

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

На правах рукописи

МАДАМИНОВ НИКОЛАЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИЯ СЖИЖЕННЫХ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ЩЕЛОЧНОЙ
ХЕМОСОРБЦИЕЙ**

Специальность 02.06.13

Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор А.В. Клинов

Казань, Россия
21 февраля 2024 г.

Оглавление

Стр.

Введение	6
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1 Удаление меркаптанов	10
1.1.1 Аппаратурное оформление процесса демеркаптанизации. .	15
1.1.2 Влияние контактных устройств на гидродинамику и массообмен процесса.	18
1.1.3 Диффузионные процессы химической технологии.	19
Глава 2. Вторая глава	22
Глава 3. Третья глава	23
Глава 4. Четвертая глава	24
Заключение	25
Список сокращений	26
Список рисунков	27
Список таблиц	28
Список литературы	29
Благодарности	31
Приложение А. Что-то очень важное	32
Приложение Б. Основные публикации автора по теме диссертации	33

Введение

Актуальность темы. Сырая природный газ, добытый из нефтяных скважин, должен быть подвергнут обработке и переработке на газовом заводе, чтобы соответствовать стандартам качества, установленным газопроводными компаниями. Однако, когда питающий газ содержит значительное количество газовых конденсатов (NGL), возникают экономические стимулы для их извлечения, которые обычно могут приносить большую стоимость, чем природный газ с тем же теплотворным эффектом. На рисунке 1 приведена блок-схема газоперерабатывающего завода, предназначенного для производства NGL. Извлеченный поток NGL обычно направляется на фракционирование для дальнейшей переработки в отдельные продукты. Компонент этана может быть продан в качестве сырья для нефтехимических заводов. Пропановые и бутановые жидкости оцениваются как жидкое топливо. Сжиженный газ (LPG), состоящий из пропана и бутана, широко используется как альтернативное топливо для домашних нужд, а также как сырье для химической промышленности. Природный бензин (конденсат C5+) может быть экспортирован в нефтеперерабатывающие заводы в качестве компонента для смешивания с моторным бензином. Гидроуглеводные жидкие продукты из установки фракционирования NGL иногда не соответствуют спецификациям заказчика (см. Таблицу 1). Фактически, если в питательном газе присутствуют кислотные и содержащие серу соединения и они не были удалены до извлечения NGL, они окажутся в продуктах NGL (см. Таблицу 2). Эти жидкие продукты могут потребовать дополнительной обработки для удаления этих загрязнителей. Однако, если эти загрязнители в значительной степени удаляются на этапе подготовки сырья, дальнейшая обработка может быть сокращена или исключена. Существуют две основные причины удаления кислотных газов и соединений серы из углеводородных жидкостей: (1) защита окружающей среды путем уменьшения или исключения количества токсичного сероводорода (H_2S) и/или диоксида серы (SO_2), высвобождающегося или образующегося во время сгорания, и (2)

защита оборудования процесса, контактирующего с кислыми потоками углеводородных жидкостей. Фактически, эти загрязнители могут вызывать коррозию оборудования, если жидкость недостаточно обезвожена. Сероводород достаточно коррозионно активен при концентрациях более 0,55 ppmw, что может привести к провалу испытания на медную полосу для LPG, в то время как 2 ppmw элементарной серы могут вызвать провал испытания на медную полосу (Pyburn et al., 1978). Если присутствуют как сероводород, так и элементарная сера, пороговые значения для провала испытания на медную полосу значительно снижаются (там же). Меркаптаны (RSH) нежелательны в углеводородных жидких продуктах прежде всего из-за запаха. До 100 ppm меркаптанов не приведут к провалу испытания на медную полосу и даже могут обеспечить некоторое торможение реакции H_2S с медной полосой (там же). Однако, если также присутствует элементарная сера, меркаптаны вызовут провал испытания на медную полосу. Карбонилсульфид (COS) и дисульфид углерода (CS_2), хотя и не коррозионно активны в LPG, медленно гидролизуются до H_2S в присутствии свободной воды, что приводит к выходу продукции из спецификации (Nielsen et al., 1997). Если COS не удаляется из потока сырья, он концентрируется в потоке пропана фракционатора. Затем COS может быть обработан с помощью твердых адсорбентов, либо регенерируемых, либо нерегенерируемых (Amiridis, 2006). Наконец, присутствие значительного количества диоксида углерода (CO_2) может увеличить паровое давление и снизить теплотворную способность углеводородных жидкостей (Mokhatab et al., 2015). Обратите внимание, что стабилизированный конденсат должен быть подвергнут обработке для удаления тяжелых меркаптанов и других нежелательных загрязнителей до очень низких уровней, чтобы получить жидкий продукт, который соответствует спецификациям для продажи как "природный бензин". В то время как паровая перегонка в стабилизаторе может быть использована для удаления легких углеводородных и кислых газовых компонентов, она имеет минимальное воздействие на удаление тяжелых меркаптанов (Mokhatab et al., 2015). Если конденсат содержит меркаптаны более низкой молекулярной массы (например, метилмеркаптан), его

можно обработать с помощью традиционных технологий жидкостной обработки, таких как щелочная промывка, процесс Mercox™ от UOP, процесс THIOLEX™ от Merichem, молекулярные сита или твердые катализаторные слои. Если конденсат содержит меркаптаны более высокой молекулярной массы, ароматические сернистые соединения (например, тиофен) и другие нежелательные серные компоненты, его необходимо обрабатывать с помощью гидроочистки, которая является распространенным процессом в нефтеперерабатывающих заводах для десульфурации сырья с высоким содержанием серы (Mokhatab et al., 2015).

Цель работы.

Задачи работы.

Научная новизна работы.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Положения выносимые на защиту.

1. Ваше первое положение на русском.
2. Ваше второе положение на русском.

Апробация работы.

Достоверность научных достижений.

Внедрение результатов работы.

Публикации. Список всех публикаций автора по теме диссертации:

1. Vapor–Liquid Equilibrium in Binary and Ternary Azeotropic Solutions Acetonitrile-Ethanol-Water with the Addition of Amino Esters of Boric Acid / N. Kostina [и др.] // Processes. — 2022. — Окт. — Т. 99, № 12. — С. 2125. — URL: <https://doi.org/10.3390/pr10102125>.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и 2 приложений. Полный объём диссертации составляет 31 страницу, включая 4 рисунка и 3 таблицы. Список литературы содержит 11 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Удаление меркаптанов

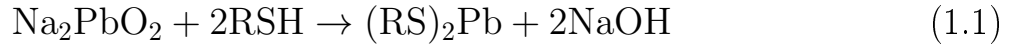
Меркаптаны, или, согласно более точному термину, тиолы, представляют собой класс органических соединений, содержащих группу SH . Их структурная формула обычно записывается как RSH , где R может представлять собой алкильную или ароматическую группу. Меркаптановые компоненты обычно содержатся в природном газе и жидком топливе, таких как бензин, керосин, дизельное топливо. Необходимость удаления меркаптанов обусловлена несколькими факторами:

1. Их кислые свойства могут привести к серьезным проблемам с коррозией;
2. Неприятный запах, обусловленный наличием меркаптанов, требует их удаления из топлива перед сжиганием;
3. Большинство меркаптанов обладают высокой токсичностью.

Меркаптаны преимущественно представлены низкомолекулярными $C_1 - C_3$ прямо-цепными соединениями в составе ПГ и СУГа, в то время как в более тяжелых фракциях присутствуют разветвленные и более высокомолекулярные меркаптаны. Исследования по обработке топлива, содержащего меркаптаны, начались в 1860 году, и традиционные методы удаления основаны на использовании неорганических солей, первый метод «метод докторской очистки» описан в патенте [1]. и второй метод так называемая «медная очистка» [2]. В этих методах меркаптаны не удаляются из топлива, а превращаются в дисульфиды, которые не проявляют коррозионную активность и обладают относительно незначительным запахом. Следовательно, содержание серы в топливе не снижается в результате самой очистки обоими упомянутыми традиционными методами.

Метод докторской очистки, который является наиболее старым из них, основан на использовании соли свинца: плумбита натрия (Na_2PbO_2). На первом этапе раствор Na_2PbO_2 , полученный путем растворения оксида свинца в растворе гидроксида натрия ($NaOH$), смешивается с топливом, подлежащим

обработке. Меркаптаны в топливе реагируют с Na_2PbO_2 , образуя свинцовый меркаптид $((RS)_2Pb)$, который растворяется в топливе по реакции (1.1):



$(RS)_2Pb$ может быть вновь превращен в Na_2PbO_2 с использованием воздуха по реакции (1.2):



Однако восстановление раствора Na_2PbO_2 этим методом происходит медленно и лишь частично. Для полного превращения $(RS)_2Pb$ в дисульфид $(RSSR)$ в реакционную смесь добавляется молекулярная сера, и $(RS)_2Pb$ полностью превращается в свинцовый сульфид (PbS) , который выпадает из раствора по реакции (1.3):



Этот процесс обеспечивает полное превращение, однако свинцовый сульфид не может быть восстановлен, поэтому его необходимо утилизировать при завершении реакции. Более того, поскольку сера, добавленная в реакционную смесь для образования дисульфидов, сама растворяется в топливе, содержание серы увеличивается после обработки. В связи с этим данный процесс редко применяется сегодня, за исключением случаев аналитического использования, включенный в стандарты ASTM (ASTM D 4952-09) [3].

Еще один традиционный метод превращения меркаптанов, который называется «медной очисткой» в котором медь используется в виде хлорида $(CuCl_2)$. На первом этапе меркаптаны окисляются до дисульфидов по реакции (1.4):



Затем суспензию хлорида меди (I) окисляют снова до хлорида меди (II) с помощью воздуха, в соответствии с реакцией (1.5):



Хотя эти процессы все еще используются в некоторых областях, технологии, которые описываются далее, обычно предпочтительнее с точки зрения производительности и затрат.

Таблица 1 — Процессы удаления меркаптанов с большим их содержанием [9].

Сырье	Макс. содержание до обработки (ppm Серы)	Процесс Merox	Процесс Merichem	Содержание после обработки
ПГ СУГ	10 000	Merox Абсорбция, Экстракция	Merichem Абсорбция, Экстракция	Сокращение
Нафта бензин	5000	Экстракция fixed bed sweetening, Minalk sweetening	Экстракция	Неизменная
Нафта Керосин ДТ	1000	fixed bed sweetening, caustic free sweetening	fixed bed sweetening	Неизменная

Существует два основных способа обработки больших объемов меркаптанов в углеводородном сырье: экстракция, где легкие меркаптаны окисляются и удаляются в виде дисульфидов, и очищение, где тяжелые меркаптаны также окисляются, но остаются в потоке. Эти методы применяются при удалении 200 кг серы эквивалентов и более в день. Для потоков с меньшим количеством меркаптанов (менее 200 кг серы эквивалентов в день) используются альтернативные методы, такие как промывка.

Два основных поставщика лицензий на процессы удаления больших количеств меркаптанов - UOP (Merox[4]) и GTP-Merichem (Merichem[5]). В зависимости от характеристик необходимой степени очистки сырья, каждая компания использует различные конфигурации процессов [6—8], что отображено в Таблице 1.

Перед каждым применением процессов Merox или Merichem необходима предварительная щелочная очистка с разведенным раствором гидроксида натрия ($NaOH$), чтобы удалить весь H_2S в сырье. При этом содержание H_2S не должно превышать 10 ppm, так как в противном случае H_2S может необратимо реагировать с сильными щелочными растворами, используемыми в процессах Merox или Merichem. Процессы Merox имеют более широкое распространение и масштабы, превышающие 1,8 млн. тонн в сутки. К январю 2002 года ве-

дено в эксплуатацию почти 1600 установок с производительностью от 5,5 до 19,096 тонн в сутки. Для обработки тяжелого сырья, такого как нефть, керосин, дизельное топливо и отопительные масла, также необходима предварительная щелочная очистка для удаления нафтеновых кислот.

Для обработки легкого углеводородного сырья, таких как ПГ или СУГ, содержащие в себе низкомолекулярные меркаптаны (от метилмеркаптана до бутилмеркаптана), применяются процессы абсорбции и экстракции. На первом этапе газовый поток взаимодействует с концентрированным раствором гидроксида натрия (10-20% массовой концентрации $NaOH$), в котором меркаптаны растворяются в виде соответствующих натриевых солей по реакции (1.6):



На первом этапе процесса, который осуществляется в колонном аппарате, меркаптаны взаимодействуют с щелочным раствором противотоком, в результате чего ПГ или СУГ проходит через верхнюю часть колонны. Вода, содержащая меркаптаны в виде натриевых солей, а также катализатор Mercox или Merichem (комплекс фталоцианина кобальта), вытекает из нижней части колонны, затем подогревается и направляется на окисление в регенератор. В регенераторе щелочной раствор реагирует с воздухом, что приводит к окислению меркаптидов до дисульфидов по реакции (1.7):



Дисульфиды формируют новую маслянистую фазу, которая тяжелее воды, и эта двухфазная смесь направляется в сепаратор. После этого регенерированный щелочной раствор возвращается в колонну разделения, а маслянистая фаза направляется на соответствующие нужды, например, использование дисульфидного масла как сульфидирующего агента для катализатора гидроочистки, ингибитор коксообразования УЗК и при возможности, продажа как химического реагента. При использовании данных процессов периодически добавляется небольшое количество катализатора для поддержания достаточной эффективности процесса. При обработке методом абсорбции или экстракции меркаптаны превращаются в менее агрессивные и токсичные дисульфиды, а так же и содержание серы в газе уменьшается, поскольку образовавшиеся при

Таблица 2 — Процессы для небольшого количества H_2S и меркаптанов (твердая фаза)[5; 9; 11].

Название процесса (компания)	Активная фаза	Вид процесса	Возможность рецикла	Максимальная произв., кг/день
Iron sponge (Connolly-GPM)	Оксид железа на опилках дерева	Периодический	нет	45
Sulfatreat (Sulfatreat)	Гематит	Периодический	нет	90
Sulphur-Rite (Merichem)	Оксид железа	Fixed bed	нет	180
Low temperature zinc oxide (ICI)	Оксид цинка	Fixed bed	нет	135
Chemsweet (NATCO)	Оксид цинка + ацетат цинка	Периодический	нет	18
Sulfosorb (Calgon carbon co.)	Активный уголь насыщенный солями меди	Fixed bed	да	1,4

окислении меркаптанов дисульфиды удаляются. Прямые операционные расходы оцениваются в 4,6 рублей за 1 кубический метр очищенного ПГ и 230 рублей за 1 кубический метр для очистки СУГ.

В таблицах 2 и 3 приведены наиболее распространенные хемосорбционные процессы для очистки углеводородного сырья в которых содержится малое количество сернистых соединений [10] (обычно менее 200 ppm, в пересчете на общую серу) с использованием твердых и жидких поглотителей. Большинство процессов представляют собой стехиометрические реакции между молекулами, содержащими серу, и реагентом, который не может быть восстановлен и должен быть утилизирован. Обычная аминовая очистка (МЕА, ДЕА и МДЕА) не являются экономически выгодными. Эти процессы предназначены для использования, где ежедневное производство соединений серы не превышает 185 кг серы в день.

Таблица 3 — Процессы для небольшого количества H_2S и меркаптанов
(жидкая фаза) [9].

Название процесса (компания)	Активная фаза	Вид процесса	Возможность рецикла	Максимальная произв., кг/день
Sulfa-check (Nalco-Exxon)	Водный раствор $NaNO_2$	Периодический	нет	90
Sulfascrub (Petrolite Co.)	50% водный раствор триазина	Периодический	нет	45
The Eliminator (Merichem)	Раствор триазина	Периодический	нет	90

1.1.1 Аппаратурное оформление процесса демеркаптанизации.

Процесс удаления меркаптанов из СУГ может быть реализован различными способами, и выбор конкретного метода зависит от требований качества очистки, объемов обрабатываемого газа, экономической целесообразности и других факторов. На рисунке 1.1 изображена схема экстракции процесса Mercox "Extractor Plus"[6].

Это стандартное предложение UOP, где удаление проводят в противоточном тарельчатом либо насадочном экстракторе, данная схема обеспечивает эффективное удаление меркаптановой серы из СУГ. На первом этапе в кубе колонны проводят предварительную очистку сырья с наибольшим содержанием меркаптанов с использованием свежей щелочи для удаления остаточного H_2S . Затем, поднимаясь вверх по колонне, сырье которое уже содержит в себе меньше меркаптанов контактирует с регенерированным щелочным раствором. Для обеспечения необходимого уровня удаления меркаптанов рассчитывают необходимый слой насадки или количество тарелок. Противоток в экстракторе обеспечивает благоприятное условие равновесия реакции (1.6). В верхней части колонны предусмотрен каплеотбойник для предотвращения уноса щелочи, а из куба колонны насыщенная меркаптидами щелочной раствор поступает на регенерацию.

Регенерация щелочи осуществляется в отдельной колонне по реакции (1.7). Данную окислительную реакцию проводят с избытком воздуха в при-

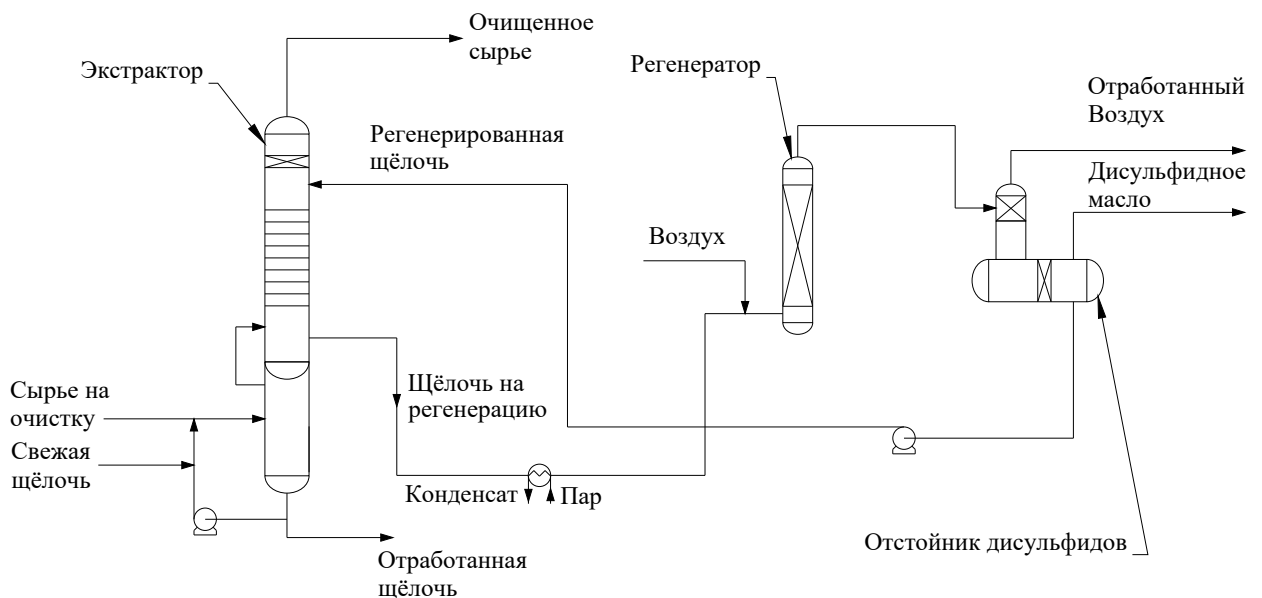


Рисунок 1.1 — Схема демеркаптанизации компании Merox (Extractor Plus).

существовании катализатора (Merox WSTM), реакция протекает только в сторону образования продукта и более высокая температура до 70°C способствует увеличению скорости реакции. Merox WSTM - это гомогенный катализатор фталоцианина кобальта, который позволяет восстановить щелочной раствор путем окисления меркаптидов до дисульфидов. Отработанный воздух сепарируется из отстойника дисульфидов, а дисульфидное масло отправляется на нужды потребителю, регенированная щёлочь с малым содержанием меркаптидов возвращается в экстрактор.

Так же стоит отметить предложение от компании Merichem рисунок 1.2, процесс THIOLEx, демеркаптанизацию проводят в двухсекционном отстойнике, где щелочной раствор смачивает фиброволокнистое контактное устройство рисунок 1.3, затем СУГ стекает по смоченному щелочью контактному устройству и на поверхности раздела фаз реагирует с ней, H_2S и меркаптаны переходят в щелочную фазу в виде сульфидов и меркаптидов натрия. Обе фазы отделяются друг от друга в двухсекционном отстойнике, насыщенный сульфидами и меркаптидами натрия щелочной раствор выводится с нижней части

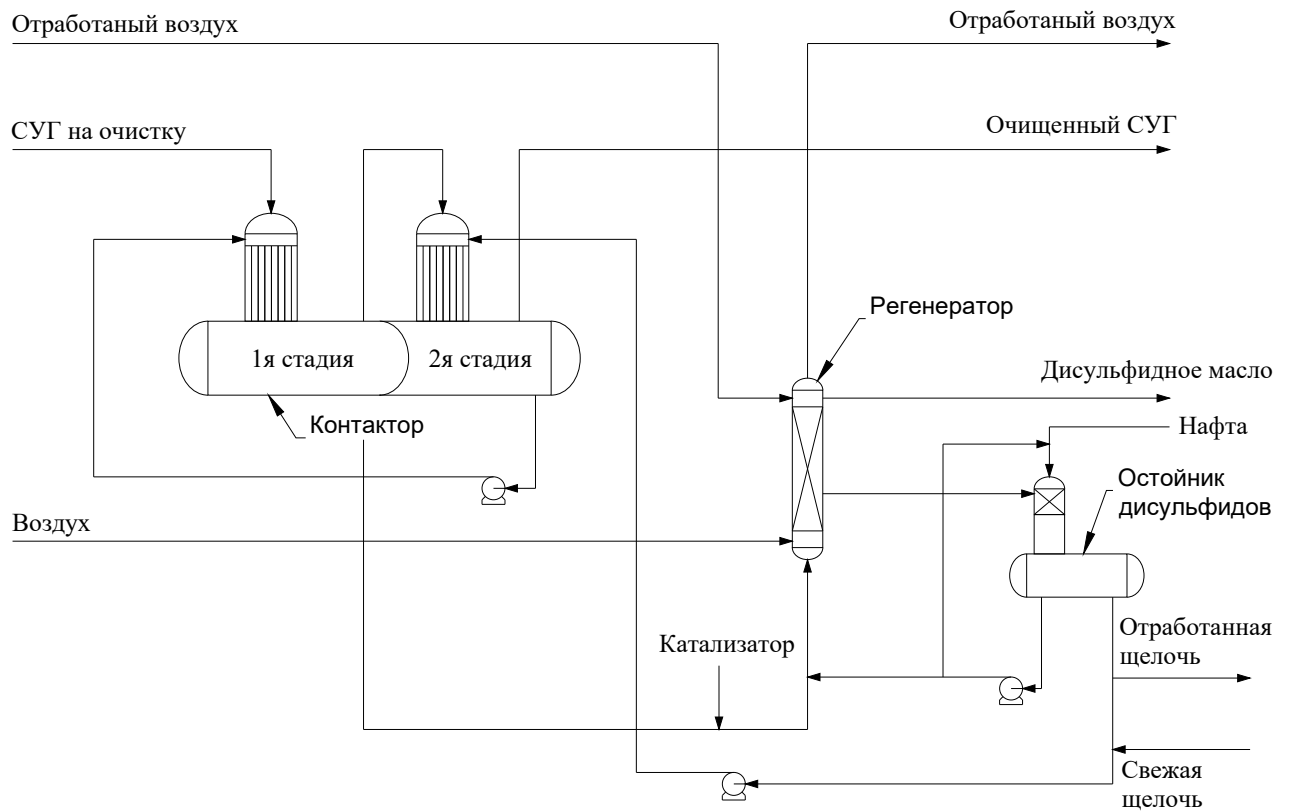


Рисунок 1.2 — Схема двухсекционной демеркаптанизации компании Merichem (THIOLEX).

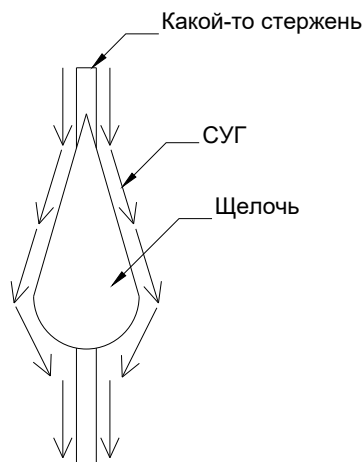


Рисунок 1.3 — Схема работы фиброволокнистого контактного устройства компании Merichem.

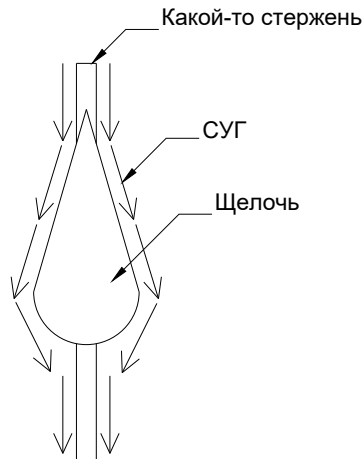


Рисунок 1.4 — Заглушка.

отстойника и под собственным давлением направляется на регенерацию, а очищенный до 10 ppm с первой секции СУГ поступает на доочистку во вторую секцию отстойника и очищается до 5 ppm, так же отмечено что происходит унос щелочного раствора до 0,1 ppm. Регенерацию проводят в колонне, где насыщенный щелочной раствор с гомогенным катализатором поднимаясь вверх по колонне контактирует с воздухом и происходит окисление содержащихся в щелочном растворе сульфидами и меркаптидами натрия до дисульфидов. Для снижения плотности дисульфидного масла, с целью облегчения его отделения от щелочного раствора в отстойнике дисульфидов, в отстойник подается расчетное количество нефти. Дисульфидное масло с более низким значением плотности, выводится из колонны регенератора для отгрузки на потребительские нужды.

1.1.2 Влияние контактных устройств на гидродинамику и массообмен процесса.

Схема противоточной системы хемосорбционной экстракции из двух (частично) растворимых друг в друге жидкостей СУГ и Водно-щелочной раствор представлена на рисунке 1.4.

Взаимодействие фаз при демеркаптанизации может быть ступенчатым и непрерывным. Ступенчатая проводится в смесительно-отстойных

аппаратах 1.2, а непрерывная – в гравитационных и центробежных аппаратах 1.2. В гравитационных экстракторах противоточное движение фаз осуществляется под действием поля силы тяжести за счет разности плотностей фаз.

Гравитационные экстракторы характеризуются невысокой эффективностью из-за малой поверхности контакта фаз, вызванной большими размерами капель. Кроме этого, в аппаратах размерами более 1,5 метров возникают значительные поперечные неравномерности (масштабные эффекты), что снижает эффективность разделения смеси.

Одним из распространенных аппаратов в промышленности демеркаптанзации являются колонны с ситчатыми тарелками. В них водно-щелочная фаза сплошная занимает весь объем аппарата и перетекает с тарелки на тарелку, другая дисперсная фаза СУГ диспергируется сквозь отверстия тарелки, движется в межтарельчатом пространстве и, достигая следующей тарелки, коалесцирует. В результате многократного диспергирования и коалесценции интенсивность процесса демеркаптанзации возрастает. Наличие ситчатых тарелок способствует снижению обратного перемешивания. Находят применение и аппараты с насадкой, аппараты с пульсационные и вибрационные аппараты.

1.1.3 Диффузионные процессы химической технологии.

Диффузионные процессы, при которых меняется состав обеих фаз, выгодно проводить по принципу

В химической технологии большое значение имеют процессы диффузионного обмена веществом между фазами. Сюда относятся процессы абсорбции (поглощения газов жидкостями) и экстракции (перенос вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами). Поглощение газа жидкостью подобно процессу конденсации, с той лишь разницей, что к диффузионному сопротивлению газа добавляется диффузионное сопротивление конденсированной фазы. Если абсорбция не сопровождается медленными химическими реакциями, то на поверхности устанавливается равновесие между концентрациями диффундирующего вещества в газовой и жидкой фазах. При стационарном протекании процесса он может быть описан моделью двух пленок: газовой и жидкой. Как и

всегда в подобных случаях, действует закон сложения последовательным сопротивлений (1.8):

$$j_1 = \frac{x C_{\text{газ}}^0 - C_{\text{жидкость}}^0}{\frac{1}{\beta_{\text{жидкость}}} + \frac{x}{\beta_{\text{газ}}}} = \frac{C_{\text{газ}}^0 - \frac{C_{\text{жидкость}}^0}{x}}{\frac{1}{\beta_{\text{жидкость}}} + \frac{1}{x \beta_{\text{ж}}}} \quad (1.8)$$

где x - равновесная растворимость;

Величины, стоящие в знаменателе, представляют собой диффузионные сопротивления газовой и жидкой пленок, отнесенные к концентрациям либо в жидкой, либо в газовой фазе.

Диффузионные процессы, при которых меняется состав обеих фаз, выгодно проводить по принципу противотока: газ и жидкость поступают с противоположных концов аппарата (газ снизу, жидкость сверху). Таким образом используется наибольшая доступная разность концентраций. При расчете противоточных процессов удобно ввести понятие теоретической тарелки или ступени переноса. При этом непрерывный процесс переноса приближенно заменяется ступенчатым и принимается, что на каждой ступени устанавливается равновесие между фазами. Необходимое число теоретических тарелок находится простым графическим методом: строится диаграмма, в которой по двум осям отложены концентрации рассматриваемого компонента в двух фазах. На этой диаграмме проводятся линия равновесия по закону растворимости и рабочая линия по уравнению материального баланса. Ступенчатый процесс представляется на диаграмме ломаной, прямоугольные ступеньки которой лежат между линией равновесия и рабочей линией. Число теоретических тарелок равно числу ступенек этой линии.

В тарельчатых колоннах необходимое число действительных тарелок находится умножением числа теоретических тарелок на коэффициент полезного действия тарелки, находимый раз навсегда экспериментальным. В насадочных колоннах (скрубберах) определяется экспериментально длина насадки, эквивалентная одной теоретической тарелке. В аппаратах с пробулькиванием (барботажем) из эксперимента находится высота подъема пузырьков, эквивалентная теоретической тарелке.

Метод теоретических тарелок позволяет, таким образом, для противоточных аппаратов обойти расчет самого диффузионного процесса: он заменяется

расчетом равновесия, дополненным эмпирическими коэффициентами. Если известны коэффициенты переноса, то длину, эквивалентную одной теоретической тарелке, или коэффициент полезного действия можно рассчитать. Для тарельчатых колонн естественным представляется нестационарный метод расчета коэффициента полезного действия, подробно разработанный Кишиневским [8]. В этом методе рассматривается нестационарный процесс диффузии для жидкой частицы за время ее пребывания на тарелке, без пользования понятием приведенной пленки. Для насадочных колонн успешно применяется стационарный метод расчета в приближении двойной пленки; при этом число теоретических тарелок выражается через число единиц переноса (ЧЕП), которое, согласно формуле (III, 38a), связано с критерием Стэптопа. Изложение этого вопроса можно найти в монографии Рамма [9], к которой и отсылаем интересующегося читателя. Анализ, учитывающий процессы не только диффузии, но и теплопередачи, дал Жаворопков [10].

Глава 2. Вторая глава

Глава 3. Третья глава

Глава 4. Четвертая глава

Заключение

Список используемых терминов и сокращений

ПГ : Природный газ

СУГ : Сжиженный углеводородный газ

Список рисунков

1.1	Схема демеркаптанализации компании Meriox (Extractor Plus).	16
1.2	Схема двухсекционной демеркаптанализации компании Merichem (THIOLEX).	17
1.3	Схема работы фиброволокнистого контактного устройства компании Merichem.	17
1.4	Заглушка.	18

Список таблиц

1	Процессы удаления меркаптанов с большим их содержанием [9]. . . .	12
2	Процессы для небольшого количества H_2S и меркаптанов (твердая фаза)[5; 9; 11].	14
3	Процессы для небольшого количества H_2S и меркаптанов (жидкая фаза) [9].	15

Список литературы

1. Doctor sweetening process using sulfur : U.S. pat. 2871187A / M. L. Kalinowski ; S. O. Co. — URL: <https://patents.google.com/patent/US2871187A/en>.
2. *Krause J. H., Tom T. B.* Color Formation in Copper Chloride-Sweetened Distillates // *Industrial & Engineering Chemistry*. — 1952. — July 1. — Vol. 44, no. 7. — P. 1603–1606. — URL: <https://doi.org/10.1021/ie50511a034> ; Publisher: American Chemical Society.
3. Doctor Test for Petroleum Distillates. — URL: <https://www.astm.org/uop41-07.html> (дата обр. 19.02.2024).
4. *Farshi A., Zahra R.* Kinetic Study for Oxidation of Existing Mercaptans in Kerosene Using Impregnated Activated Carbon with MEROX Catalyst in Alkaline Solution // *Petroleum and Coal*. — 2005. — Jan. 1. — Vol. 47.
5. *Kohl A. L., Nielsen R.* Gas Purification. — Elsevier, 08/28/1997. — 1409 p.
6. *Bricker J. C., Laricchia L.* Advances in MeroxTM Process and Catalysis for Thiol Oxidation // *Topics in Catalysis*. — 2012. — Dec. — Vol. 55, no. 19. — P. 1315–1323. — URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11244-012-9913-0> (visited on 02/20/2024).
7. MERICATTM II / J | Heavy Mercaptan Sweetening | Merichem. — URL: <https://www.merichem.com/heavy-mercaptan-sweetening-with-mericat-j-and-mericat-ii/> (дата обр. 19.02.2024).
8. THIOLEXTM | Hydrogen Sulfide (H₂S) Removal : Merichem. — URL: <https://www.merichem.com/technology/h2s-removal-with-thiolex/> (дата обр. 19.02.2024).
9. *Angelis A. de.* Natural gas removal of hydrogen sulphide and mercaptans // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2012. — Feb. 22. — Vol. 113/114. — P. 37–42. — (Natural Gas Conversion Symposium (NGCS 9) Special Issue). — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311005352> (visited on 02/06/2024).
10. *Foral A. J., Al-Ubaidi B. H.* Evaluation of H₂S scavenger technologies: topical report. — Houston, Tex. : M.W. Kellogg Co., 1995. — OCLC: 70422993.

11. *Abdulrahman R.* Natural Gas Sweetening by using Iron Sponge Process: A Case Study of Hamilton North Gas Field // European Journal of Scientific Research. — 2012. — Jan. 1. — Vol. 71. — pp. 135–142.

Благодарности

Приложение А

Что-то очень важное





$$\sin(x) \approx x$$

Приложение Б

Основные публикации автора по теме диссертации

Article

Vapor–Liquid Equilibrium in Binary and Ternary Azeotropic Solutions Acetonitrile-Ethanol-Water with the Addition of Amino Esters of Boric Acid

Ilsiya M. Davletbaeva ^{*}, Alexander V. Klinov ^{*}, Alina R. Khairullina , Alexander V. Malygin and Nikolay V. Madaminov 

Department of Chemical Process Engineering, Kazan National Research Technological University, 68 Karl Marx St., 420015 Kazan, Russia

^{*} Correspondence: davletbaeva09@mail.ru (I.M.D.); alklin@kstu.ru (A.V.K.)

Abstract: The effect of amino esters of boric acid (AEBA) on the conditions of vapor–liquid equilibrium in binary mixtures of acetonitrile–water, ethanol–acetonitrile and a three-component mixture of ethanol–acetonitrile–water was investigated. Residual curves and vapor–liquid phase equilibrium conditions (TPXY data) were experimentally measured at atmospheric pressure for a binary mixture of acetonitrile–AEBA and a triple mixture of acetonitrile–water–AEBA. Previously unknown energy binary parameters of groups B, CH₂N with group CH₃CN were determined for the UNIFAC model. The correction of the value of the binary parameter water–acetonitrile was carried out. On the basis of thermodynamic modeling, the degree of influence of AEBA on the relative volatility of acetonitrile in binary and ternary mixtures was analyzed. It is shown that the use of AEBA removes all azeotropic points in the studied mixtures. In this case, acetonitrile turns out to be a volatile component, and water is a non-volatile component in the entire concentration range.

Keywords: vapor–liquid equilibrium; azeotropic mixtures; UNIFAC model; extractive distillation



Citation: Davletbaeva, I.M.; Klinov, A.V.; Khairullina, A.R.; Malygin, A.V.; Madaminov, N.V. Vapor–Liquid Equilibrium in Binary and Ternary Azeotropic Solutions Acetonitrile-Ethanol-Water with the Addition of Amino Esters of Boric Acid. *Processes* **2022**, *10*, 2125. <https://doi.org/10.3390/pr10102125>

Academic Editor: Liliana C. Tomé

Received: 13 September 2022

Accepted: 14 October 2022

Published: 19 October 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Acetonitrile and ethanol are important organic solvents that are used in many industries [1,2]. The areas of their use are quite wide and include components for chemical synthesis, solvents, entrainers, etc. For example, ethanol is an important source in the synthesis of esters, is used as a solvent for the production of paints and varnishes, for the manufacture of medicines, food, consumables in household chemicals and is one of the most common types of biofuels. [3]. Acetonitrile is necessary for the production of pharmaceuticals, purification of butadiene and fatty acids [4,5], as a medium for chemical reactions, where it can also serve as a catalyst [6].

In industrial technologies, acetonitrile and ethanol are often present in mixtures with water [7–9]. Since acetonitrile and ethanol are often used as mobile phases in liquid chromatography, a ternary mixture of ethanol–acetonitrile–water is formed at the final stage of the analytical process, requiring separation. This raises the problem of separating these mixtures into individual substances. The separation of acetonitrile and ethanol from their liquid solutions in water by using distillation is difficult due to the formation of both binary and ternary azeotropic mixtures by them [10–12]. Thus, the acetonitrile–water system forms an azeotrope boiling at 349.65 K and containing 83.7 wt.% acetonitrile [13]; the ethanol–acetonitrile system forms an azeotrope boiling at 345.65 K and containing 46.9 wt.% acetonitrile [13]; the ethanol–water system forms an azeotrope boiling at 351.35 K and containing 96 wt.% ethanol [13]; the ethanol–acetonitrile–water system forms a ternary azeotropic mixture boiling at 346.05 K and containing 55 wt.% ethanol, 44 wt.% acetonitrile [10]. From the point of view of ecology and economic benefits, the problem of separating such ternary systems is extremely important [14].