

УДК 542.943.7

ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИЯ БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ В ООО «ЛУКОЙЛ-НИЖЕГОРОДНЕФТЕОРГСИНТЕЗ»

Р.М. АХМАДУЛЛИН, А.Г. АХМАДУЛЛИНА, С.И. АГАДЖАНЫН, Г.Г. ВАСИЛЬЕВ, Н.В. ГАВРИЛОВ

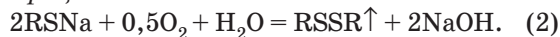
Казанский государственный технологический университет; ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»

Очистка лёгких углеводородов от меркаптанов производится их щелочной экстракцией с последующей регенерацией насыщенного меркаптидами щелочного раствора окислением кислородом воздуха в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора по реакциям:

экстракция



регенерация



Образующиеся в регенераторе органические дисульфиды не растворимы в щелочном растворе, но они хорошо растворяются в углеводородах. Поэтому из регенерированной щёлочи их тщательно удаляют промывкой бензином, либо путём длительного отстоя от щелочного раствора.

Анализ работы установок щелочной демеркаптанации лёгкого углеводородного сырья показывает [1,2], что при использовании для регенерации щёлочи **гомогенных** катализаторов, растворённых в циркулирующем щелочном растворе, окисление меркаптидов с образованием дисульфидов продолжается и вне регенератора — в трубопроводах и самом экстракторе.

Так, при обследовании американской установки «Мэрокс» Ново-Уфимского НПЗ в декабре 1977 г. было установлено, что в регенерированном щелочном растворе катализаторного комплекса на входе в экстрактор содержание дисульфидов составляло 0,0195% мас. — после его отстоя в течение 4 ч и отделения от дисульфидов (без промывки бензином). Содержание остаточной меркаптановой серы в очищенной от меркаптанов бутан-бутиленовой фракции (ББФ) составляло 5-12 ppm, а концентрация общей серы достигала 63-89 ppm.

Обследованием процесса ДМД-2 по демеркаптанации ББФ в присутствии гомогенного катализатора ИВКАЗ (КТК) на Рязанском НПЗ, проведённым в апреле 2005 г., было установлено, что содержание меркаптидов в регенерированном растворе КТК сразу после отмывки от дисульфидов бензином на 30-50% выше, чем в растворе КТК на входе в экстрактор. Это свидетельствует об окислении меркаптидов в составе КТК вне регенератора. Образовавшиеся при этом дисульфиды вместе с недоотмытыми от КТК дисульфидами переходят в экстракторе из циркулирующего щелочного раствора КТК в очищаемое сырьё, повышая в нём содержание общей серы.

В работе [1] показано, что в пропановой и бутановой фракциях Иранского НПЗ, очищенных от меркаптанов на установке ДМД-2 в присутствии катализатора ИВКАЗ, содержание общей серы, найденное по международному стандарту EN 589-2008, составляет 50 ppm без адсорбционной доочистки и ≤ 35 ppm после адсорбционной доочистки от серы на цеолитах. Содержание меркаптановой серы в очищенном бутане и пропане составляет ≤ 5 ppm.

Известно, что дисульфиды из лёгкого углеводородного сырья переходят затем в полученные на его основе высокооктановые добавки к бензинам — в МТБЭ, алкилат или полимербензин, многократно повышая в них содержание общей серы. Так, в полимердистилляте Рязанского НПЗ, полученном из ББФ с концентрацией меркаптановой серы 2 ppm и дисульфидной серы около 20 ppm, содержание общей серы достигало 200-400 ppm [2].

В связи с ужесточением норм на содержание общей серы в автомобильных топливах в 2012 г. до требований Евро 4 — не более 50 ppm [3], для регенерации насыщенного меркаптидами щелочного экстрагента необходимо использовать **гетерогенный** катализатор, каталитически активные компоненты которого не будут уноситься с регенерируемой щёлочью. Как показано в работе [4], окисление меркаптидов в щелочном растворе при отсутствии катализатора практически не идёт. Это особенно актуально для демеркаптанации бутановых фракций, являющихся сырьём для производства вышеперечисленных высокооктановых добавок к бензинам, содержание серы в которых так же, как в бензинах, должно быть строго лимитировано.

Из известных гетерогенных катализаторов указанным требованиям полностью удовлетворяет **полимерный катализатор КСМ**, каталитически активные компоненты которого не растворимы в щелочном растворе, а технология нанесения активных компонентов на полимерный носитель обеспечивает их прочное удерживание в составе катализатора, в отличие от гетерогенных катализаторов, приготовленных адсорбционной пропиткой активированного угля или углеволокнистой ткани (УВКО) каталитически активными компонентами (КТК). Это исключает попадание солей тяжёлых металлов из катализатора КСМ в циркулирующий щелочной раствор, т.е. образование дисульфидов вне регенератора. Катализатор КСМ изготовлен в виде удобных в эксплуатации блочных насадочных элементов с развитой

