

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИЯ ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

А.Г. Ахмадуллина, Б.В. Кижяев, Г.М. Нургалиева,
А.С. Шабаева, С.О. Тугуши, Н.В. Харитонов

/ВНИИУС/

На установке КТ-1 Мажейкского НПЗ для демеркаптанализации бутанбутиленовой фракции /ББФ/ в декабре 1990 г. внедрен новый процесс ДЕМЕР-ЛУВС, отличительной особенностью которого, по сравнению с известными процессами МЕРОКС [1] и ВНИИУС-12 [2], является использование

для регенерации меркаптидсодержащего щелочного раствора гетерогенного фталоцианинового катализатора сероочистки КС на полимерной основе [3]. Замена гомогенного фталоцианинового катализатора, обычно используемого в вышеперечисленных процессах, на гетерогенный существ-

δ /меркапт./ в ББФ, % мас.		Степень очистки ББФ, %	δ /меркапт./ в NaOH, % мас.	
До очистки	После очистки		До регенерации	После регенерации
0,057	0,0022	96,1	0,142	0,04
0,051	0,0002	99,6	0,137	0,03
0,031	отс.	100	0,068	0,02
0,033	0,0006	98,2	0,0086	0,005
0,041	отс.	100	0,103	0,02
0,052	0,0003	99,4	0,135	0,06
0,097	0,0014	98,6	0,201	0,06

венно улучшает технологические характеристики процесса демеркаптанализации легкого углеводородного сырья и позволяет:

исключить из технологической схемы емкость и операцию приготовления каталитического комплекса;

повысить срок службы фталоцианинового катализатора с 3-4 месяцев до 3-5 лет;

исключить расходование и попадание фталоцианинов кобальта вместе с отработанным щелочным раствором в сточные воды предприятия.

Катализатор КС изготавливается в виде удобных в эксплуатации насадочных элементов с развитой геометрической поверхностью /в виде колец Палля, лепестков и т.п./ по ТУ 38.4114-91 и загружается в регенератор одним слоем внавал, где выполняет одновременно роль эффективной насадки, улучшая массообмен между газом-окислителем и регенерируемым щелочным раствором. Полимерная природа носителя обеспечивает высокие эксплуатационные свойства катализатора в водно-щелочной среде: устойчивость к процессу щелочного гидролиза, механическую прочность, малый удельный вес и хорошие гидродинамические условия в реакторе.

Как видно из таблицы, процесс ДЕМЕР-ЛУВС с использованием катализатора КС обеспечивает глубокую демеркаптанализацию ББФ.

Регенерация меркаптидсодержащего раствора осуществляется в мягких условиях: температура 40-50°C, давление 1,2-1,5 ати, расход воздуха 100-180 м³/час.

Трехгодичная эксплуатация процесса ДЕМЕР-ЛУВС для демеркаптанализации ББФ на установке КТ-1/1 Мажейкского НПЗ показала его высокую эффективность и надежность. За этот период и по настоящее время обеспечивается стабильная очистка ББФ от меркаптановой серы с 0,08-0,09 /в исходной/ до 0,0005-0,001% мас. в

очищенной фракции. При этом срок службы щелочного раствора на установке по данным Мажейкского НПЗ составил 6-7 месяцев.

Такой большой срок службы щелочного раствора свидетельствует о незначительном образовании кислых продуктов окисления меркаптидной серы воздухом на катализаторе в процессе регенерации щелочи. Это служит также подтверждением правоты ранее полученных лабораторных данных о составе продуктов каталитического окисления меркаптидов натрия на гомогенных и гетерогенных фталоцианиновых катализаторах [4]. Согласно приведенным в этой работе [4] данным для этил-, пропил- и бутил- меркаптида натрия выход кислого продукта окисления типа $R_2S O_n Na$ /где $n = 1:3$ / на катализаторах КС и дисульфодфталоцианине кобальта, используемом в процессе ВНИИУС-12 на Салаватском и Новокуйбышевском НХК, примерно одинаков и составляет 5-10% от исходного содержания меркаптидной серы. Образование аналогичного продукта было обнаружено также в присутствии нового катализатора - дихлордиоксифталоцианина кобальта, известного под названием ИВКАЗ и используемого для демеркаптанализации ББФ на Рязанском НПЗ [5]. Полярная природа образующихся кислородсодержащих продуктов, по-видимому, облегчает экстракцию меркаптанов из ББФ щелочным раствором, вследствие чего экстрагирующая способность последнего сохраняется в отношении меркаптанов даже при снижении в нем концентрации активной щелочи до 4-5% мас. и ниже. Анализ щелочного раствора, проработавшего в системе демеркаптанализации Мажейкского НПЗ более двух месяцев, показал отсутствие в нем сколько-нибудь значительных количеств сульфоновых кислот.

Большим преимуществом использования в процессе ДЕМЕР-ЛУВС фталоцианинового катализатора, закрепленного на полимер-

ном носителе в регенераторе, является также отсутствие контакта очищаемого продукта с фталоцианином кобальта в экстракторе. Это позволяет исключить возможность окисления меркаптидной серы непосредственно в экстракторе и загрязнения очищаемого продукта образующимися при этом дисульфидами. Попадание последних в легкое углеводородное сырье нежелательно, особенно в такое, как газ для автотранспорта, ППФ, изопентан и т.п., где недопустимо присутствие жидкого остатка и жестко лимитировано содержание общей серы.

Причиной попадания дисульфидов в очищаемый продукт может быть как их унос из регенератора вследствие плохой отмычки и отделения от щелочи, так и непосредственное образование в экстракторе за счет окисления меркаптанов самим фталоцианином кобальта, содержащим атом кобальта в окисленном состоянии, либо кислородом, попадающим из регенератора со щелочью в хемосорбированном на катализаторе состоянии или растворенном в щелочи. Последнее обычно наблюдается при проведении слишком глубокой регенерации меркаптидсодержащей щелочи, которую трудно избежать при использовании высокоактивных гомогенных фталоцианиновых катализаторов в связи наличия значительных колебаний исходной концентрации меркаптановой серы в очищаемых продуктах и трудности осуществления четкого контроля за температурой и расходом воздуха в регенераторе.

Учитывая вышеизложенное, для демеркаптанации легкого углеводородного сырья, когда предъявляются жесткие требования к содержанию общей серы и жидкого остатка и не требуется получение дисульфидов, предпочтительно применение процесса ДЕМЕР-ЛУВС на основе гетерогенных фталоцианиновых катализаторов типа КС.

Такой процесс был успешно внедрен в октябре 1992 г. на совместном советско-греческом предприятии СП "Каримос" /Московский НПЗ/, где обеспечивается стабильно глубокая демеркаптанация ББФ с 300-400 до 2-8 ppm и экономия расхода щелочи за счет редкой замены щелочного раствора в системе /не более 1 раза в год/.

В настоящее время процесс ДЕМЕР-ЛУВС осваивается еще на трех предприятиях - Омском, ОЛ Уфимском и Лисичанском НПЗ - для демеркаптанации ББФ с установок КТ-1 и Г-43-107.

Л и т е р а т у р а

1. Пат. 448978, США.
2. А.с. 823418, СССР.
3. А.с. 1041142, СССР.
4. А х м а д у л л и н а А.Г., Орлова Л.Н., Хрущева И.К. и др. - ЖПХ, 1989. - № 1. - С.53-57.
5. В и л ь д а н о в А.Ф., Горхова С.А., Мазгаров А.М. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. - НТИС. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. - № 8. - С.15-16.