

О НОВЫХ РАЗРАБОТКАХ И ВНЕДРЕНИЯХ В ОБЛАСТИ СЕРООЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М.

На основании анализа существующих методов сероочистки легких углеводородов рекомендован метод щелочной экстракции меркаптанов «Демер-ЛУВС», хорошо зарекомендовавший себя при очистке ББФ на 7 НПЗ. Использование в этом процессе катализатора КСМ на полимерном носителе для регенерации насыщенных меркаптидами щелочных растворов позволило увеличить срок службы катализатора до 10 лет и более, а щелочи – до 1 года.

Для очистки бензиновых фракций от меркаптанов предложен новый экстрагент «Демерус», обладающий значительно большей сероёмкостью и меньшим временем отстоя от очищаемых нефтепродуктов по сравнению с водным раствором щелочи. Его использование позволяет осуществить демеркаптанацию бензиновых фракций в одну стадию, более существенно снизить содержание в них общей серы и исключить из традиционной схемы очистки бензинов стадию окислительной дезодорации высокомолекулярных меркаптанов.

Для демеркаптанации прямогонного керосина предложено использовать процесс «Демер-КСП», осуществляемый окислением меркаптанов в дисульфиды воздухом на катализаторе КСМ в присутствии промотора КСП. Процесс не требует предварительной очистки керосина от кислых примесей и влаги и последующих водной промывки, осушки и адсорбционной доочистки керосина, т.е. он является одностадийным и практически безотходным.

Предложена комплексная схема сероочистки высокомеркаптанистых газоконденсатов и легких нефтей, включающая их стабилизацию в режиме дебутанизации для более полного выделения из них растворенного сероводорода. Газы стабилизации предложено чистить от сероводорода одним из известных способов с получением элементарной серы и затем от меркаптанов - методом «Демер-ЛУВС» или «ГСН-КСМ» на катализаторе КСМ. Из стабильного конденсата (или нефти) извлекают природные меркаптаны экстрагентом «Демерус» с

регенерацией экстрагента на катализаторе КСМ, а конденсат (нефть) затем окисляют воздухом на катализаторе КСМ в присутствии промотора КСП и направляют на гидроочистку.

О НОВЫХ РАЗРАБОТКАХ И ВНЕДРЕНИЯХ В ОБЛАСТИ СЕРООЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М.

(Казанский государственный технологический университет - КГТУ)

1. Процесс демеркаптанализации легкого углеводородного сырья – «Демер-ЛУВС».

Из существующих методов демеркаптанализации легкого углеводородного сырья наиболее широко используемыми являются методы щелочной экстракции меркаптанов с регенерацией насыщенного меркаптидами щелочного раствора окислением кислородом воздуха в присутствии гомогенного [1] или гетерогенного [2] фталоцианиновых катализаторов.

В работе [3] предлагается метод бесщелочной «сухой» демеркаптанализации сжиженных газов, бензина, керосина, газоконденсатов и нефти на катализаторе MARC пропусканием сырья с воздухом через фильтр с катализатором, либо контактированием очищаемого продукта с суспензией катализатора и стехиометрическим количеством воздуха непосредственно в потоке сырья - в трубопроводах и отстойных емкостях. Указанный метод является не регенеративным и, в отличие от экстракционных методов щелочной очистки, не позволяет извлекать меркаптаны из газов и бензинов, т.е. снижать в них содержание общей серы.

Катализатор гомогенно-каталитического процесса щелочной очистки [1] растворен или диспергирован в щелочном растворе и циркулирует вместе с ним в системе очистки от экстрактора к регенератору и обратно к экстрактору. Присутствие катализатора в щелочном растворе приводит к окислению меркаптидов с образованием дисульфидов как в регенераторе, так и вне его - в трубопроводах и в самом экстракторе (из-за наличия остаточного кислорода в регенерированном растворе щелочи). Дисульфиды, образующиеся вне регенератора, переходят в экстракторе из щелочи в очищаемый продукт, повышая в нем содержание общей серы и жидкого остатка, строго регламентируемых в газах по ГОСТ 20448-90.

Кроме того, водорастворимые фталоцианиновые катализаторы химически и термически

нестойки и подвержены гидролизу в щелочных средах, что ограничивает срок их службы в системе щелочной очистки до 3÷4 месяцев. Щелочной раствор катализатор (КТК) считается отработанным и заменяется свежим раствором КТК при снижении в нем концентрации свободной щелочи до $\leq 6\%$ масс., что ведет к загрязнению стоков щелочью и солями металлов.

Главным достоинством процесса «Демер-ЛУВС» (рис.1) по сравнению с известными отечественными и зарубежными аналогами является использование при регенерации меркаптитсодержащей щелочи гетерогенного катализатора КСМ на полимерной основе. Состав и технология приготовления катализатора КСМ обеспечивают прочное удерживание каталитически активных компонентов на полимерном носителе, их повышенную стойкость к каталитическим ядам, щелочи и термическому воздействию, стабильную активность на протяжении всего срока промышленной эксплуатации. Это исключает вымывание каталитически активных компонентов из катализатора КСМ и их попадание в щелочной раствор; необходимость периодической или непрерывной подпитки КСМ дорогостоящими солями металлов переменной валентности и нежелательное загрязнение ими промышленных стоков.

Катализатор КСМ изготовлен в виде блочной стереорегулярной насадки с развитой геометрической поверхностью, способствующей улучшению массообмена между регенерируемой щелочью и воздухом. Он стационарно закреплен в регенераторе, что ограничивает сферу действия катализатора, препятствуя окислению оставшихся в щелочи меркаптидов с образованием дисульфидов вне регенератора.

Процесс «Демер-ЛУВС» используется для очистки бутан-бутиленовой фракции (ББФ) от меркаптанов на всех установках комбинированной переработки нефти типа Г-43-107 и КТ-1 бывшего СССР - Мажейкском, Московском, Уфимском, Лисичанском и Омском НПЗ, успешно работающих с 1990 ÷ 96 годов по настоящее время. Процесс «Демер-ЛУВС» введен в 2000г. на Ново-Ярославском НПЗ для демеркаптанизации пропан-бутан-бутиленовой фракции с установки каткрекинга 1А-1М [4], а в 2008г. – на НПЗ Сибнефти и ЛУКОЙЛа.

Длительный опыт промышленной эксплуатации процесса «Демер-ЛУВС» показал, что использование гетерогенного катализатора КСМ, по сравнению с гомогенными, позволяет:

- 1) снизить капитальные и эксплуатационные затраты за счет упрощения технологической схемы процесса и сокращения количества используемого оборудования путем исключения стадий приготовления и подпитки щелочного раствора раствором КТК;
- 2) сократить расход щелочи до 0.04-0.07кг/т и повысить срок ее службы с 3÷4х месяцев до 1 года за счет доведения отработки щелочного раствора до отсутствия свободной щелочи;
- 3) увеличить срок службы фталоцианинового катализатора с 3÷4х месяцев до 10 лет;
- 4) обеспечить глубокую очистку газов от меркаптановой серы (с 0,100 до ≤0,001%мас.) на протяжении всего срока службы катализатора без его подпитки или регенерации;
- 5) резко сократить объем стоков и снизить их токсичность за счет более полной отработки щелочи и исключения попадания свободной щелочи и солей тяжелых металлов в стоки.

2. Процесс демеркаптанализации бензиновых фракций - «Демерус»

Очистка высокомеркаптанистых бензиновых фракций обычно проводится в две стадии:

1 стадия - удаление легких меркаптанов C_2-C_3 , из бензина с выделением дисульфидов при каталитической регенерации щелочного раствора окислением воздухом.

2 стадия- дезодорация бензина окислением меркаптанов C_{4+6} воздухом до дисульфидов.

Нами предлагается **одностадийный процесс** экстракционной очистки бензинов от меркаптанов (рис.1) новым экстрагентом «Демерус», состав и свойства которого позволяют извлекать из бензинов до 94% меркаптанов - против 37%, при щелочной экстракции (табл.1).

Таблица 1 - Сравнительный анализ эффективности извлечения меркаптанов экстрагентом Демерус и водно-щелочным раствором.

№ п/п	Очищаемый продукт	[S _{RSH}] _{исх.} % масс.	Демерус		20%-ный КОН	
			η _{экстр.} %	T _{отстоя}	η _{экстр.} %	T _{отстоя}
1	ШФЛУ Оренбургского ГК	0.28	97.4	1.0	45.0	3.0
2	2-метилпропантиол в декане	0.21	99.1	0.5	97.0	1.0
3	Бензин Карачаганакского ГК	0.35	94.3	7.0	37.1	20.0

4	Пермский конденсат	0.25	68.0	75.0	13.1	240.0*
5	Карачаганакский конденсат	0.23	67.4	90.0	13.0	300.0*

*- водная вытяжка в присутствии фенолфталеина окрашена

Регенерация насыщенного меркаптанами экстрагента проводится окислением воздухом на катализаторе КСМ с выделением дисульфидного масла. Экстрагент «Демерус» имеет значительно большую сероёмкость, по сравнению с водно-щелочным раствором, что позволяет:

- 1) снизить объем циркулирующего экстрагента, за счет чего уменьшить объем аппаратов;
- 2) повысить степень извлечения природных сераорганических соединений и существенно понизить содержание общей серы в бензиновой фракции;
- 3) сократить время отстоя очищенных продуктов от экстрагента и исключить необходимость их водной промывки после экстрактора;
- 4) снизить капитальные и эксплуатационные расходы за счет сокращения количества и объема используемого оборудования, занимаемых производственных площадей и снижения расхода реагентов: щелочи, воды и солей тяжелых металлов;
- 5) уменьшить объем и токсичность образующихся стоков.

3. Демеркаптанализация керосиновых фракций по способу «Демер-КСП»

Существующие способы демеркаптанализации керосинов основаны на окислении присутствующих в них коррозионно-активных меркаптанов до инертных дисульфидов кислородом воздуха в присутствии гетерогенных катализаторов в щелочной среде. Эти процессы проводятся в мягких условиях, не приводят к изменению содержания общей серы в керосине и по капвложениям на строительство установки почти в 12 раз ниже, чем установки ГО [5].

Большинство из известных способов демеркаптанализации керосина: *Мерокс* - фирмы *UOP* [6], *Мерикат* - фирмы *Мерикем*, *ДМД-1* от *ВНИИУС* [7], процесс *НИИнефтехима* [8], основано на применении катализаторов на угольной основе, приготовленных адсорбционной пропиткой активированного угля водно-щелочным раствором каталитически активных компонентов, в качестве которых используются различные водорастворимые производные

фталоцианинов кобальта, железа, либо соли меди, никеля, ванадия и т.п. Непрочность адсорбционного взаимодействия угольного носителя с каталитически активными компонентами и щелочным агентом приводит к постепенному вымыванию последних из пор носителя (угля), их уносу с очищаемым топливом и к гидролитическому распаду каталитически активных компонентов в водно-щелочной среде. Это обуславливает:

- 1) сокращение срока службы и постоянное расходование дорогостоящих солей металлов переменной валентности и щелочного агента на подпитку угольного слоя катализатора;
- 2) необходимость водной промывки демеркаптанализированного керосина от эмульгированной щелочи с последующей солевой сушкой и адсорбционной доочисткой керосина от следов металлов переменной валентности глинами или силикагелем;
- 3) многоступенчатость процесса очистки керосина и образование значительного количества стоков и твердых отходов (в виде отработанной глины либо силикагеля), загрязненных щелочью, солями тяжелых металлов и нефтепродуктами.

Главной отличительной особенностью процесса «Демер-КСП» является использование для окисления меркаптанов в керосине катализатора КСМ на полимерной основе, каталитически активные компоненты которого, в отличие от катализаторов на угольной основе, не уносятся ни с керосином, ни с промотором, что исключает необходимость периодической или непрерывной подпитки катализатора КСМ дорогостоящими соединениями металлов переменной валентности и нежелательное загрязнение ими сточных вод НПЗ.

Другим отличительным признаком процесса «Демер-КСП» является использование промотора КСП, абсолютно нерастворимого в керосине, легко и полно отделяющегося от него простой декантацией, что позволяет исключить из схемы традиционные ступени водной отмывки и сушки керосина, значительно сократить перечень используемого оборудования.

Процесс демеркаптанализации керосина по способу Демер-КСП осуществляется в одну ступень – непосредственным окислением меркаптанов растворенным в керосине кислородом воздуха на катализаторе КСМ в присутствии промотора КСП с одновременным удале-

нием содержащихся в керосине кислых примесей и части реакционной и растворенной в керосине влаги [9]. Опытная партия прямогонного керосина, очищенного по способу «Демер-КСП» на пилотной установке Московского НПЗ, успешно прошла квалификационные испытания во ВНИИНП. Лицензионные договора на его внедрение заключены с 3 ведущими НПЗ. Внедрение процесса «Демер-КСП», по сравнению с известными отечественными и зарубежными аналогами, позволяет:

- 1) снизить капитальные затраты за счет исключения из схемы узлов приготовления и подпитки катализатора, ступеней осушки и адсорбционной доочистки керосина;
- 2) сократить эксплуатационные затраты за счет снижения расхода дорогостоящих компонентов катализатора, воды и щелочи на осуществление процесса;
- 3) уменьшить объем сточных вод с установки и устранить источник загрязнения стоков предприятия солями тяжелых металлов;

4. Демеркаптанализация газоконденсатов и легких нефтей на КСМ

При гидроочистке (ГО) высокомеркаптанистого Астраханского газоконденсата было установлено, что присутствие меркаптанов в сырье приводит к образованию коксовых отложений и значительному сокращению межрегенерационного пробега установки ГО за счет термического разложения меркаптанов с последующей полимеризацией продуктов деструкции, на долю которых приходится до 60% от массы коксовых отложений [10]. Это свидетельствует о целесообразности предварительной демеркаптанализации высокомеркаптанистых газоконденсатов и легких нефтей перед их гидроочисткой. Такая схема привлекательна и с точки зрения снижения коррозионной активности сырья за счет удаления из нефтей и газоконденсатов меркаптанов, обладающих низким порогом термостабильности (140÷170°C) и вызывающих интенсивную коррозию оборудования в зонах нагрева [11].

Наиболее рациональной представляется следующая схема сероочистки нефтей и ГК (рис.4).

1. Физическая стабилизация высокомеркаптанистого газоконденсата (или нефти) в режиме дебутанизации, обеспечивающем практически полный перевод сероводорода из газокон-

денсата или легкой нефти в газы стабилизации $C_1 \div C_4$.

2. Очистка газов стабилизации от сероводорода с получением элементарной серы одним из известных способов, а затем от меркаптанов - по способу «Демер-ЛУВС» (по схеме 1)
3. Экстракционная очистка стабильного конденсата (или нефти) от меркаптанов с помощью экстрагента «Демерус» (по схеме 2).
4. Окислительное обезвреживание оставшихся в конденсате (или нефти) высокомолекулярных меркаптанов и части органических сульфидов по способу «Демер-КСП» (рис.3).
5. Фракционирование демеркаптанизированного конденсата (или нефти) с последующей гидроочисткой тяжелых высокосернистых фракций.

При малых объемах газов стабилизации и невысоком содержании сероводорода их очистку можно вести методом «ГСН - КСМ» хемосорбцией сероводорода и меркаптанов щелочным раствором. Регенерацию насыщенного сульфидами и меркаптидами щелочного раствора ведут окислением воздухом на катализаторе КСМ с периодическим выводом части отработанного щелочного раствора на УПН и подачей балансового количества свежего раствора щелочи в систему очистки (рис.5).

Демеркаптанизация стабильных нефтей и газоконденсатов экстрагентом «Демерус» позволит максимально извлечь и рационально использовать природные сераорганические соединения в виде дисульфидов - ценного сырья для нефтехимии и существенно снизить содержание общей серы в сырье. Последующая окислительная обработка демеркаптанизированного сырья позволит значительно повысить глубину гидроочистки высокосернистой дизельной фракции [12] и вакуумного газойля и увеличить продолжительность межрегенерационного пробега установки ГО газоконденсата и высокосернистых нефтяных фракций.

Кроме того, окисленные сераорганические соединения, имея более высокие температуры кипения, по сравнению с исходными, при последующей разгонке окисленного конденсата (или нефти) будут концентрироваться в высококипящих фракциях. Благодаря этому может

быть достигнуто достаточно глубокое обессеривание бензиновых и керосиновых фракций без их дополнительной гидроочистки.

За справками обращаться к патентовладельцу Ахмадуллиной А.Г.
по тел/факсу (843)269-25-28, e-mail: renal1980@rambler.ru

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Фомин В.А., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М., Луговской А.И. «Внедрение процесса демеркаптани-зации ББФ на ГФУ Рязанского НПЗ», Нефтепереработка и нефтехимия, №12, 1987г, стр14-15.
2. Ахмадуллина А.Г. Кижаяев Б.В. Нургалиева Г.М. Шабаева А.С., Тугуши С.О. Харитонов Н.В., «Гете-ро-каталитическая демеркаптанизация легкого углеводородного сырья» НП и НХ, №2, 1994г, с.39-41.
3. Мерпеисов Х.С., Исиченко И.В., Коновалов А.В., «Новая технология бесщелочной демеркаптаниза-ции углеводородного сырья на основе катализатора MARC, Нефть Газ, № 3(31) май 2007г.с. 50-52.
4. Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М., Смирнов В.А., Титова Л.Ф., Егоров С.А., «Опыт гетерогенно-каталитической демеркаптанизации сырья МТБЭ в ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез», Неф-тепереработка и нефтехимия, № 3, 2005г, стр.15-17.
5. Шарипов А.Х. Окислительной обессеривание меркаптансодержащего сырья, Химия и технология топлив и масел, №4, 1998г, с. 9-13.
6. Щербаченко В.И., Баженькин П.М., Точилев В.А., Нефтепереработка и нефтехимия, М., ЦНИИТЭнефтехим, 1979, №6, с.23-27
7. Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Новые катализаторы и процессы для очистки нефтей и нефте-продуктов от меркаптанов, Нефтехимия, 1999, том 39, № 5, с.371-378.
8. Шарипов А.Х, Кириченко Ю.Е. Демеркаптанизация керосиновых фракций с помощью поли-фталоцианина кобальта, Химия и технология топлив и масел, №1, 1998г, с. 15-18.
9. Самохвалов А.И., Шабалина Л.Н., Булгаков В.А., Ахмадуллина А.Г., Нургалиева Г.М., Шабаева А.С, Демеркаптанизация керосиновой фракции на полифталоцианиновом катализаторе, Химия и тех-нология топлив и масел, №2, 1998г., с.43-45.
10. Белинский Б.И., Бердников В.М., Вьючный Ю.И. и др. Гидроочистка меркаптансодержащего газо-конденсатного сырья, Химия и технология топлив и масел, №3, 2002г, с. 8-10.
11. Хабибуллин С.Г. КТК ожидают технические проблемы, Нефть Газ, №4, 2000г, с.77-80.
12. Харлампиди Х.Э., Чиркунов Э.В., Мустафин Х.В.Федоров Г.И., Сочетание процесса окисления и гидроочистки дизельной фракции высокосернистых нефтей - один из рациональных путей ее перера-ботки, Межвузовский сборник научн. трудов «Интенсификация химических процессов в переработке нефтяных компонентов», Нижнекамск, 1997г., с.81-85.

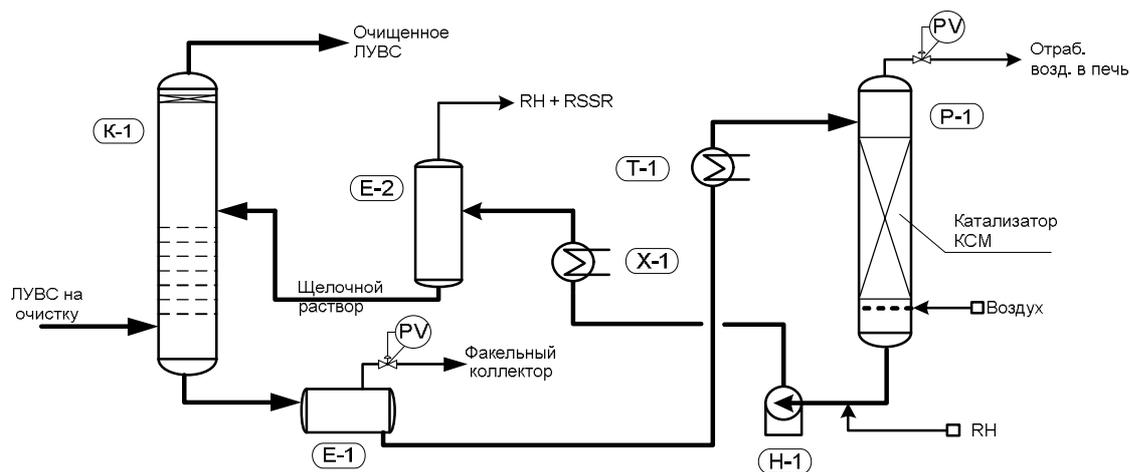


Рис. 1 Процесс демеркаптанизации легкого углеводородного сырья – «Демер-ЛУВС»

(K-1) – экстрактор; (E1) – дегазатор экстрагента; (E-2) – отстойник; (P-1) – регенератор;
 (H-1) – насос; (T-1) – нагреватель; (X-1) - охладитель

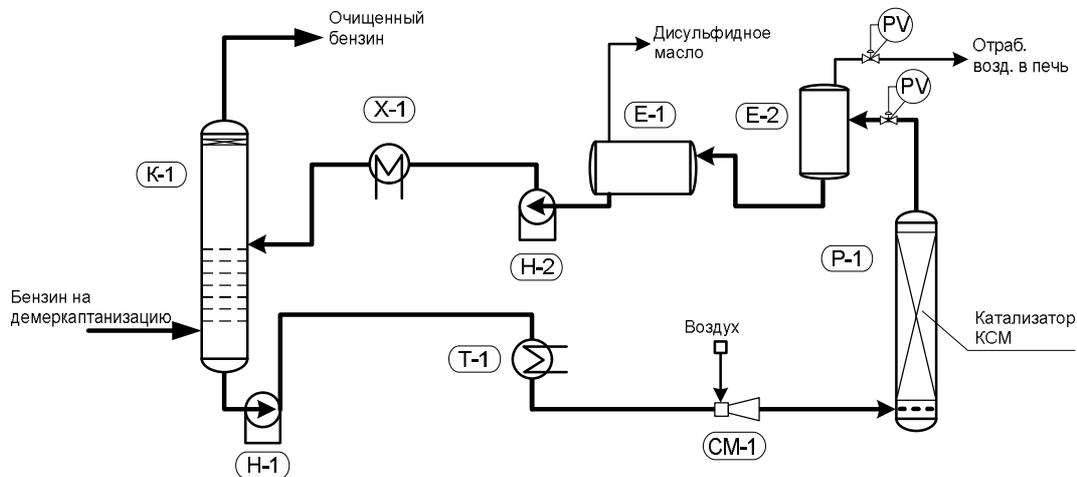


Рис. 2 Процесс демеркаптанизации бензиновых фракций - «Демерус»

(K-1) – экстрактор; (E-1) – отстойник; (E-2) сепаратор; (P-1) – регенератор; (H-1,2) – насосы;
 (T-1) – нагреватель; (X-1) – охладитель; (СМ-1) - смеситель

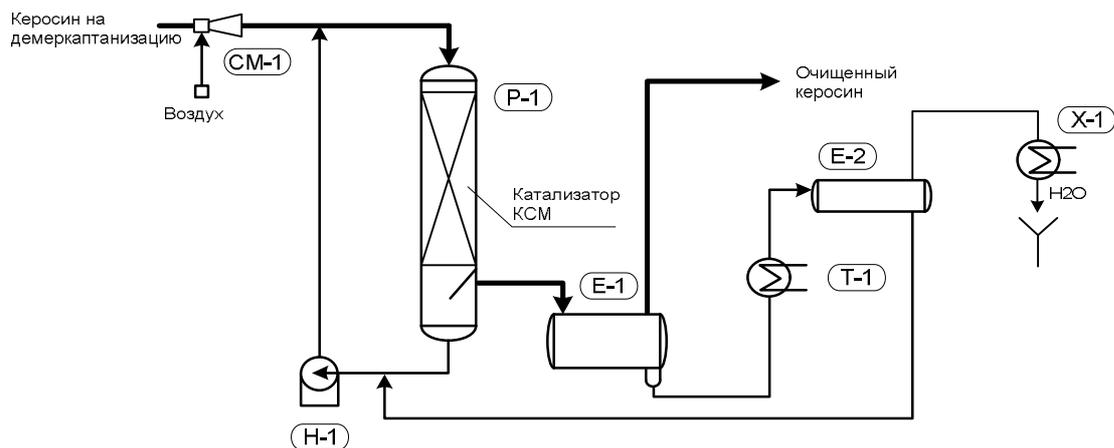


Рис. 3 Демеркаптанизация керосиновых фракций по способу «Демер-КСП»

(P-1) – реактор; (E-1) – отстойник; (E-2) испаритель; (H-1) – насос; (T-1) – нагреватель; (X-1) – охладитель; (СМ-1) - смеситель

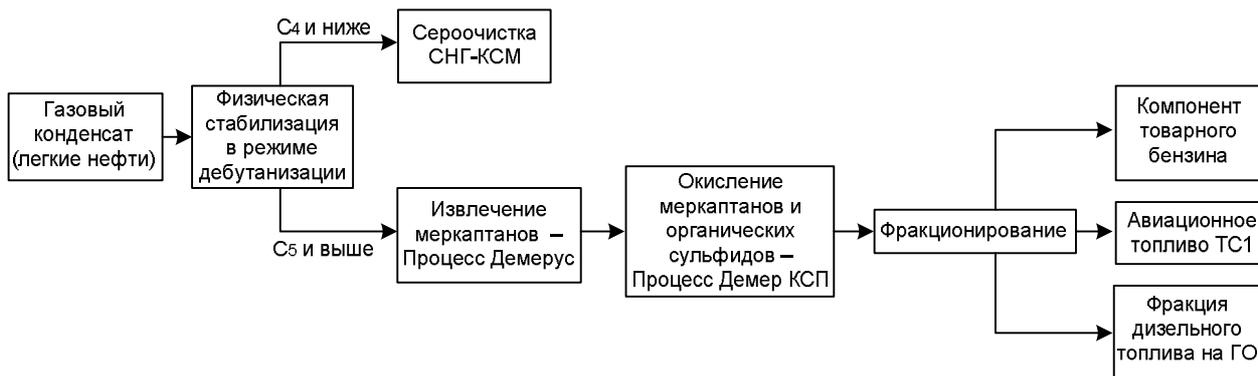


Рис.4 Схема сероочистки высокомеркаптанистых газоконденсатов и легких нефтей на КСМ

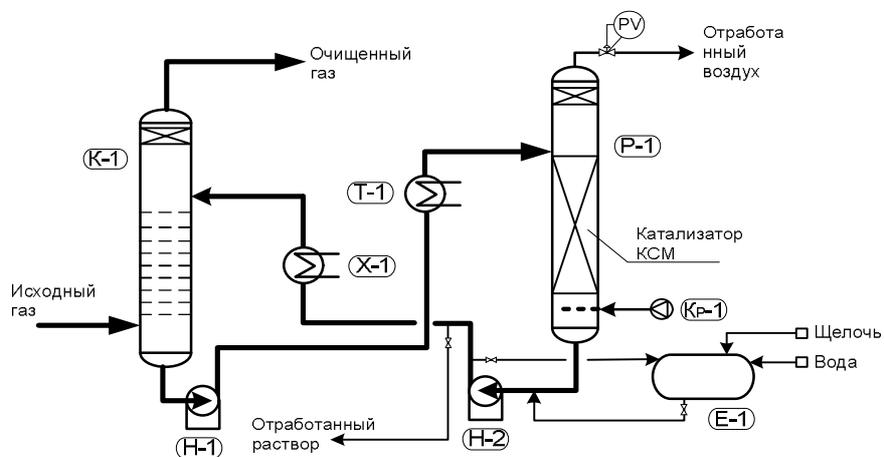


Рис.5 Сероочистка газов стабилизации по способу «СНГ-КСМ»