

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  
20 февраля 2024 г.

## Оглавление

Стр.

Введение . . . . .	6
Глава 1. Литературный обзор . . . . .	7
1.1 Удаление меркаптанов . . . . .	7
1.1.1 Аппаратурное оформление процесса демеркаптанизации. .	12
Глава 2. Вторая глава . . . . .	16
Глава 3. Третья глава . . . . .	17
Глава 4. Четвертая глава . . . . .	18
Заключение . . . . .	19
Список сокращений . . . . .	20
Список рисунков . . . . .	21
Список таблиц . . . . .	22
Список литературы . . . . .	23
Благодарности . . . . .	25
Приложение А. Что-то очень важное . . . . .	26
Приложение Б. Основные публикации автора по теме диссертации . . . . .	27

## Введение

**Актуальность темы.**

**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 25 страниц, включая 3 рисунка и 3 таблицы. Список литературы содержит 11 наименований.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Удаление меркаптанов

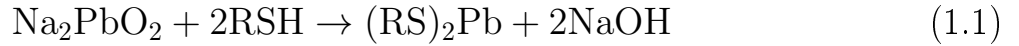
Меркаптаны, или, согласно более точному термину, тиолы, представляют собой класс органических соединений, содержащих группу  $SH$ . Их структурная формула обычно записывается как  $RSH$ , где  $R$  может представлять собой алкильную или ароматическую группу. Меркаптановые компоненты обычно содержатся 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 ??:



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

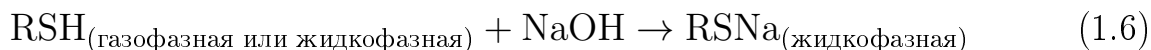
Существует два основных способа обработки больших объемов меркаптанов в углеводородном сырье: экстракция, где легкие меркаптаны окисляются и удаляются в виде дисульфидов, и очищение, где тяжелые меркаптаны также окисляются, но остаются в потоке. Эти методы применяются при удалении 200 кг серы эквивалентов 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-

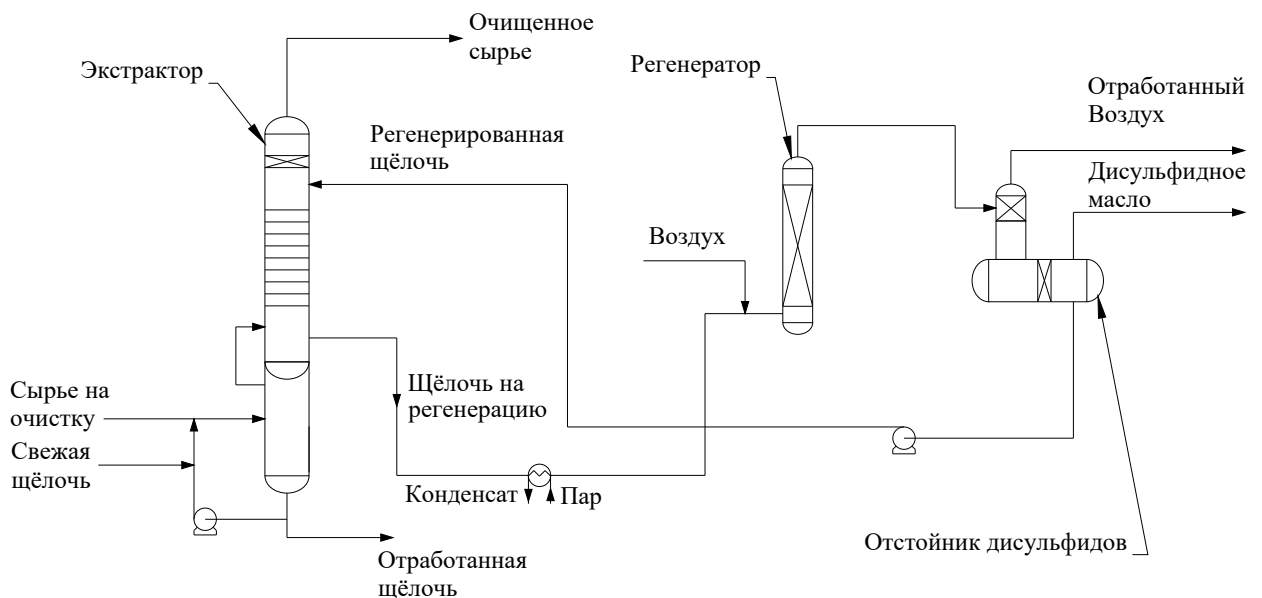


Рисунок 1.1 — Схема демеркаптанизации компании Merox (Extractor Plus)

сутствии катализатора (Merox WSTM), реакция протекает только в сторону образования продукта и более высокая температура до  $70^{\circ}\text{C}$  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 щелочь с малым содержанием меркаптидов возвращается в экстрактор.

Так же стоит отметить предложение от компании Merichem рисунок 1.2, процесс "THIOLEX" где инженерное решение заключается в использовании *каких-то стрижней* 1.3 "FIBER FILM"

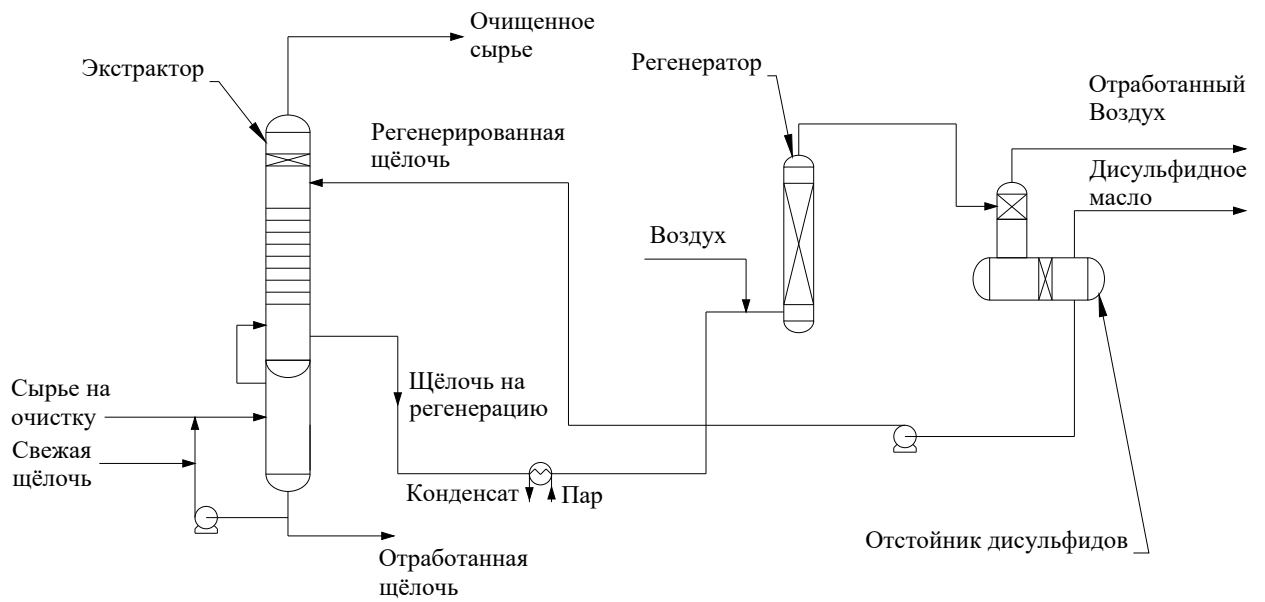


Рисунок 1.2 — Схема двухсекционной демеркаптанизации компании Merichem (THIOLEX)

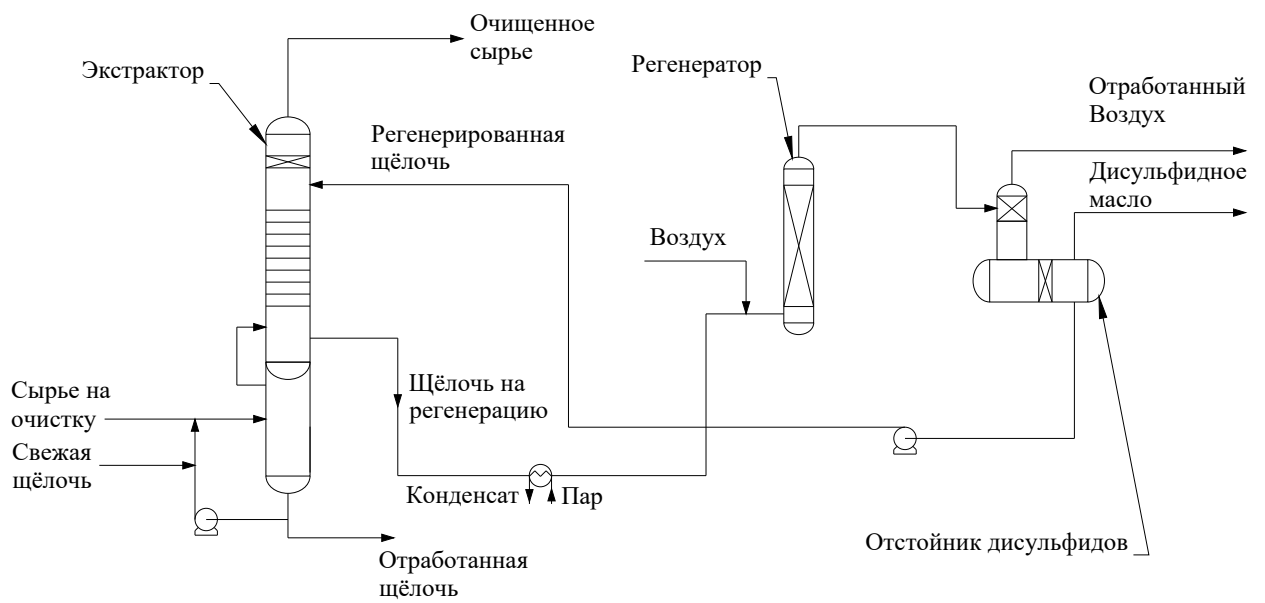


Рисунок 1.3 — FIBER FILM

## 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 демеркаптанизации компании Merox (Extractor Plus) . . . . .	13
1.2	Схема двухсекционной демеркаптанизации компании Merichem (THIOLEX) . . . . .	14
1.3	FIBER FILM . . . . .	15

## Список таблиц

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

## 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 Merox™ 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. MERICAT™ 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. THIOLEX™ | Hydrogen Sulfide (H<sub>2</sub>S) 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 H<sub>2</sub>S 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 <sup>\*</sup>, Alexander V. Klinov <sup>\*</sup>, 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

<sup>\*</sup> 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, CH<sub>2</sub>N with group CH<sub>3</sub>CN 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].