

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-18-29>



УДК 665.662.2

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Очистка бензольной фракции и бензола от непредельных и сернистых соединений новым модифицированным адсорбентом на основе природной глины

Б.Ю. Малышкин, И.П. Семёнов[✉], Д.С. Сазонов, И.О. Путенихин, Е.Ю. Семенихина

United Catalyst Technologies, Москва, 117292 Россия

[✉]Автор для переписки, e-mail: i.semenov@united-catalyst.com

Аннотация

Цели. Создание способа очистки бензольной фракции (бензола) с помощью модифицированного адсорбента на основе природной глины, который позволит одновременно удалять непредельные и сернистые соединения из бензола или бензольной фракции, полученных пиролизом нефтехимического сырья.

Методы. Анализы потоков до и после очистки выполняли химическими и хроматографическими методами. Тестирование проводили в условиях, приближенных к промышленным. Функциональные характеристики адсорбентов (влагостойкость, насыпная плотность) оценивали с помощью испытаний на прочность после смачивания водой и методом взвешивания фиксированных по объему партий адсорбентов.

Результаты. Разработаны три образца адсорбента на основе глины, проведено их тестирование в лабораторных условиях, после чего образец CS-Sorb-6890 (М) – адсорбент с нанесенным Ni – прошел испытания в опытно-промышленных условиях. Получен положительный эффект, предложен способ очистки бензольной фракции (бензола) от сернистых соединений и олефинов.

Выводы. Достигнутые результаты свидетельствуют о том, что созданный модифицированный адсорбент на основе активной глины успешно удаляет одновременно сернистые и непредельные соединения из бензольной фракции. Удаление общей серы максимально составило 90%, и ее концентрация минимизирована до 0.00004 мас. %. Конверсия непредельных соединений достигла 100%.

Ключевые слова: бензол, бензольная фракция, адсорбция, очистка от примесей, модифицированный адсорбент на основе глины

Для цитирования: Малышкин Б.Ю., Семёнов И.П., Сазонов Д.С., Путенихин И.О., Семенихина Е.Ю. Очистка бензольной фракции и бензола от непредельных и сернистых соединений новым модифицированным адсорбентом на основе природной глины. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(1):18–29. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-18-29>

RESEARCH ARTICLE

Purification of benzene fractions and benzene from unsaturated and sulfur compounds using a novel modified natural clay-based adsorbent

Boris Yu. Malyshkin, Ivan P. Semenov[✉], Dmitry S. Sazonov, Igor O. Putenikhin, Elizaveta Yu. Semenikhina

United Catalyst Technologies, Moscow, 117292 Russia

[✉] *Corresponding author, e-mail: i.semenov@united-catalyst.com*

Abstract

Objectives. *This study aimed to create a method for purifying benzene fractions using a modified natural clay-based adsorbent, which removes both unsaturated and sulfur compounds from benzene or benzene fractions obtained by pyrolysis of petrochemical raw materials.*

Methods. *Chemical and chromatographic methods were used to conduct flow analyses before and after purification. Testing was conducted under conditions that were similar to industrial conditions. The functional characteristics of the adsorbents (moisture resistance and bulk density) were evaluated by strength tests after wetting with water and by weighing batches of the adsorbents fixed in volume.*

Results. *Three clay-based adsorbent samples were developed, and tested under laboratory conditions. Thereafter, the CS-Sorb-6890 (M) sample—an Ni-modified adsorbent—was tested under experimental industrial conditions. A positive effect was obtained, and a method for purifying benzene fractions (benzene) from sulfur compounds and olefins is proposed.*

Conclusions. *The obtained results revealed that the modified active clay-based adsorbent successfully removed sulfur and unsaturated compounds from the benzene fraction simultaneously. The total sulfur concentration was reduced to 0.00004 wt % after 90% of it was removed. The conversion of the unsaturated compounds reached 100%.*

Keywords: *benzene, benzene fraction, adsorption, purification from impurities, modified clay-based adsorbent*

For citation: Malyshkin B.Yu., Semenov I.P., Sazonov D.S., Putenikhin I.O., Semenikhina E.Yu. Purification of benzene fractions and benzene from unsaturated and sulfur compounds using a novel modified natural clay-based adsorbent. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(1):18–29 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-18-29>

ВВЕДЕНИЕ

Бензол является одним из самых востребованных веществ химической промышленности и широко используется в органическом синтезе. Бензол получают несколькими способами: пиролиз бензиновых фракций и разделение пирооконденсата, переработка продуктов каталитического риформинга, коксование каменного угля.

Объем производства бензола составляет около 1.1–1.2 млн тонн/год, причем основным является процесс его получения из нефтехимического сырья. Лидирующие компании в мире – *ExxonMobil Chemical* (США), *Dow Chemical* (США) и *Shell Chemicals* (США). В России крупнейшими производителями являются: «Ангарский завод полимеров», «Газпром нефтехим Салават», «Нижнекамскнефтехим» [1].

Основное направление использования бензол-толуол-ксилольной (БТК) фракции жидких продуктов пиролиза – гидрогенизационная переработка с целью получения бензола в качестве основного товарного продукта [2]. Схема производства нефтехимического бензола (рис. 1) предусматривает выделение фракции БТК, последовательную гидроочистку в две стадии от непредельных и сернистых соединений, каталитическое или термическое гидродеалкилирование, разделение продуктов в системе ректификационных колонн с последующей контактной доочисткой бензольной фракции от непредельных соединений и смол [3].

Наибольший интерес с точки зрения задачи исследования представляет девятый аппарат – адсорбер. Именно в данный аппарат загружают глину для доочистки бензольной фракции от остаточного количества непредельных и сернистых соединений¹.

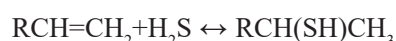
Содержание общей серы в бензоле согласно ГОСТ 58415-2019 не должно превышать 0.00005 мас. %. При этом содержание непредельных соединений в нефтехимическом бензоле напрямую не регламентировано: нормируется лишь показатель «окраска серной кислоты» и по требованию потребителя показатель «бромное число», которые и указывают на содержание непредельных соединений¹.

Нефтехимическое сырье содержит меркаптаны, сульфиды, тиофены и другие серосодержащие соединения. В бензольную фракцию попадает, как правило, до 10% от общего количества исходной серы. Сложнее всего удаляются производные тиофена. Они концентрируются в бензольной фракции из-за

¹ ГОСТ 58415-2019. Национальный стандарт Российской Федерации. Бензол нефтехимический. Технические условия. М.: Стандартинформ; 2019. [GOST 58415-2019. National Standard of the Russian Federation. Petrochemical Benzene. Specifications. Moscow: Standartinform; 2019 (in Russ.).]

своей температуры кипения, совпадающей с интервалом температуры кипения бензина².

Несмотря на то, что, как указано выше, схемой производства бензола предусмотрена стадия гидроочистки от серы, в бензоле и бензольной фракции обнаруживаются соединения серы, которые нарушают качество товарного продукта. Объясняется это тем, что в условиях реактора гидродеалкилирования сероводород, присутствующий в бензольной фракции после гидроочистки, взаимодействует с олефинами и парафинами, образуя меркаптаны:



Данная реакция нуклеофильного присоединения является обратимой, но равновесие преимущественно смещено вправо, так как сероводород обладает высокой реакционной способностью [4]. Следовательно, необходима тонкая доочистка бензола из-за вновь образующихся меркаптанов, которые вызывают отклонения по содержанию общей серы, что ставит под угрозу стабильный сбыт товарной продукции предприятием.

Для улавливания ядов и примесей применяют способы, базирующиеся на абсорбционном (экстракционном) и адсорбционном методах. Абсорбционный или экстракционный метод применяют в случае, когда концентрация поглощаемого вещества в исходной смеси значительна, примером может служить способ очистки бензола от тиофена [5]. В нашем случае примеси непредельных и сернистых соединений в бензольной фракции малы, поэтому наиболее целесообразным методом является адсорбция – процесс поглощения вещества из газа или жидкости пористым слоем твердого адсорбента.

Стандартным адсорбентом для очистки бензольной фракции от непредельных соединений является активная глина, на которой идут реакции алкилирования и олигомеризации, за счет чего непредельные соединения превращаются в алкилзамещенные ароматические соединения или в тяжелые смолистые соединения, которые сразу адсорбируются глиной или отделяются в колонне выделения бензола.

Предпринимались попытки модификации адсорбента для очистки бензольной фракции. Известно, например, что сероуглерод возможно удалить

² Глотов А.П. *Обессеривающие добавки к катализаторам крекинга нефтяного сырья*: автореф. дис... канд. хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова; 2016. 23 с. [Glotov A.P. *Obesserivayushchie dobavki k katalizatoram krekninga nefryanogo syr'ya (Desulfurizing additives to catalysts for the cracking of petroleum feedstock)*: Cand. Sci. Thesis. Moscow: M.V. Lomonosov Moscow State University; 2016. 23 p. (in Russ.).]

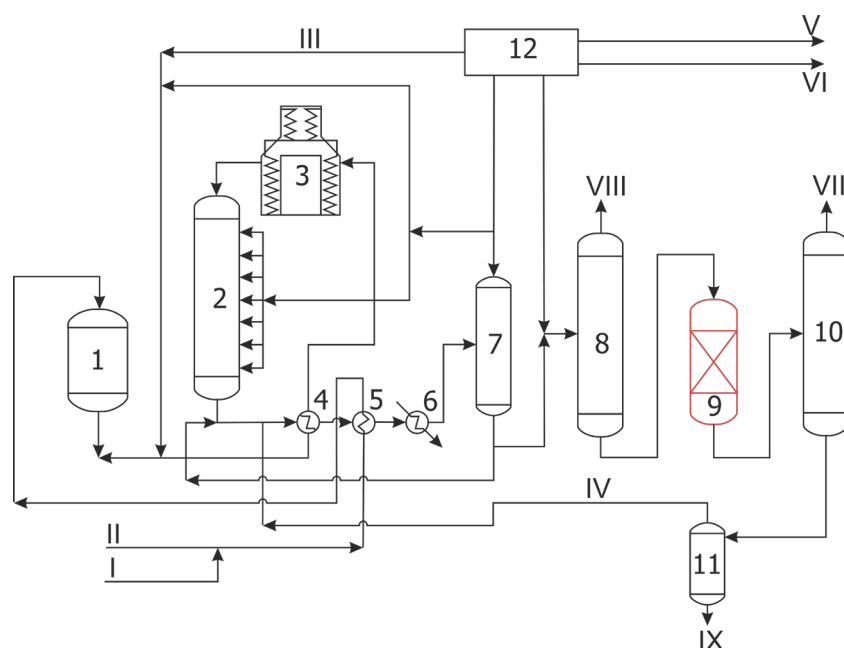


Рис. 1. Принципиальная схема установки получения нефтехимического бензола.

- (1) Реактор гидрирования, (2) реактор гидродеалкилирования, (3) трубчатая печь, (4 и 5) теплообменники, (6) холодильник, (7) газосепаратор, (8) стабилизатор, (9) адсорбер, (10) колонна выделения бензола, (11) колонна выделения толуола и дифенила, (12) установка концентрирования водорода.

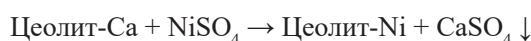
- (I) Сырье, (II) свежий водород, (III) очищенный водород, (IV) толуол и дифенил, (V) газ, обогащенный метаном, (VI) углеводороды C₂₊, (VII) топливный газ, (VIII) бензол, (IX) смолы и тяжелые углеводороды.

Fig. 1. Schematic of the petrochemical benzene production plant.

- (1) Hydrogenation reactor, (2) hydrodealkylation reactor, (3) tubular furnace, (4 and 5) heat exchangers, (6) refrigerator, (7) gas separator, (8) stabilizer, (9) adsorber, (10) benzene recovery column, (11) toluene and biphenyl recovery column, and (12) hydrogen concentration unit.

- (I) Raw materials, (II) fresh hydrogen, (III) purified hydrogen, (IV) toluene and diphenyl, (V) methane-enriched gas, (VI) C₂₊ hydrocarbons, (VII) fuel gas, (VIII) benzene, and (IX) resins and heavy hydrocarbons.

на цеолите CaA, а тиофен на Ni- и Cu-замещенных цеолитах CaX и CaA, получающихся согласно реакции:



При обработке адсорбента солью никеля эффективность очистки от тиофена возрастает с 4% до 21.3%, а модифицирование серной кислотой не дает положительного эффекта [6]. Однако нет информации о том, что на данных адсорбентах удаляются непредельные соединения вместе с сернистыми.

Известно несколько адсорбентов на основе глины [7–9]. Модифицирование происходило в растворе сульфата алюминия. Несмотря на то, что образцы показывают высокую адсорбционную способность по отношению к непредельным соединениям, удалить сернистые соединения из очищаемого потока бензола и бензольных фракций они не позволяют.

Целью настоящего исследования является разработка адсорбента на основе глины и способа его

применения, который обеспечит одновременное удаление в одном аппарате примесей непредельных и сернистых соединений из бензольной фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление адсорбента

Стандартный адсорбент доочистки бензола и бензольной фракции получают последовательной обработкой природной глины путем ее сушки, прокалики, выделением целевой фракции и активации растворами кислот.

Приготовление модифицированного адсорбента для очистки от сернистых соединений осуществляют путем пропитки активной природной глины. Под активными глинами подразумеваются глины, прошедшие полный цикл производства: сушку, грануляцию, активацию и прокалику. Адсорбент на основе активной природной глины с размером гранул 0.2–2.5 мм загружается партией в пропитывающую емкость. Для пропитки адсорбента готовят раствор на основе растворимых неорганических (например, нитратов) или органических (например, оксалатов или лактатов) солей меди,

цинка, никеля. Растворы подготавливаются в дистиллированной воде. Концентрация растворов подбирается с учетом желаемого содержания активного металла в готовом адсорбенте. Концентрации пропитывающих водных растворов органических и/или неорганических солей меди, цинка, никеля составляют от 5 до 400 г на 100 мл, а соотношение пропитывающего раствора к массе глины находится в диапазоне 1:2–1:10. Соли подбираются таким образом, чтобы при нагревании происходило разложение кислотного остатка с осаждением металла или оксида металла на поверхности адсорбента.

Пропитка партии адсорбента осуществляется в течение 1–2 ч при температурах 20–80 °С в пропитывающей емкости. После чего осуществляют слив пропитывающего раствора с последующей выгрузкой адсорбента из барабана. Затем производится сушка и прокалка адсорбента в печи при температурах 250–550 °С в течение периода от 30 мин до 4 ч. В ходе прокалики при данной температуре происходит удаление излишков пропитывающего раствора с сохранением активного металла или его оксида на поверхности адсорбента. Прокаленный адсорбент просеивают через сита с выделением целевой фракции адсорбента с размером гранул 0.2–2.5 мм. Данный размер гранул обеспечивает оптимальную удельную поверхность адсорбента и низкий перепад давления, повышая эффективность использования адсорбента при его засыпке в адсорбер.

Испытания приготовленных образцов адсорбента

Лабораторные испытания образцов активной глины проводили на проточной установке (рис. 2).

Установка состоит из емкости под модельный раствор (1), насоса (2), стеклянной адсорбционной колонки (3) с внутренним диаметром 14 мм и фильтром Шотта в нижней части, инертного материала для заполнения колонки в виде стеклянной насадки с размером фракции 2–3 мм и флаконов-приемников (4) для отбора проб объемом 10 мл. Испытания проводили при комнатной температуре (23 ± 2 °С). Объем загружаемого образца составлял 5 мл с размером частиц 0.5–1.0 мм. Образец предварительно прокачивали при температуре 195 °С в течение 6 ч, нагревая 30 мин с целью удаления влаги. Скорость потока на выходе составляла 0.55 ± 0.05 мл/мин. Отбор проб проводили 1 раз на каждые 8 мл прошедшего через адсорбент раствора. Анализы выполнялись титриметрическим и газохроматографическим методами. В качестве исходной смеси использовали смесь бензола с гексеном и пропантиолом. Гексен и пропантиол выбраны в качестве компонентов, моделирующих примеси непредельных и сернистых соединений, соответственно.

При испытаниях адсорбента в опытно-промышленных условиях применяли установку, схема которой представлена на рис. 3.

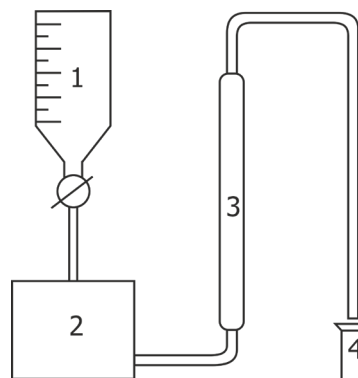


Рис. 2. Схема лабораторной установки для тестирования образцов адсорбента

- (1) емкость с модельным раствором; (2) насос; (3) адсорбционная колонка; (4) приемник.

Fig. 2. Diagram of the laboratory setup for testing the adsorbent samples: (1) The model solution container, (2) a pump, (3) an adsorption column, and (4) a receiver.

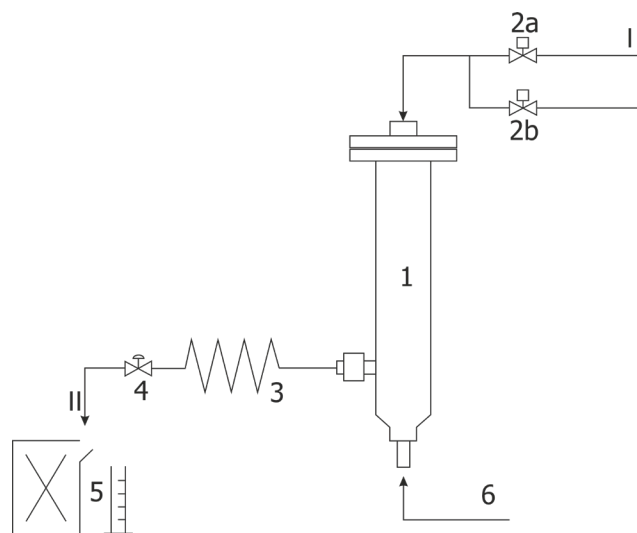


Рис. 3. Пилотная установка испытания адсорбента:

- (1) адсорбер, (2a) отсекающий кран на линии подачи потока в адсорбер, (2b) отсекающий кран на линии отбора проб, (3) воздушный холодильник, (4) вентиль, (5) сливная емкость, (6) измерительная емкость, (7) внутренний карман для термопары.
(I) Поток с узла выделения фракции БТК, (II) очищенный поток бензольной фракции, (III) поток для отбора проб исходной БТК фракции.

Fig. 3. Pilot installation of adsorbent testing.

- (1) Adsorber, (2a) shut-off valve in adsorber flow line, (2b) shut-off valve in sampling line, (3) air cooler, (4) valve, (5) drain tank, (6) measuring tank, and (7) inner pocket for thermocouple.
(I) The flow from the BTX fraction extraction unit, (II) the purified flow of the benzene fraction, and (III) the flow for sampling the initial BTX fraction.

Приготовленный адсорбент на основе глины в количестве 550 мл загружают в прямоточный адсорбер (1), после чего подается горячий поток бензольной фракции с температурой 170–230 °С и давлением 7.5–28.0 кгс/см². На линии подачи потока в адсорбер установлен отсекающий кран (2а), позволяющий отключить подачу бензольной фракции в реактор. Отсекающий кран (2b) предназначен для отбора проб исходной бензольной фракции. Поток бензольной фракции, проходя через слой глины, очищался от остаточных смол, непредельных и сернистых соединений. Очищенный поток после адсорбера (1) охлаждался в воздушном теплообменнике (3). Расход потока регулировался вентилем-регулятором (4), установленным на линии выхода после теплообменника. Очищенная бензольная фракция сливалась в резервуар-канистру (5). В процессе отбора проб или

измерения расхода сливную емкость (5) заменяли на измерительную емкость (6).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты лабораторных испытаний

Для лабораторных исследований были созданы три образца:

1. CS-Sorb-6891 (S) – адсорбент на основе активной глины с нанесенными металлами Cu, Zn;
2. CS-CL200X – адсорбент на основе активной глины без металлов;
3. CS-Sorb-6890 (M) – адсорбент на основе активной глины с нанесенным металлом Ni.

Характеристика образцов испытуемых адсорбентов приведена в табл. 1.

Исходный состав потока представлен в табл. 2.

Таблица 1. Характеристики образцов адсорбентов
Table 1. Characteristics of the adsorbent samples

Показатель Indicators	CS-Sorb-6891 (S)	CS-CL200X	CS-Sorb-6890 (M)
Основные металлы Base metals	Cu, Zn	–	Ni
Содержание металлов, % Metal content, %	10	–	10
Содержание свободной влаги (прокалка при 105 °С), мас. % Free moisture content (calcination at 105 °С), wt %	1.0	2.5	4.9
Массовая доля воды (прокалка при 195 °С), мас. % Mass fraction of water (calcination at 195 °С), wt %	6.4	5.4	5.4
Насыпная плотность, г/см ³ Bulk density, g/cm ³	0.76	0.81	0.81
Фракционный состав, % Fractional composition, %			
>2.0 мм >2.0 mm	8.5	18.4	1.9
2.0–0.25 мм 2.0–0.25 mm	90.6	81.0	90.2
<0.25 мм <0.25 mm	0.9	0.6	7.9

Таблица 2. Состав исходного потока бензола (бензольной фракции)
Table 2. Composition of the initial flow of benzene (benzene fraction)

Наименование компонента Component	Концентрация Concentration
Бензол Benzene	98.99 мас. % 98.99 wt %
Гексен Hexene	1 мас. % 1 wt %
2-Пропантиол 2-Propanethiol	21–28 м.д. 21–28 ppm

Результаты, достигаемые в лабораторных условиях при очистке потока бензола на адсорбентах, приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, образцы показали различную способность удалять сернистые и непредельные соединения при очистке модельной смеси от примесей. При этом образец CS-Sorb-6891 (S) проявил наибольшую активность в удалении сернистых соединений, но практически не оказывал влияния на концентрацию непредельных. Образец CS-CL200X (глина без металлов), как и ожидалось, наименее активен в очистке от сернистых соединений. Образец CS-Sorb-6890 (M) показал наилучшие результаты: на нем эффективно проходила очистка и от непредельных, и от сернистых соединений. Однако активность очистки от непредельных соединений была несколько ниже, чем у образца CS-CL200X, а глубина очистки от сернистых несколько ниже, чем у образца CS-Sorb-6891 (S) при данной температуре.

Результаты опытно-промышленных испытаний

Поскольку CS-Sorb-6890 (M) показал хорошие результаты очистки в процессе лабораторных исследований, было принято решение использовать

его в опытно-промышленных испытаниях на одном из предприятий отрасли. Содержание сернистых соединений в поступающей бензольной фракции составляло от 0.1 до 3.2 м.д. Для наглядного подтверждения эффективности образца было проведено сравнение в менее благоприятных условиях с промышленными адсорбентами R-01 и R-02. Параметры работы пилотной установки и промышленных адсорбентов приведены в табл. 4.

Опытно-промышленные испытания проводили 7 дней (3 дня на отладку режима, 4 дня на стабилизированный режим), в результате которых были получены следующие данные (серым цветом отмечен стабилизированный пробег и усредненные данные) (табл. 5).

На рис. 4–6 представлено сравнение пилотного и промышленных адсорберов по удалению непредельных и сернистых соединений.

Результаты испытаний показали, что адсорбент CS-Sorb-6890 (M) обеспечил стабильное удаление сернистых соединений и непредельных углеводородов за весь период испытаний. Общую серу удалось снизить до средней концентрации 0.41 м.д. Для промышленных адсорберов R-01 и R-02 среднее значение концентрации сернистых соединений на выходе

Таблица 3. Показатели работы образцов адсорбента
Table 3. Performance indicators of the adsorbent samples

Образец Sample	Масса пропущенного сырья, г Mass of passed raw materials, g	Концентрация сернистых соединений, м.д. Concentration of sulfur compounds, ppm	Концентрация непредельных соединений, мас. % Concentration of unsaturated compounds, wt %	Количество удаленных сернистых соединений, м.д. Number of removed sulfur compounds, ppm	Количество удаленных непредельных соединений, мас. % Number of removed unsaturated connections, wt %
CS-Sorb-6891 (S)	0.00	27.30	0.23	–	–
	98.5	0.65	0.22	26.65	0.02
	150.8	0.53	0.22	26.77	0.02
	216.3	0.57	0.23	26.73	0.00
CS-CL200X	0.00	22.99	0.20	–	–
	85.0	10.95	0.08	12.04	0.12
	98.0	12.26	0.10	10.73	0.10
	131.4	16.72	0.14	6.27	0.06
CS-Sorb-6890 (M)	0.00	28.04	0.34	–	–
	98.4	1.24	0.22	26.80	0.12
	150.1	2.56	0.24	25.49	0.10
	196.4	3.93	0.21	24.11	0.10

Таблица 4. Параметры при проведении испытаний активной глины
 Table 4. Parameters during active clay testing

№	Параметр Parameter	В промышленном адсорбере R-01/R-02 In the industrial adsorber R-01/R-02	В пилотном адсорбере R-1 In the pilot adsorber R-1
1	Расход бензольной фракции на один адсорбер Consumption of benzene fraction per adsorber	7500 кг/ч 7500 kg/h	1200–1500 мл/ч (20–25 мл/мин) 1200–1500 mL/h (20–25 mL/min)
2	Объем адсорбента в одном адсорбере Adsorbent volume in one adsorber	22.7 м ³ 22.7 m ³	550 см ³ 550 cm ³
3	Объемная скорость потока Volumetric flow rate	0.4 ч ⁻¹ 0.4 h ⁻¹	2.2–2.7 ч ⁻¹ 2.2–2.7 h ⁻¹
4	Температура в адсорбере Temperature in the adsorber	≥170 °C ≥170 °C	35–45 °C 35–45 °C
5	Давление в адсорбере Pressure in the adsorber	7.5–28 кгс/см ² 7.5–28 kgf/cm ²	7.5–8.5 кгс/см ² 7.5–8.5 kgf/cm ²

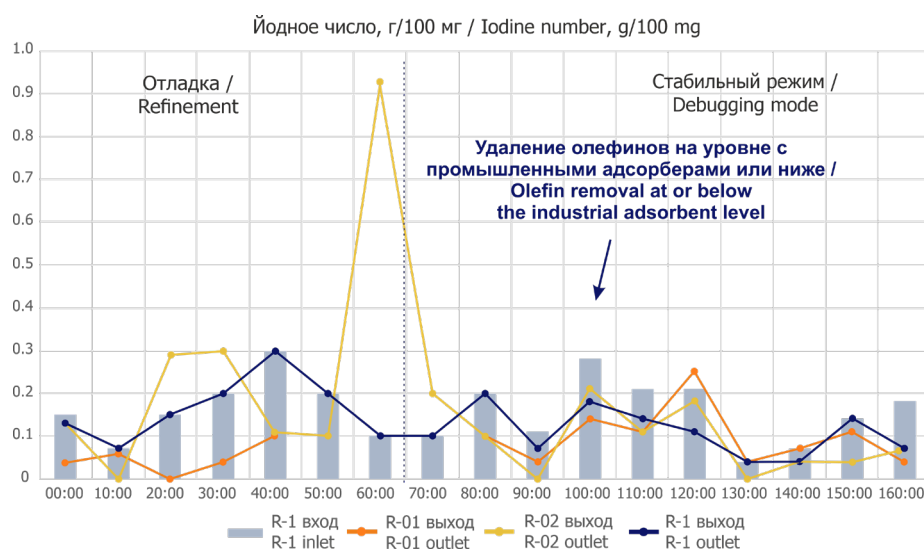


Рис. 4. Йодное число в потоке на входе и выходе из адсорберов.
 Fig. 4. Iodine number in the flow at the inlet and outlet of the adsorbers.

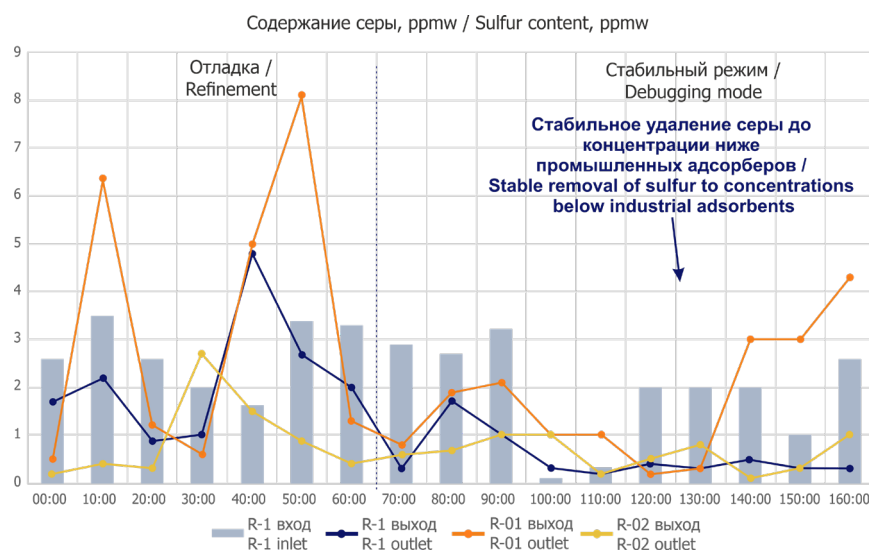


Рис. 5. Содержание серы в потоке на входе и выходе из адсорберов.
 Fig. 5. Sulfur content in the flow at the inlet and outlet of the adsorbers.

Таблица 5. Результаты опытно-промышленных испытаний адсорберов
Table 5. Pilot test results of the adsorbents

Точка отбора Selection point	Исходная бензольная фракция (вход в адсорбер R-1) Initial benzene fraction (entrance to the adsorber R-1)		Выход пилотного адсорбера R-1 Output of the pilot adsorber R-1		Выход промышленного адсорбера R-01 Output of industrial adsorber R-01		Выход промышленного адсорбера R-02 Output of industrial adsorber R-02	
	Йодное число, г/100 г Iodine number, g/100 g	Серя, м.д. по весу Sulfur, ppmw	Йодное число, г/100 г Iodine number, g/100 g	Серя, м.д. по весу Sulfur, ppmw	Йодное число, г/100 г Iodine number, g/100 g	Серя, м.д. по весу Sulfur, ppmw	Йодное число, г/100 г Iodine number, g/100 g	Серя, м.д. по весу Sulfur, ppmw
00:00	0.15	2.60	0.13	1.70	0.04	0.50	0.13	0.20
10:00	0.07	3.50	0.07	2.20	0.06	6.30	0.00	0.40
20:00	0.15	2.60	0.15	0.90	0.00	1.20	0.29	0.30
30:00	0.20	2.00	0.20	1.00	0.04	0.60	0.30	2.70
40:00	0.30	1.60	0.30	4.80	0.10	5.00	0.11	1.50
50:00	0.20	3.40	0.20	2.70	0.10	8.10	0.10	0.90
60:00	0.10	3.30	0.10	2.00	0.92	1.30	0.92	0.40
70:00	0.10	2.90	0.10	0.30	0.20	0.80	0.20	0.60
80:00	0.20	2.70	0.20	1.70	0.10	1.90	0.10	0.70
90:00	0.11	3.20	0.07	1.00	0.04	2.10	0.00	1.00
100:00	0.28	0.10	0.18	0.30	0.14	1.00	0.21	1.00
110:00	0.21	0.30	0.14	0.20	0.11	1.00	0.11	0.20
120:00	0.21	2.00	0.11	0.40	0.25	0.20	0.18	0.50
130:00	0.04	2.00	0.04	0.30	0.04	0.30	0.00	0.80
140:00	0.07	2.00	0.04	0.50	0.07	3.00	0.04	0.10
150:00	0.14	1.00	0.14	0.30	0.11	3.00	0.04	0.30
160:00	0.18	2.60	0.07	0.30	0.04	4.30	0.07	1.00
Минимум Minimum	0.04	0.10	0.04	0.20	0.04	0.20	0.00	0.10
Максимум Maximum	0.28	3.20	0.18	1.00	0.25	4.30	0.21	1.00
Среднее Average	0.16	1.65	0.10	0.41	0.10	1.86	0.08	0.61

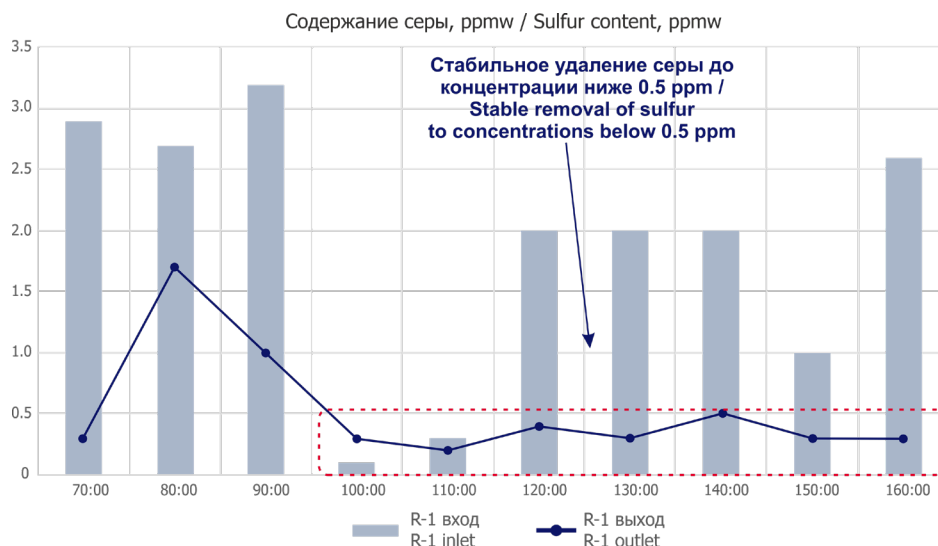


Рис. 6. Удаление серы на образце CS-Sorb-6890 (M) после стабилизации режима.
 Fig. 6. Removal of sulfur by the CS-Sorb-6890 (M) sample after regime stabilization.

Таблица 6. Достигнутые показатели адсорбентов при опытно-промышленных испытаниях
 Table 6. Achieved adsorbent indicators during pilot tests

Показатель Indicator	Результаты для образца CS-Sorb-6890 (M) в пилотном адсорбере R-1 Results for the CS-Sorb-6890 (M) sample in the R-1 pilot adsorber		Результаты для стандартного адсорбента в промышленном адсорбере Results for a standard adsorbent in an industrial adsorber			
	Средние Average	Диапазон Range	R-01		R-02	
			Средние Average	Диапазон Range	Средние Average	Диапазон Range
Содержание непредельных соединений (йодное число), мг/100 мл Content of unsaturated compounds (iodine number), mg/100 mL	100	40–180	100	40–250	80	40–210
Содержание общей серы, м.д. (мас.) Total sulfur content, ppmw	0.41	0.2–1.0	1.86	0.2–4.3	0.61	0.1–1.0

составило 1.86 и 0.61 м.д., соответственно (табл. 6). Содержание непредельных соединений на выходе из адсорбера определяется показателем йодного числа. Показатель йодного числа составил от 40 до 180 мг/100 г (среднее значение 100 мг/100 г) на выходе. Адсорбент CS-Sorb-6890 (M) в условиях менее благоприятных по сравнению с промышленными адсорберами R-01 и R-02 (объемная скорость в 5.5–6 раз выше, температура на ~130 °C ниже) показал аналогичную эффективность по удалению непредельных соединений и более высокую эффективность по удалению сернистых соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан модифицированный адсорбент на основе активной глины CS-Sorb-6890 (M), тестирование

которого проводилось в лабораторных и опытно-промышленных условиях. Результаты лабораторных испытаний свидетельствуют, что исследованные образцы обладают разной сорбционной способностью по отношению к сернистым и непредельным соединениям. В условиях опытно-промышленного тестирования доказано, что адсорбент CS-Sorb-6890 (M) успешно очищает бензольную фракцию от олефинов и сернистых соединений одновременно. Содержание общей серы после очистки составило 0.41 м.д. в потоке, минимальное значение йодного числа – 40 мг/100 г.

Результаты свидетельствуют о реальной возможности очистки бензольной фракции от сернистых и непредельных соединений только в одном аппарате, что позволяет гарантированно получать товарный

бензол заданного качества без изменения технологической схемы производства, используя только существующее оборудование.

Вклад авторов

Б.Ю. Малышкин – разработка концепции научной работы, химического состава адсорбента, консультация по вопросам методологии и проведения исследования;

И.П. Семёнов – разработка концепции научной работы, консультация по вопросам методологии и проведения исследования, редактирование текста статьи;

Д.С. Сазонов – консультация по вопросам методологии и проведения исследования;

И.О. Путенихин – разработка концепции научной работы, консультация по вопросам методологии и проведения исследования;

Е.Ю. Семенихина – сбор и обработка материала, написание текста статьи.

Authors' contribution

B.Yu. Malyskin – development of the concept of scientific work, the chemical composition of the adsorbent, advice on methodology and research;

I.P. Semenov – development of the concept of scientific work, consultation on methodology and research, editing the text of the article;

D.S. Sazonov – advice on methodology and research;

I.O. Putenikhin – development of the concept of scientific work, consultation on methodology and research;

E.Yu. Semikhina – collection and processing of material, writing the text of the article.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Т.М. Проблемы развития российской промышленности бензола. *Нефтехимический комплекс России*. 2018;10(166):25–27.
2. Серебряков Б.Р., Масагутов Р.М., Правдин В.Г. и др. *Новые процессы органического синтеза*. Под ред. Черных С.П. М.: Химия; 1989. С. 67–69.
3. Черный И.Р. *Производство сырья для нефтехимических синтезов*. М.: Химия, 1983. С. 193–203.
4. Лебедев Н.Н. *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*. М.: Химия; 1988. 592 с.
5. Анохина Е.А., Якутин Р.И., Тимошенко А.В. Очистка бензола от тиофена экстрактивной ректификацией с применением колонн с боковым отбором в паровой фазе. *Теоретические основы химической технологии*. 2021;55(5):578–586 <https://www.doi.org/10.31857/S0040357121040011>
6. Вагнер С.Э., Дьяков С.Н., Трясунов Б.Г. Сорбенты для очистки сырого коксохимического бензола. В кн.: *Химия и химическая технология: достижения и перспективы*. Материалы II Всерос. конф. Кемерово: КузГТУ; 2014.
7. Галеева Р.Г., Камалов Х.С., Аминов М.Х., Романова Г.Я., Сафиуллин Т.Р., Сафин Г.Р., Леванов В.В., Зайнуллин И.И. *Способ получения промышленного адсорбента из пalyгоркситовой глины*: пат. РФ 2080917. Заявка № 94001966/25; заявл. 21.01.1994; опубл. 10.06.1997.
8. Павлов М.Л., Махаматханов Р.А., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлова И.Н., Веклов В.А., Травкин Е.А. *Способ получения адсорбента для очистки ароматического сырья от непредельных углеводородов*: пат. РФ 231785. Заявка № 2006124154/15; заявл. 05.07.2006; опубл. 02.27.2008.

REFERENCES

1. Kuznetsova T.M. Problems of development of the Russian benzene industry. *Neftekhimicheskii kompleks Rossii = Oil & Chemical complex of Russia*. 2018;10(166):25–27 (in Russ.).
2. Serebryakov B.R., Masagutov R.M., Pravdin V.G., et al. *Novye protsessy organicheskogo sinteza (New processes of organic synthesis)*. Chernykh S.P. (Ed). Moscow: Khimiya; 1989. P. 67–69 (in Russ.).
3. Chernyi I.R. *Proizvodstvo syr'ya dlya neftekhimicheskikh sintezov (Production of raw materials for petrochemical syntheses)*. Moscow: Khimiya; 1983. P. 193–203 (in Russ.).
4. Lebedev N.N. *Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza (Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis)*. Moscow: Khimiya; 1988. 592 p. (in Russ.).
5. Anokhina E.A., Yakutin R.I., Timoshenko A.V. Purifying benzene from thiophene by extractive distillation using columns with side withdrawal in the vapor phase. *Theor. Found Chem. Eng.* 2021;55(5):880–887 (in Russ.). <https://www.doi.org/10.31857/S0040357121040011>
6. Vagner S.E., D'yakov S.N., Tryasunov B.G. Sorbents for purification of crude coke-chemical benzene. In: *Chemistry and Chemical Technology: Achievements and Prospects*. Materials II All-Russian Conf. Kemerovo: KuzGTU; 2014.
7. Galeeva R.G., Kamalov Kh.S., Aminov M.Kh., Romanova G.Ya., Safiullin T.R., Safin G.R., Levanov V.V., Zainullin I.I. *Method for producing an industrial adsorbent from palygorskite clay*: Pat. RF 2080917. Publ. 06.10.1977 (in Russ.).

9. Бодрый А.Б., Усманов И.Ф., Рахматуллин Э.М., Тагиров А.Ш., Илибаев Р.С., Суркова Л.В., Коровников Е.А. *Способ получения адсорбента*: пат. РФ 2577359. Заявка № 2014140019/05; заявл. 02.10.2014; опубл. 20.03.2016.

8. Pavlov M.L., Makhmatkhanov R.A., Travkina O.S., Kutepov B.I., Pavlova I.N., Veklov V.A., Travkin E.A. *Method for obtaining an adsorbent for purification of aromatic raw materials from unsaturated hydrocarbons*: Pat. RF 231785. Publ. 02.27.2008 (in Russ.).

9. Bodryi A.B., Usmanov I.F., Rakhmatullin E.M., Tagirov A.Sh., Ilibaev R.S., Surkova L.V., Korovnikov E.A. *The method of obtaining the adsorbent*: Pat. RF 2577359. Publ. 03.20.2016 (in Russ.).

Об авторах:

Малышкин Борис Юрьевич, генеральный директор ООО «United Catalyst Technologies» (117292, Россия, Москва, Профсоюзная ул., д. 3, офис 719). E-mail: b.malyshkin@united-catalyst.com. <https://orcid.org/0000-0002-2183-7091>

Семёнов Иван Павлович, к.т.н., заместитель генерального директора – директор НТЦ ООО «United Catalyst Technologies» (117292, Россия, Москва, Профсоюзная ул., д. 3, офис 719). E-mail: i.semenov@united-catalyst.com. <https://orcid.org/0000-0002-6408-3285>

Сазонов Дмитрий Станиславович, к.т.н., менеджер по обучению персонала, продажам и техническому сервису катализаторов синтез-газа ООО «United Catalyst Technologies» (117292, Россия, Москва, Профсоюзная ул., д. 3, офис 719). E-mail: d.sazonov@united-catalyst.com. <https://orcid.org/0000-0002-5175-9055>

Путенихин Игорь Олегович, ведущий инженер-технолог ООО «United Catalyst Technologies» (117292, Россия, Москва, Профсоюзная ул., д. 3, офис 719). E-mail: i.putenikhin@united-catalyst.com. <https://orcid.org/0000-0001-5643-595X>

Семенихина Елизавета Юрьевна, инженер-технолог ООО «United Catalyst Technologies» (117292, Россия, Москва, Профсоюзная ул., д. 3, офис 719). E-mail: e.semenikhina@united-catalyst.com. <https://orcid.org/0000-0003-3633-8946>

About the authors:

Boris Yu. Malyshkin, General Director, United Catalyst Technologies (719, 3, Profsoyuznaya ul., Moscow, 117292, Russia). E-mail: b.malyshkin@united-catalyst.com. <https://orcid.org/0000-0002-2183-7091>

Ivan P. Semenov, Cand. Sci. (Eng.), Deputy General Director, Director of the Scientific and Technical Center, United Catalyst Technologies (719, 3, Profsoyuznaya ul., Moscow, 117292, Russia). E-mail: i.semenov@united-catalyst.com. <https://orcid.org/0000-0002-6408-3285>

Dmitrii S. Sazonov, Cand. Sci. (Chem.), Manager for Personnel Training, Sales and Technical Service of Synthesis Gas Catalysts, United Catalyst Technologies (719, 3, Profsoyuznaya ul., Moscow, 117292, Russia). E-mail: d.sazonov@united-catalyst.com. <https://orcid.org/0000-0002-5175-9055>

Igor O. Putenikhin, Leading Process Engineer, United Catalyst Technologies (719, 3, Profsoyuznaya ul., Moscow, 117292, Russia). E-mail: i.putenikhin@united-catalyst.com. <https://orcid.org/0000-0001-5643-595X>

Elizaveta Yu. Semenikhina, Process Engineer, United Catalyst Technologies (719, 3, Profsoyuznaya ul., Moscow, 117292, Russia). E-mail: e.semenikhina@united-catalyst.com. <https://orcid.org/0000-0003-3633-8946>

*Поступила: 29.11.2021; получена после доработки: 24.01.2022; принята к опубликованию: 17.02.2022.
The article was submitted: November 29, 2021; approved after reviewing: January 24, 2022; accepted for publication: February 17, 2022.*