,03	0,895	-	-	-	-	-
5	0,05	1,138	0,204	0,505	0,192	0,644	0,797

Произведем расчет конверсии через оптическую плотность меркаптана и полученных растворов при концентрации 0,025 мл (формулы 22,23,24,25):

$$K_1^{0,025} = \frac{(0,714-0,175)-(0,323-0,175)}{0,714-0,175} \cdot 100\% = 72,5\% \quad (22)$$

$$K_2^{0,025} = \frac{(0,714-0,175)-(0,176-0,175)}{0,714-0,175} \cdot 100\% = 99,8\% \quad (23)$$

$$K_3^{0,025} = \frac{(0,714 - 0,175) - (0,380 - 0,175)}{0,714 - 0,175} \cdot 100\% = 61,9\% \quad (24)$$

$$K_4^{0,025} = \frac{(0,714-0,175)-(0,507-0,175)}{0,714-0,175} \cdot 100\% = 38,4\% \quad (25)$$

Теперь при концентрации 0,05 мл, рассчитываем по формулам (26,27,28,29):

$$K_1^{0,05} = \frac{(1,138-0,204)-(0,505-0,204)}{1,138-0,204} \cdot 100\% = 67,8\% \quad (26)$$

$$K_2^{0,05} = \frac{(1,138-0,204)-0}{1,138-0,204} \cdot 100\% = 100\% \quad (27)$$

$$K_3^{0,05} = \frac{(1,138-0,204)-(0,644-0,204)}{1,138-0,204} \cdot 100\% = 52,9\% \quad (28)$$

$$K_4^{0,05} = \frac{(1,138-0,204)-(0,797-0,204)}{1,138-0,204} \cdot 100\% = 36,5\% \quad (29)$$

Промежуточный результат показывает, что больше всего меркаптана вступило в реакцию с гидроксидом натрия во 2-ом эксперименте.

Чтобы подтвердить результаты, данный эксперимент провели при длине волны  $\lambda = 900$  нм. Результаты внесли в таблицу 9.

Таблица 9 – Результаты измерений при  $\lambda = 900$  нм

Концентрация, мл	Оптическая плотность декана	2 - 50% NaOH 40°C	3 - 50% NaOH 50°C
0,01	0,097	-	-
0,025	0,186	0,192	0,347
0,05	0,241	0,242	0,721

Произведем расчет концентрации исходного меркаптана по формуле 30:

$$\frac{0,2}{0,000025} = \frac{0,0099}{C_{\text{меркаптана}}}, C_{\text{меркаптана в } 0,025 \text{ мл}} = 1,23 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л}}, n_0 = 3,075 \cdot 10^{-11} \text{ моль} \quad (30)$$

Найдем концентрацию через оптическую плотность по формуле 31:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{\text{ст}}}{A_{\text{ст}}} \quad (31)$$

где  $C_{\text{ст}}$  - концентрация стандартного образца;

$A_{\text{ст}}$  – оптическая плотность стандартного образца.

Концентрация стандартного образца меркаптана найдем по формуле 32:

$$\frac{0,2}{0,000025} = \frac{0,0099}{C_{\text{ст}}}, C_{\text{меркаптана в } 0,025 \text{ мл}} = 1,23 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л}} \quad (32)$$

Теперь рассчитаем концентрацию непрореагировавшего меркаптана по формулам 33,34,35,36:

$$1 - \text{тв. NaOH} \quad (33)$$

$$C_1 = \frac{(0,323-0,175) \cdot 1,23 \cdot 10^{-6}}{0,714-0,175} = 3,37 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{л}}, n = 8,44 \cdot 10^{-12} \text{ моль}$$

2 - 50% NaOH 40°

(34)

$$C_1 = \frac{(0,176-0,175) \cdot 1,23 \cdot 10^{-6}}{0,714-0,175} = 2,28 \cdot 10^{-9} \frac{\text{моль}}{\text{л}}, n = 5,7 \cdot 10^{-14} \text{ моль}$$

3 - 50% NaOH 50°

(35)

$$C_1 = \frac{(0,380-0,175) \cdot 1,23 \cdot 10^{-6}}{0,714-0,175} = 4,67 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{л}}, n = 1,16 \cdot 10^{-11} \text{ моль}$$

4 - 25% NaOH

(36)

$$C_1 = \frac{(0,507-0,175) \cdot 1,23 \cdot 10^{-6}}{0,714-0,175} = 7,57 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{л}}, n = 1,89 \cdot 10^{-11} \text{ моль}$$

Для подтверждения рассчитанной конверсии через оптическую плотность, произведем расчет степени превращения через концентрацию по формуле 37:

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \cdot 100\% \quad (37)$$

где  $n_{A0}$  – количество исходного реагента;

$n_A$  – количество прореагировавшего реагента.

Получилось:

$$X_1 = \frac{3,075 \cdot 10^{-11} - 8,44 \cdot 10^{-12}}{3,075 \cdot 10^{-11}} \cdot 100\% = 72,5 \%$$

$$X_2 = \frac{3,075 \cdot 10^{-11} - 5,71 \cdot 10^{-14}}{3,075 \cdot 10^{-11}} \cdot 100\% = 99,8 \%$$

$$X_3 = \frac{3,075 \cdot 10^{-11} - 1,169 \cdot 10^{-11}}{3,075 \cdot 10^{-11}} \cdot 100\% = 61,9 \%$$

$$X_4 = \frac{3,075 \cdot 10^{-11} - 1,89 \cdot 10^{-11}}{3,075 \cdot 10^{-11}} \cdot 100\% = 38,4 \%$$

Вывод: При проведении анализа исходной смеси меркаптана в декане и конечного продукта после взаимодействия с щелочью было определено, что гидроксид натрия прореагировал с н-бутилмеркаптаном во всех опытах, но самый эффективный способ удаления меркаптанов № 2 с 50 % щелочью при температуре 40 °С и конверсией 99,8%. Известно, что с увеличением молекулярной массы меркаптанов их растворимость в растворе щелочи понижается, т.е. степень

извлечения уменьшается, следовательно, конверсия с этилмеркаптаном, который присутствует в изопентане, будет выше» [19].

Экспериментально было доказано, что применение щелочи в качестве компонента для очистки сернистых соединений приводит к полному превращению меркаптанов в меркаптиды, что в промышленности положительно скажется на производительности реакторов гидрирования.

По результатам сравнения оптической плотности и расчета конверсии видим, что в опыте №3 конверсия снизилась это связано тем что «низшие меркаптаны хорошо растворимы в щелочах, но с увеличением молекулярной массы их растворимость уменьшается» [39].

### **3. Описание технологической схемы нового блока очистки изопентана-растворителя**

Новый узел предполагается расположить перед стадией очистки изопентана от цикlopентадиена. Изопентановая фракция со склада сырья поступает на установку в смеситель № А-1. 10% Водный раствор 10 % едкого натра, предварительно приготовленный принимается в емкость № 2. Далее щелочной раствор из емкости № 2 поступает на всас насоса № 2/1,2 и отправляется в смеситель № А-1. Смеситель представляет собой участок трубопровода большего диаметра с перегородками внутри. В смесителе А-1 меркаптаны при взаимодействии с щелочью превращаются в меркаптиды натрия, и далее данная смесь отправляется в сепаратор Е-1 для отделения водного слоя и углеводородного. Из сепаратора Е-1 верхом отправляется очищенный изопентан от сернистых соединений на стадию очистки от цикlopентадиена, низом на всас насоса №1/1,2 отправляется щелочной раствор в смеситель А-1.

Раствор щелочи циркулирует по схеме: Н-1/1,2→ Смеситель А-1→ Сепаратор Е-1→ Н-1/1,2.

Имеется возможность частичного вывода щелочного раствора из контура в ХЗК при получении неудовлетворительного анализа на содержание сернистых соединений в составе. После вывода раствора в ХЗК – имеется

Технологическая схема узла очистки представлена на рисунке 10.

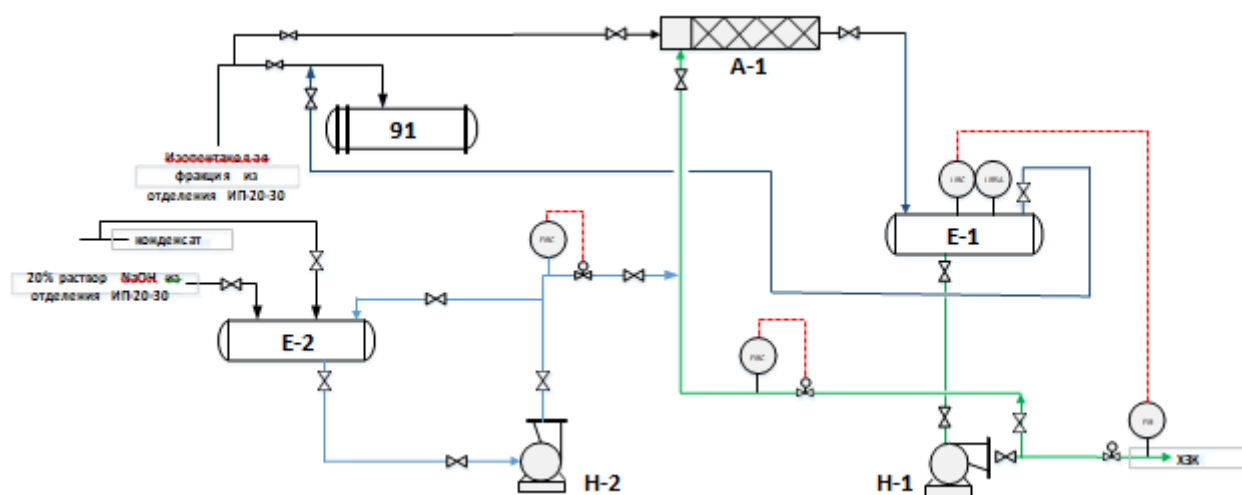


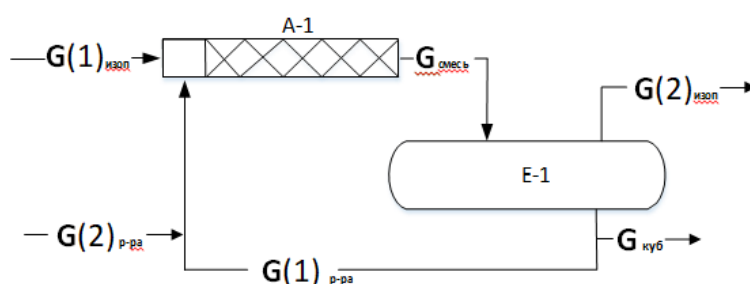
Рисунок 10 – Технологическая схема очистки изопентана от сернистых соединений

В разделе 3.2 приведен расчет материального баланса.

### 3.1 Расчет материального баланса

Для реализации установки стадии щелочной очистки изопентановой фракции от сернистых соединений был проведен расчет материального баланса [27].

Схема материального баланса узла очистки изопентановой фракции от сернистых соединений представлена на рисунке 11.



$G(1)_{\text{изоп}}$  – изопентановая фракция с ИП-20-30, подаваемая на узел нейтрализации сернистых соединений,  $G(1)_{\text{п-ра}}$  – щелочной раствор, подаваемый в смеситель для нейтрализации сернистых соединений,  $G(2)_{\text{п-ра}}$  – щелочной раствор для подпитки системы,  $G_{\text{смесь}}$  – реакционная масса после смешения в смесителе,  $G(2)_{\text{изоп}}$  – изопентановая фракция после нейтрализации щелочным раствором,  $G_{\text{куб}}$  – вывод отработанного щелочного раствора в ХЗК.

Рисунок 11 – Схема материальных потоков

Производительность установки ИП-4 равна 3 500 т/год.

Количество рабочих дней 345 (8 280 часов) за вычетом проведения капитального ремонта.

Потери на технологической установке составляют 5 % [18].

Среднечасовая производительность по изопентану растворителю в пересчёте на 100% рассчитывается по формуле 38:

$$G_{\text{ср. ч}} = \frac{3500 \cdot 1000}{8280} = 422,7 \text{ кг} \quad (38)$$

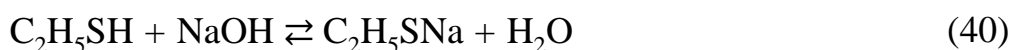
Количество изопентана, получаемое с учетом потерь (формула 39)

$$G_{\text{изоп}} = G_{\text{ср.ч}} \cdot 1,05 \text{ кг/ч} \quad (39)$$

Получилось:

$$422,7 \cdot 1,05 = 443,84 \text{ кг/ч}$$

При взаимодействии меркаптанов с щелочью образуется меркаптид и вода по реакции 40:



Содержание сернистых соединений варьируется, поэтому возьмем значения из анализов лаборатории: меркаптана - 0,014% и диметилсульфида – 0,0022% из таблицы 3.

Рассчитаем количество меркаптанов в изопентановой фракции по формуле 41:

$$m_{\text{меркт}} = \frac{443,83 \cdot 0,014}{100} = 0,061 \text{ кг} \quad (41)$$

Количество диметилсульфида в изопентане, рассчитываем по формуле 42:

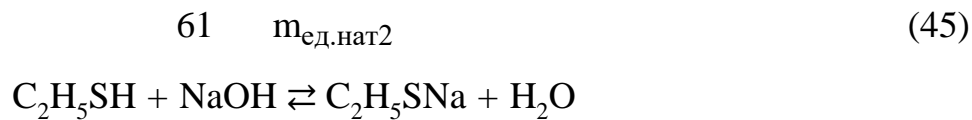
$$m_{\text{димет}} = \frac{443,83 \cdot 0,0022}{100} = 0,009 \text{ кг} \quad (42)$$

Количество изопентана без сернистых соединений равняется (уравнение 43), (формула 44):

$$m_{\text{изоп}} = G_{\text{изоп}} - m_{\text{меркт}} - m_{\text{димет}} \quad (43)$$

$$m_{\text{изоп}} = 443,84 - 0,061 - 0,009 = 443,76 \text{ кг/ч} \quad (44)$$

Найдем необходимую массу едкого натра в реакции 45:



$$\begin{array}{c} 62 \quad 40 \\ m_{\text{ед.нат2}} = \frac{61 \cdot 40}{62} = 39,35 = 0,039 \text{ кг.} \end{array}$$

Найдем количество вещества, участвующих в реакции по формуле (46):

$$n = \frac{m}{M} \quad (46)$$

где  $m$  – масса вещества;

$M$ -молярная масса.

Получилось:

$$\begin{aligned} n_{\text{меркт}} &= \frac{61}{62} = 0,98 \text{ моль;} \\ n_{\text{ед. нат}} &= \frac{39,35}{40} = 0,98 \text{ моль.} \end{aligned}$$

Теоретическое количество молей меркаптидов, которое образуется в реакции нейтрализации (47):

$$m_{\text{меркпд1}} = 0,98 \cdot M_{\text{меркпд}} = 0,98 \cdot 84 = 82,32 \text{ гр} = 0,082 \text{ кг} \quad (47)$$

Расчет количества воды, образующейся в реакции 48:

$$\begin{array}{cccc}
 61 & 39,35 & 82,32 & m_{\text{вод}2} \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{NaOH} \quad (48) \\
 62 & 40 & 84 & 18 \\
 m_{\text{вод}2} = \frac{82,32 \cdot 18}{84} = 17,64 = 0,0176 \text{ кг.}
 \end{array}$$

Рассчитаем количество едкого натра, подаваемого в смеситель по уравнению 49. Будем считать объем Е-1  $10 \text{ м}^3$ . Уровень раздела фаз выдерживается 45%. Плотность 50% раствора NaOH –  $1\,525 \text{ кг/м}^3$ .

$$\begin{array}{l}
 10 \text{ м}^3 - 100\% \\
 V_{\text{ед.натр}} - 45\% \\
 V_{\text{ед.натр}} = \frac{10 \cdot 45}{100} = 4,5 \text{ м}^3
 \end{array} \quad (49)$$

Рассчитаем количество раствора в емкости Е-1 по формуле 50:

$$V_{\text{ед. натр}} = 1\,525 \cdot 4,5 = 6862,5 \text{ кг} \quad (50)$$

Рассчитаем теоретическое количество растворенного меркаптида в щелочном растворе в Е-1 по уравнению 51:

$$\begin{array}{l}
 V_{\text{ед.натр}} - 100\% \\
 m_{\text{мркпд}} - V_{\text{мркпд}}\% \\
 6862,5 - 100\% \\
 0,082 - V_{\text{мркпд}} \%
 \end{array} \quad (51)$$

Получилось:

$$V(\tau)_{\text{мркпд}} = \frac{0,082 \cdot 100}{6862,5} = 0,001 \text{ \%}.$$

По результатам эксперимента оптимальное содержание щелочи – 6% мас,

тогда (формула 52):

$$G_{p-ра} = G_{изоп} \cdot 0,06 \quad (52)$$

где  $G_{p-ра}$  – количество 50% щелочного раствора, подаваемого в смеситель.

Получилось:

$$G_{p-ра} = 443,84 \cdot 0,06 = 26,6 \text{ кг/ч.}$$

Рассчитаем количество 50% раствора щелочи по уравнению 53:

$$\begin{aligned} G_{изоп} &= 100\% \\ m_{ед.натр1} &= 10\% \\ 26,6 &= 100\% \\ m_{ед.натр1} &= 10\% \end{aligned} \quad (53)$$

Получилось:

$$m_{ед. натр1} = \frac{26,6 \cdot 50}{100} = 13,3 \text{ кг}$$

Следовательно, количество меркаптидов в растворе щелочи равняется уравнение реакции 54:

$$\begin{aligned} G_{p-ра} &= 100\% \\ m_{мерк2} &= V(\tau)_{меркап} \% \\ 26,6 &= 100\% \\ m_{меркпд2} &= 0,001\% \end{aligned} \quad (54)$$

Получилось:

$$m_{\text{меркпд2}} = \frac{26,6 \cdot 0,001}{100} = 0,00027 \text{ кг}$$

Количество воды в щелочном растворе будет следующим (уравнение 55):

$$m_{\text{воды1}} = G_{\text{р-ра}} - m_{\text{ед.натр1}} - m_{\text{меркп2}} \quad (55)$$

Получилось:

$$m_{\text{воды1}} = 26,6 - 13,3 - 0,00027 = 13,29 \text{ кг}$$

Теперь рассчитаем количество щелочи после реакции нейтрализации (уравнение 56):

$$m_{\text{ед.натр3}} = m_{\text{ед.натр1}} - m_{\text{ед.натр2}} \quad (56)$$

Получилось:

$$m_{\text{ед.натр3}} = 13,3 - 0,039 = 13,261 \text{ кг/ч}$$

Тогда количество реакционной массы на выходе из смесителя А-1 равняется (уравнение 57):

$$G_{\text{р-ра}} = m_{\text{изоп}} + m_{\text{димит}} + m_{\text{меркп1}} + m_{\text{воды2}} + m_{\text{ед.натр3}} + m_{\text{воды1}} + m_{\text{меркп2}} \quad (57)$$

Получилось:

$$\begin{aligned} G_{\text{р-ра}} &= 443,84 + 0,009 + 0,082 + 0,0176 + 13,261 + 13,29 + 0,00027 = \\ &= 470,5 \text{ кг/ч} \end{aligned}$$

Теперь произведем расчет меркаптидов с учетом циркуляции щелочного раствора с емкости-1 в смеситель-1 (уравнение 58):

$$m_{\text{меркап3}} = m_{\text{меркап1}} + m_{\text{меркап2}} \quad (58)$$

Получилось:

$$m_{\text{меркап3}} = 0,082 + 0,00027 = 0,0823 \text{ кг}$$

По результатам экспериментальной части меркаптанов в конечной смеси обнаружено не было, с учетом погрешности будем считать, что щелочной отмывкой достигается извлечение меркаптанов 99%. Количество извлеченного меркаптана определяется по уравнению 59:

$$m_{\text{меркап3}} - 100\% \quad (59)$$

$$m_{\text{меркпд4}} - 99\%$$

$$0,0823 - 100\%$$

$$m_{\text{меркпд4}} - 99\%$$

Получилось:

$$m_{\text{меркпд4}} = \frac{0,0823 \cdot 99}{100} = 0,0815 \text{ кг}$$

Количество неизвлеченного меркаптана рассчитывается (уравнение 60):

$$m_{\text{меркт2}} = m_{\text{меркап3}} - m_{\text{меркап4}} \quad (60)$$

Получилось:

$$m_{\text{меркт2}} = 0,0823 - 0,0815 = 0,0008 \text{ кг}$$

При увеличении меркаптидов в циркулирующем щелочном растворе,

планируется вывод отработанного щелочного раствора из системы и для баланса необходима подпитка свежим раствором из Е-2.

Произведем расчёт по уравнению 61:

$$\begin{aligned} V_{\text{ед.натр}} - 100\% \\ m_{\text{меркапт4}} - V_{\text{меркапт2}} \\ 6862,5 - 100\% \\ 0,0815 - V_{\text{меркапт2}} \% \end{aligned} \quad (61)$$

Получилось:

$$V_{\text{меркапт2}} = \frac{0,0815 \cdot 100}{6862,5} = 0,00012 \%$$

Рассчитаем теоретическое количество меркаптидов в системе без вывода отработанного количества щелочи по уравнению 62:

$$\begin{aligned} 443,84 - 100\% \\ m(\text{т})_{\text{меркап}} - 0,0019\% \end{aligned} \quad (62)$$

Получилось:

$$m(\text{т})_{\text{меркап}} = \frac{443,83 \cdot 0,0019}{100} = 0,0084 \text{ кг.}$$

Сведем полученные значения в ходе расчетов в таблицу 10 материального баланса установки очистки изопентановой фракции от сероуглеродных соединений.

Таблица 10 – Материальный баланс

Приход			Расход		
Компонент	кг/ч	% мас	Компонент	кг/ч	% мас
Изопентан $m_{\text{изоп}}$	443,84	50,02	Изопентан $m_{\text{изоп}}$	443,84	50,02

Меркаптаны $m_{\text{меркт}}$	0,061	0,0069	Меркаптаны $m_{\text{меркт}2}$	0,0008	0,001
Димитилсульфид $m_{\text{димит}}$	0,009	0,001	Димитилсульфид $m_{\text{димит}}$	0,009	0,001
Вода $m_{\text{воды}1}$	13,29	44,97	Вода $m_{\text{воды}2}$	0,0176	0,003
			Вода $m_{\text{воды}1}$	13,29	44,97
Щелочь $m_{\text{ед.натр}1}$	13,3	5	Щелочь $m_{\text{ед.натр}3}$	13,261	4,99
Меркаптиды $m_{\text{меркпд}2}$	0,00027	0,0004	Меркаптиды $m_{\text{меркпд}4}$	0,0815	0,009
Итого	470,5	100	Итого	470,5	100

Расчет теплового баланса в пункте 3.3.

### 3.2 Расчет теплового баланса

«Энергетический баланс основан на законе сохранения энергии, согласно которому энергия в природе не возникает из ничего и не исчезает, она может только переходить из одной формы в другую. Тепловой баланс составляется в соответствии с материальным балансом с учетом тепловых эффектов химических реакций и физических превращений.»[28]

Количество теплоты рассчитываем по формуле 63:

$$Q = c \cdot m \cdot T, \quad (63)$$

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

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

$T$  – температура вещества, °С.

Найдем количество теплоты, которое поступает с изопентановой фракцией (уравнение 64):

$$Q_1 = C_{\text{фр}C5H12} \cdot m_{\text{фр}C5H12} \cdot T_{\text{фр}C5H12} \quad (64)$$

Получилось:

$$Q_1 = 2,345 \cdot 443,84 \cdot 40 = 632,19 \text{ кДж/ч}$$

Найдем количество теплоты, которое поступающее с раствором щелочи (уравнение 65):

$$Q_2 = C_{\text{р-р}NaOH} \cdot m_{\text{р-р}NaOH} \cdot T_{\text{р-р}NaOH} \quad (65)$$

Получилось:

$$Q_2 = 3,86 \cdot 26,6 \cdot 40 = 4107,04 \text{ кДж/ч}$$

Теплоемкость смеси вычисляют по закону аддитивности (уравнение 66):

$$C_{\text{см}} = \frac{C_{\text{фр}C5H12} \cdot m_{\text{фр}C5H12} + C_{\text{рр}NaOH} \cdot m_{\text{р-р}NaOH}}{G_{\text{из}} + G_{\text{р-р}}} \quad (66)$$

Получилось:

$$C_{\text{см}} = \frac{2,235 \cdot 443,84 + 3,86 \cdot 26,6}{443,84 + 26,6} = 2,43 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C}$$

Температуру смеси рассчитаем (уравнение 67):

$$C_{\text{см}} = \frac{T_{\text{фр}C5H12} \cdot m_{\text{фр}C5H12} + T_{\text{рр}NaOH} \cdot m_{\text{р-р}NaOH}}{G_{\text{из}} + G_{\text{р-р}}} \quad (67)$$

Получилось:

$$C_{\text{см}} = \frac{40 \cdot 443,84 + 40 \cdot 26,6}{470 + 44} = 40^{\circ}\text{C}$$

Теперь найдем количество теплоты образующейся смеси по формуле 68:

$$Q_{\text{см}} = 2,43 \cdot 470,44 \cdot 40 = 45726,7 \text{ кДж/ч} \quad (68)$$

Сведем полученные данные в таблицу 11 теплового баланса.

Количество тепла является количественной мерой изменения внутренней энергии тела в процессе теплообмена.

Таблица 11 – Тепловой баланс узла очистки изопентана от сернистых соединений

Приход						Расход				
Наименование	Температура, °С	%	Уд. теплота, кДж/кг°С	Поток, кг/ч	Количество теплоты, кДж	Температура,°С	%	Уд.теплота, кДж/кг°С	Поток, кг/ч	Количество теплоты,кДж
Изопентановая фракция	40	37,8	2,345	443,84	41 632,19	-	-	-	-	-
Щелочной раствор	40	62,2	3,86	443,38	4107,04	-	-	-	-	-
Реакционная масса	-	-	-	-	-	40	99,8	2,43	887,22	45726,7
Потери	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	12,53
Итого	-	100	-	-	45739,23	-	100	-	-	45739,23

Вывод: в ходе расчета теплового и материальных балансов было посчитано необходимое количество исходных реагентов и количество теплоты на образование меркаптидов.

### 3.3 Расчет экономического эффект

Расчет экономического эффекта от реализации мероприятия по установке блока очистки изопентановой фракции от сернистых соединений щелочным раствором.

Количество часов работы газодувки в 2022 году: 4500 ч.

Мощность эл. двигателя: 45 кВт·ч.

Цена 1 кВт·ч: 3,81 руб.

Фактическое потребление электроэнергии за 2022 год от работы газодувки при проведении регенерации катализатора (уравнение 69):

$$W = N \cdot \tau \quad (69)$$

Получилось:

$$W = 45 \text{ кВтч} \cdot 4500 \text{ ч} = 202\,500 \text{ кВт} \cdot \text{ч}.$$

Фактические затраты за 2022 год от работы газодувки (уравнение 70):

$$\Phi_3 = W \cdot \text{Ц} \quad (70)$$

Получилось:

$$\Phi_3 = 202\,500 \text{ кВтч} \cdot 3,81 \text{ руб.} = 771\,525 \text{ руб.}$$

По аналогии произведем расчет потребления электроэнергии за 2022 год электроподогревателя при проведении регенерации катализатора.

В связи с тем, что сернистые соединения накапливаются в кубе К-145, периодически производится вывод куба изопентан - бутанольной фракции для увеличения пробега реакторов гидрирования. Вместе с кубом происходит

вывод и реагентов (щелочи, бутанола, циклогексанона) из контура, поэтому затраты на реагенты тоже увеличиваются [9].

Произведем расчет затрат на основные реагенты и занесем в таблицу 12.

Количество произведенного изопентана за 2022 год: 3500 т.

Цена бутанола: 60 рублей за 1 кг.

Щелочи: 100 рублей за 1 кг.

Циклогексанона: 120 рублей за 1 кг.

Количество израсходованного бутанола (уравнение 71):

$$G_{\text{бут}} = F_{\text{бут}} \cdot G_{\text{изоп}} \quad (71)$$

Получилось:

$$G_{\text{бут}} = 0,56 \frac{\text{кг}}{\text{тн}} \cdot 3500 \text{ тн} = 1960 \text{ кг.}$$

Рассчитаем фактические затраты на бутанол за год (уравнение 72):

$$\Phi 3 = G_{\text{бут}} \cdot Ц_{\text{бут}} \quad (72)$$

Получилось:

$$\Phi 3 = 1960 \text{ кг} \cdot 60 \text{ руб.} = 117\,600 \text{ руб.}$$

Аналогично произведем расчет для щелочи и циклогексанона.

Количество израсходованного циклогексанона (уравнение 73):

$$G_{\text{цикл}} = F_{\text{цикл}} \cdot G_{\text{изоп}} \quad (73)$$

Получилось:

$$G_{\text{цикл}} = 0,75 \frac{\text{кг}}{\text{тн}} \cdot 3500 \text{ тн} = 2\,625 \text{ кг.}$$

Фактические затраты на циклогексанон за год (уравнение 74):

$$\Phi З = G_{\text{цикл}} \cdot Ц_{\text{цикл}} \quad (74)$$

Получилось:

$$\Phi З = 2625 \text{ кг} \cdot 120 \text{ руб.} = 315\,000 \text{ руб.}$$

Количество израсходованной щелочи (уравнение 75):

$$G_{\text{щел}} = F_{\text{щел}} \cdot G_{\text{изоп}} \quad (75)$$

Получилось

$$G_{\text{щел}} = 0,11 \frac{\text{кг}}{\text{тн}} \cdot 3500 \text{ тн} = 385 \text{ кг.}$$

Фактические затраты на щелочь за год (уравнение 76):

$$\Phi З = G_{\text{щел}} \cdot Ц_{\text{щел}} \quad (76)$$

Получилось:

$$\Phi З = 385 \text{ кг} \cdot 100 \text{ руб.} = 38\,000 \text{ руб.}$$

Затраты на покупку и замену катализатора составляют: 13,8 млн. руб.

Таблица 12 - Текущие затраты на сырье и энергоресурсы

Сырье/Энергоресурсы	Ед.изм	Кол-во	Цена, руб	Кол-во в год	Сумма в год
Газодувка	кВт·ч	45,00	3,81	202 500,00	771 525
Электроподогреватель	кВт·ч	180,0	3,81	810 000,00	3 086 100
Водород	м3/Ч	20,00	12,33	90 000,00	1 109 931
Щелочь	кг/тн	0,11	100,00	385,00	38 500
Бутанол	кг/тн	0,56	60,00	1 960,00	117 600
ЦГН	кг/тн	0,75	120,00	2 625,00	315 000
Затраты на замену катализатора	кг/тн	-	-	-	13 801 777
Итого	-	-	-	1 107 470	19 240 434

Предполагается, что при реализации данного проекта установка очистки изопентана-растворителя вернется к затратам, которые были при использовании чистого сырья до 2020 года.

Выработка изопентана в 2019 году: 4000 т изопентана.

Регенерация катализатора будет проводится 1 раз в год с продолжительностью 8 суток, следовательно, фактические затраты от работы газодувки (уравнение 77):

$$\Phi_3 = n \cdot \tau \cdot C_{\text{газ}} \quad (77)$$

Получилось:

$$\Phi_3 = 45 \cdot 8 \cdot 24 \cdot 3,81 = 32\,918 \text{ руб.}$$

Аналогично произведем расчет для электроподогревателя и занесем в таблицу 13.

Таблица 13 - Затраты на сырье и энергоресурсы после оптимизации узла очистки изопентана

Сырье/Энергоресурсы	Ед.изм	Кол-во	Цена, руб	Кол-во в год	Сумма в год
Газодувка	кВт·ч	45	3,81	8 640,00	32 918,40
ЭП	кВт·ч	180	3,81	34 560,00	131 673,60
Водород	м3/Ч	20	12,33	3 840,00	47 357,07
Щелочь	кг/тн	0,03	100	120,00	12 000,00
Бутанол	кг/тн	0,08	60	320,00	19 200,00
ЦГН	кг/тн	0,04	120	160,00	19 200,00
Затраты на замену катализатора	кг/тн	0	-	0,00	4 161 843,83
Итого	-	-	-	47 640,00	4 424 192,90

Удельные нормы до 2020 года на реагенты были ниже, следовательно, будем считать, что данные нормы будут актуальны [10].

Тогда затраты на бутанол за год составят:

$$G_{\text{бут}} = 0,08 \text{ кг/тн} \cdot 4000 = 320 \text{ кг.}$$

Расчетные затраты на бутанол за год (уравнение 78):

$$PЗ = G_{\text{бут}} \cdot Ц_{\text{бут}} \quad (78)$$

Получилось:

$$PЗ = 320 \text{ кг} \cdot 60 \text{ руб.} = 19\,200 \text{ руб.}$$

Аналогично произведем расчет для щелочи и циклогексанона и занесем в таблицу 13 [13].

Экономический эффект от реализации данного мероприятия (уравнение 79):

$$ЭЭ = \Sigma TЗ - \Sigma PЗ \quad (79)$$

Получилось:

$$\text{ЭЭ} = 19\,240\,424 - 4\,424\,192 = 14\,816\,232 \text{ руб в год.}$$

Произведем расчет капитальных затрат на установку дополнительного блока очистки и занесем полученные данные в таблицу 14.

Таблица 14 - Капитальные затраты на оптимизацию очистки изопентана от сернистых соединений

Статья затрат	Стоимость, руб.	Источник данных
ПИР	2 400 000	Смета на ПИР
КИП (расходомеры, уровнемеры, клапана)	4 500 000	Экспертно. Более точно оценить можно после выполнения ПИР
Насосы	4 365 000	Интернет-источники
Трубы	300 000	Экспертно. Средняя цена трубы 500 руб/м
Материалы (отводы, фланцы)	500 000	Экспертно. Более точно оценить можно после выполнения ПИР
СМР	4 500 500	Экспертно (50% от стоимости оборудования и материалов). Более точно оценить можно после выполнения ПИР
Непредвиденные 30%	2 300 800	-
Итого:	20 934 500	-

По результатам расчетов можно сделать вывод, что модернизация узла очистки изопентана целесообразна и имеет экономический эффект 14 816 232 руб в год.

## Заключение

В представленной работе рассмотрена актуальная проблема сокращения пробега катализатора «Никель на Кизельгуре» в реакторах на стадии гидрирования изопентана-растворителя от ацетиленовых соединений из-за увеличенного содержания сернистых соединений в приходящей изопентановой фракции.

Был изучен состав сернистых соединений в изопентановой фракции. Проведен литературный и патентный поиск по теме исследования. Изучены и определены наиболее эффективные методы очистки углеводородов от сероорганических соединений.

Проведен эксперимент по очистке углеводородной фракции в лабораторных условиях с использованием щелочного способа очистки, в результате которого были подобраны температуры и массовое содержание щелочи при котором степень превращения меркаптан является 99,8 %. Для определения меркаптанов в конечном продукте применялась методика определения меркаптанов в атмосферном воздухе для определения жидких углеводородов.

Была предложена оптимизация действующей технологической схемы очистки изопентана-растворителя с установкой дополнительного смесителя для смешивания фракции и сепаратора для разделения водного слоя и углеводородного. Произведен расчет материального, теплового баланса, а также рассчитан экономический эффект от предлагаемой оптимизации. Модернизация промышленной технологии очистки изопентана от сернистых соединений позволит снизить удельные нормы на используемое сырье, такое как бутанол, циклогексанон – это будет связано с прекращением вывода куба К-145 из системы. Также увеличится межрегенерационный пробег реакторов гидрирования с 150-200 т до 800-1100 т. Эффект от данной модернизации составит 14,8 млн рублей в год.

## Список используемой литературы

1. Агибалова Н. Н. Технология и установки переработки нефти и газа: учебное пособие. 2020. – 224 с.
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. Амосов А. А., Дубинский Ю. А., Копченова Н. В. Вычислительные методы: учебное пособие. 2022. – 341 с.
4. Анализаторы серы в нефти и нефтепродуктах СПЕКТРОСКАН S и СПЕКТРОСКАН SL [Электронный ресурс]. - URL: [http://granat-e.ru/spektroskan\\_sl.html](http://granat-e.ru/spektroskan_sl.html) (дата обращения: 15.11.2022).
5. 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.
6. Афанасьев А.И. Технология переработки сернистого природного газа/ Афанасьев А.И. – Москва: Недра, 1993.
7. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. Физическая химия. Учебное пособие/ Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. – Санкт-Петербург: Издательство Лань, 2022.
8. Ахмадова Х. Х., Хадисова Ж. Т., Идрисова Э. У., Мусаева М. А. Магомадова М. Х., Белоусова О. Ю., Япаев Р. Ш. Классификация и конструкция реакторов, применяемых в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности: учебно-методическое пособие. – Грозный: ГНТУ, 2021. – 35 с.
9. Бадаев Ф.З. Химическая кинетика: учебник и практикум для вузов/ Бадаев Ф.З. – 2-е издание. - Москва: Издательство Юрайт, 2021. – с 56.

10. 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.
11. Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В. Химия нефти и газа. – Л.: Химия, 1989. – 424 с.
12. Большаков Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. – Н-ск: Наука, 1986. – 247 с.
13. Большая энциклопедия нефти и газа. «Гидрирование ацетиленовых соединений» [Электронный ресурс]. – Режим доступа – URL: <https://www.ngpedia.ru/id641617p1.html> (дата посещения 10.12.22).
14. Варгафник Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – Москва. 1972.
15. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник/ Волков А.И. Жаржский И.М.- Москва: Советская школа, 2005.
16. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. – Н-ск: Наука, 1983. – 238 с.
17. Костромин Р. Н. Химический состав нефти: учебное пособие. – Казань: КНИТУ, 2018.
18. Ксензенко В.И., Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учебник для химико-технологических специальностей. – М.: Химия, 2009. – 328 с.
19. Ляпина Н.К. Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов. – М.: Наука, 1984. – 120 с.
20. Материалы Иркутского государственного технического университета. Сернистые соединения [Электронный ресурс]. - URL: [http://www.rusnauka.com/16\\_NPRT\\_2013/Chimia/6\\_139459.doc.htm](http://www.rusnauka.com/16_NPRT_2013/Chimia/6_139459.doc.htm) (дата обращения: 15.11.2022).
21. Материалы сайта Э-Хим. Нефть. Серосодержащие соединения нефти [Электронный ресурс]. – URL: <http://e->

him.ru/?page=dynamic&section=31&article=454 (дата обращения: 15.11.2022).

22. Мерокс [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.hmong.press/wiki/Meroh> (дата обращения: 01.02.2023)

23. НектонСиа. «Очистка Щелочью» [Электронный ресурс]. – URL: [https://necton-sea.ru/articles/ochistka\\_shchelochyu/](https://necton-sea.ru/articles/ochistka_shchelochyu/) (дата обращения: 15.11.2022).

24. Новиков Е.А. Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов ООО «СокТрейд Ко» // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2008. - № 1, 3, 4, 5.

25. «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).

26. Орочко Д. И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. – М.: Химия, 1971. – 352 с.

27. 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.

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

29. Потехин В. М., Потехин В. В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. – Санкт-Петербург.: 2022. – 446 с.

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

31. Разинов А.И. Процессы и аппараты химической технологии.

– Санкт-Петербург: Издательство Лань, 2022.

32. Сайкс П. Механизмы реакции в органической химии. – М.: Химия, 1991. – 448 с.

33. Свиридов В.В. Физическая химия: учебное пособие для вузов. – Санкт-Петербург: Издательство Лань, 2022.

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

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

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

37. Сокольский Д.В. Введение в теорию гетерогенного катализа. – М.: Высшая школа, 1981. – 215 с.

38. Стефогло Е.Ф. Газожидкостные реакторы с суспендированным катализатором. – Новосибирск: Наука, 1990. - 232 с.

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

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

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

42. Big Chemical Encyclopedia. [Электронный ресурс]. – URL: <https://chempedia.info/page/164105068028165016062155100084/> (дата обращения: 08.09.22).

43. Chemical Engineering Journal [Электронный ресурс]. - URL: ScienceDirect.com by Elsevier (дата обращения: 15.05.2022).

44. Hirschfeld S., Wunsch O. Bubble-free Polymer Devolatilization in a Simplified Extruder Model [Text] // AIP Conference Proceedings. –

2019. -Volume 2055.

45. Mercaptans. Oilfield information. The Effects of Mercaptans on Various Metals [Электронный ресурс]. - URL: arab-oil-naturalgas.com (дата обращения: 20.09.2022).

46. Mercaptans. Science Direct [Электронный ресурс]. – Режим доступа: Mercaptans - an overview | ScienceDirect Topics (дата обращения: 13.04.2023).

47. Mercaptans: The Chemical Behind Natural Gas Additives [Электронный ресурс]. - Режим доступа: Mercaptan: The Chemical Behind Natural Gas Additives | GDS Corp (дата обращения: 13.04.2023).

48. 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.