

**ОПЫТ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ СЫРЬЯ МТБЭ  
НА ОАО «СЛАВНЕФТЬ-ЯРОСЛАВНЕФТЕОРГСИНТЕЗ»**

Ахмадуллина А.Г.\*, Ахмадуллин Р.М.\*,  
Смирнов В.А.\*\*, Титова Л.Ф.\*\*, Егоров С.А.\*\*

(Казанский государственный технологический институт\*,  
ОАО НИИ «Ярсинтез»\*\*)

Процесс демеркаптанализации сырья установки получения метилтретичнобутилового эфира (МТБЭ) проводится путем щелочной экстракции меркаптанов из сырья с последующей регенерацией насыщенного меркаптидами щелочного экстрагента обработкой кислородом воздуха в присутствии полимерных катализаторов КС или КСМ.

Катализаторы КС и КСМ изготавливаются путем иммобилизации каталитически активных компонентов на полимерный носитель с последующим формованием в виде насадочных элементов с развитой геометрической поверхностью, обеспечивающей эффективный массообмен между газовой и водной фазами в регенераторе.

В отличие от традиционно используемых гетерогенных катализаторов, приготовленных адсорбционной пропиткой пористых углеродистых носителей растворами каталитически активных компонентов, катализаторы КС и КСМ обладают стабильной каталитической активностью и высокой механической прочностью. Они не требуют дополнительной подпитки каталитически активным компонентом на протяжении всего срока их эксплуатации.

В настоящее время такой процесс эксплуатируется, кроме ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез», еще на пяти нефтеперерабатывающих заводах: Мажейкском, Московском, Лисичанском, Омском и ОЛ Уфимском НПЗ для очистки бутан-бутиленовой фракции (ББФ) – сырья МТБЭ в составе новых комбинированных установок каталитического крекинга.

Анализ работы блоков демеркаптанализации ББФ на Мажейкском и Мос-

ковском НПЗ, внедренных соответственно в 1990 и 1992 г.г., свидетельствует об очень высокой стабильности каталитической активности катализатора. Первоначальная загрузка катализатора КС на этих предприятиях проработала без дополнительной подпитки или регенерации более 10 лет, обеспечивая высокие показатели очистки ББФ от меркаптановой серы (с 0.02-0.06 до менее 0.001% мас). Практически на всех этих установках срок службы щелочного раствора в системе очистки ББФ составил около 1 года !/.

На ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» щелочной демеркаптанизации подвергается пропан-бутан-бутиленовая фракция (ПББФ). Установка очистки ПББФ была запущена в работу в период с ноября по декабрь 2000 года на ЗАО «ЯРВАЗ» в составе ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез».

Из представленных заводом данных обследования работы блока демеркаптанизации ПББФ за 2001 и 2003 годы (табл.1,2) неожиданно обнаружилось, что на ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» имеет место постепенное снижение эффективности работы регенератора К-102. Если в 2001г. глубина регенерации щелочи в К-102 составляла в среднем 80% отн.(табл.1), то к декабрю 2003 года глубина регенерации щелочи по меркаптидной сере снизилась примерно до до 54%отн.(табл.2).

### **Анализ образцов щелочи установки синтеза МТБЭ ЗАО «ЯРВАЗ»**

Таблица 1

Наименование образца	Анализируемый компонент	24.07.01	01.08.01	10.08.01	20.08.01	среднее
Раствор щелочи из экс-трактора	NaOH <sub>общ.</sub> %	4.9	6.0	6.95	7.2	5-7
	NaOH <sub>своб.</sub> %	3.5	4.7	5.9	6.13	4-6
	-SH	0.109	0.152	0.132	0.13	0.13
Раствор щелочи из ре-генератора	NaOH <sub>общ.</sub> %	4.9	6.1	7.0	7.1	5-7
	NaOH <sub>своб.</sub> %	3.5	4.8	5.9	6.3	
	-SH	0.008	0.02	0.036	0.033	0.03

<b>Глубина регенерации %</b>	<b>92.7</b>	<b>86.8</b>	<b>72.7</b>	<b>74.6</b>	<b>80</b>
------------------------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-----------

Целью проведенного нами обследования блока демеркаптанализации ПББФ ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» было определение причин аномального поведения катализатора КСМ и меньшего срока службы щелочного раствора на данном предприятии.

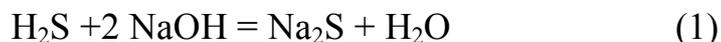
Отличительной особенностью обследуемого блока демеркаптанализации ПББФ на ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» от действующих блоков демеркаптанализации ББФ является наличие пропановой фракции и сопутствующего ей сероводорода в исходном сырье. Поэтому сырье демеркаптанализации – ПББФ перед щелочной очисткой подвергается на ГФУ данного предприятия очистке от сероводорода водным раствором моноэтаноламина (МЭА). После МЭА очистки в ПББФ остается от 0.0001 до 0.005%мас. сероводорода. Следствием этого является попадание в систему щелочной демеркаптанализации ПББФ примесей остаточного сероводорода. Присутствие сероводорода в растворе щелочного абсорбента оказывает отрицательное влияние на работу блока Демер-ПББФ как на стадии экстракции меркаптанов (К-101), так и на стадии

Дата отбора	Концентрация NaOH, % мас.		Сера в растворе NaOH, % мас.				Глубина регенерации % отн.
			Сульфидная S <sup>-2</sup>		Меркаптидная		
	общая	свобод.	до регенер	после	До регенер	после	
24.09.03					0.327	0.189	42.0
25.09.03			0.0114	0.0001	0.393	0.222	43.5
29.09.03			0.0056	0.0001	0.297	0.120	59.6
06.10.03			0.0031	0.0002	0.290	0.071	75.5
07.10.03	12.80	10.45					
10.10.03			0.0022	0.0001	0.394	0.182	69.5
14.10.03	12.88	10.80	0.0027	0.0001	0.362	0.190	47.5
17.10.03			0.0016	0.0001	0.326	0.133	59.2
<b>Среднее значение</b>			<b>0.0044</b>	<b>0.0001</b>	<b>0.341</b>	<b>0.158</b>	<b>53.7</b>

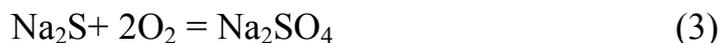
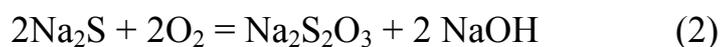
окислительной регенерации щелочного абсорбента (К-102).

**Показатели работы регенератора К-102 в октябре-ноябре 2003 года (табл.2)**

Так, примесь сероводорода в К-101 из ПББФ переходит в щелочной абсорбент, превращаясь в сульфид натрия по реакции (1):



В К-102, при обработке щелочного абсорбента кислородом воздуха в присутствии катализатора КСМ, сульфид натрия окисляется кислородом воздуха в тиосульфат по реакции (2) и сульфат натрия (3), образующихся в примерном соотношении 4:1.



Меркапид натрия в процессе окислительной регенерации щелочи на катализаторе КСМ окисляется в органические дисульфиды по реакции (4).



Как видно из стехиометрии реакций (2 - 4), на окисление одной молекулы сульфида натрия по реакциям 2 и 3 расходуется в 4-6 раз больше кислорода, чем на окисление молекулы меркаптида натрия по реакции 4, что обуславливает необходимость повышения расхода воздуха для регенерации щелочи.

За счет реакций окисления сульфидов (1-3) в щелочном абсорбенте происходит накопление балластных солей (тиосульфатов и сульфатов), а также карбоната натрия вследствие поглощения щелочью углекислого газа из воздуха, подаваемого в К-102.

Общее содержание указанных выше солей достигает 10-13% мас. Это приводит к снижению экстрагирующей активности циркулирующего щелочного раствора и создает опасность забивки трубопроводов солями. В результате возникает необходимость более частой замены или подпитки щелочного абсорбента в системе Демер-ПББФ свежим раствором щелочи.

Наибольший вред на работу блока Демер-ПББФ наносится попаданием в щелочной абсорбент водного раствора МЭА из исходной ПББФ или из бензина, прошедшего МЭА-очистку и подаваемого на блок Демер-ПББФ для отмыв-

ки регенерированной щелочи от органических дисульфидов(табл.3).

Попадание МЭА в щелочь происходит за счет его физического растворения в углеводородах и, частично, за счет механического уноса мелко диспергированных капель не отстоявшегося водного раствора МЭА из МЭА-экстрактора ПББФ или бензина от  $H_2S$ .

### Содержание воды и азотистых соединений в ПББФ и бензине

Таблица 3

Дата отбора пробы	Содержание воды , % мас		Содержание азотистых,% мас	
	ПББФ Н-101	Бензин Е-107	Бензин Н-401	ПББФ Н-101
02.10..03		0.01		
03.10.03	0.02			
07.10.03		0.02	0.00009	0.00108
08.10.03	Сл.			
14.10.03		0.02		
15.10.03	0.02		0.00007	
16.10.03			0.00008	0.0021

В процессе щелочной демеркаптанализации МЭА, растворенный в ПББФ и бензине, переходит в щелочной раствор, постепенно накапливаясь в нем.

В период работы установки в 2001-2002 гг в циркулирующем щелочном растворе в отдельных пробах полярографически было обнаружено от 0,15 до 1,6 % мас. МЭА. При попадании водного раствора МЭА в щелочной абсорбент происходит разбавление и загрязнение щелочи содержащимися в МЭА водой, сероводородом и углекислым газом, которые нейтрализуют активную (свободную) щелочь с образованием соответствующих солей.

Однако, главная опасность заключается в дезактивации моноэтаноламином катализаторов КС и КСМ за счет постепенного вымывания из полимерного носителя фталоцианина кобальта, частично растворимого в МЭА при нагревании. Снижение концентрации каталитически активного компонента в поверхностном слое катализаторов КС и КСМ приводит к соответствующему

снижению их каталитической активности.

Подтверждением данного предположения является отмеченное нами в период последнего обследования потемнение раствора щелочного абсорбента, после прохождения через регенератор К-102, а также заметное изменение цвета поверхностного слоя самого катализатора КСМ после его 3-х летней эксплуатации на ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез». Ни на одном другом предприятии, где демеркаптанизация подвергается ББФ и исключено попадание МЭА в щелочной раствор, такого явления не наблюдалось.

Убедительным доказательством уноса каталитически активного компонента щелочным раствором, загрязненным МЭА, является высокий выход и голубой цвет золы, полученной после прокаливания образцов щелочного абсорбента из ЯРВАЗа от 16.05.02.

Чаще всего, однако, зола при прокаливании щелочного раствора имела коричневый цвет. Возможно это связано с тем, что МЭА способен взаимодействовать с углекислым газом, сероокисью углерода, сероуглеродом и кислородом воздуха по реакциям (5)-(8) с образованием трудно разлагаемых органических солей, способных оседать на поверхности гетерогенного катализатора КСМ, блокируя его каталитически активные центры:



В период капремонта блока Демер-ПББФ на поверхности гетерогенного катализатора КСМ действительно было обнаружено наличие трудно отмываемой пленки темно-коричневого цвета. Можно предположить, что это была смесь вышеперечисленных органических солей МЭА и окислов железа, образовавшихся за счет коррозии оборудования. Известно /2/, что МЭА и его соли способны разлагаться с образованием соединений, обладающих коррозионной активностью.

И, наконец, надо отметить, что попадание МЭА в водный раствор щело-

чи нежелательно также и с точки зрения возможности его уноса с очищаемой ПББФ в ББФ вследствие растворимости МЭА в углеводородах. Присутствие МЭА в ББФ, используемой в качестве сырья в производстве МТБЭ, наряду с наличием в ней других аминов (метил- и диметиламина) приводит к снижению срока службы катализатора синтеза МТБЭ за счет дезактивации его кислотных центров.

Обследование блока Демер ППБФ, кроме того, показало, что фактическое содержание меркаптановой серы в ППБФ на ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» заметно превышает предусмотренное проектом содержание сернистых соединений в исходном сырье (630 ppm против 70 ppm по проекту), и оно примерно вдвое превышает аналогичные показатели на вышеупомянутых НПЗ (150-300ppm), на которых сырье каткрекинга проходит предварительную гидроочистку.

Обобщая вышеизложенное, можно сделать вывод о целесообразности предварительной депропанализации сырья МТБЭ с целью его очистки от сероводорода методом ректификации (или физической стабилизации) перед подачей на блок демеркаптанизации. Это позволит значительно упростить технологию подготовки сырья МТБЭ, удлинить сроки службы щелочного экстрагента и гетерогенного катализатора КСМ на стадии щелочной демеркаптанизации ББФ, а также повысить срок службы катализатора в процессе синтеза самого МТБЭ.

В случае невозможности изменения схемы необходимо добиваться более полного удаления раствора МЭА из углеводородной фракции, поступающей на демеркаптанизацию, а также увеличить объем катализатора регенерации щелочного абсорбента с учетом возросшей нагрузки по содержанию меркаптановых соединений в исходном сырье и в щелочном экстрагенте.

#### Литература

1. Ахмадуллина А.Г., Кижаяев Б.В., Нургалиева Г.М., Шабаева А.С., Тугуши С.О., Харитонов Н.В., Гетерогенно-каталитическая демеркаптанизация легкого углеводородного сырья, /Нефтепереработка и нефтехимия НТИС – М. ЦНИИТЭнефтехим, 1994, №2, с.39-41.

2. Кэмпбел Д.М., Очистка и переработка природных газов, М. Недра, 1977, с. 268

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

№ п/п	Ф.И.О.	Место работы	Адрес		Телефон	
			служебный	домашний	Служебн	Домашн.
1	Ахмадуллина Альфия Гариповна	КГТУ Кафедра Технол.СК	Г. Казань К. Маркса д. 68.	Г.Казань Ю.Фучика, 44, кв.132	8-(8432) 19-42-14	8-(8432) 69-25-28
2	Ахмадуллин Ренат Маратович	КГТУ Кафедра Технол.СК	Там же	Там же	Тот же	Тот же
3	Смирнов Владимир Александрович	ОАО НИИ «Ярсинтез»	150040 г.Ярославль Пр.Октября Дом 88	150053 г.Ярославль ул. Чехова д.12/18, кв.5	8-(0852) 27-56-65	74-83-20
4	Титова Людмила Федоровна	Там же	Там же	150000 г. Ярославль ул.Свердлова д.23 <sup>а</sup> , кв.16	Тот же	30-49-57
5	Егоров Сергей Александрович	Там же	Там же	150057 г.Ярославль Подвойского Д.7 <sup>а</sup> , кв.66	Тот же	-

Переписку вести с Ахмадуллиной А.Г.

по адресу: 420139, Казань, а/я 426, тел/факс(8432)69-25-28

от имени авторов:

Ахмадуллина А.Г.

ЦНИИТЭнефтехим  
Главному редактору журнала  
Нефтепереработка и нефтехимия,  
Москва, 113035, ул.Татьяны Макаровой

Уважаемый Редактор!

Направляем для опубликования в Вашем журнале статью Ахмадуллиной А.Г., Ахмадуллина Р.М., Смирнова В.А., Титовой Л.Ф., Егорова С.А. « Опыт гетерогенно-каталитической демеркаптанизации сырья МТБЭ на ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез», написанную по результатам обследования работы указанной установки в течение 2001-2003 годов. Согласие соавторов из ОАО НИИ «Ярсинтез» на публикацию материалов статьи в Вашем журнале прилагается.

Переписку по вопросам публикации следует вести с:

*Ахмадуллиной А.Г.* по адресу: 420139, г.Казань, а/я 426, тел. (8432)69-25-28, либо с *Титовой Л.Ф.* по адресу: 150000, г.Ярославль, ул.Свердлова, д.23<sup>а</sup>, кв.16, тел. 8-0852 30-49-57.

Приложение: Статья на 9стр, в 1 экз;

Сведения об авторах на 1 стр. в 1 экз;

Акт экспертизы на 1 стр. в 1 экз.

Письмо ОАО НИИ «Ярсинтез» о согласии на публикацию.

Дискетка с материалами статьи.

Проректор КГТУ, д.п.н., профессор

Кочнев А.М.

ОАО НИИ «Ярсинтез»

Смирнову В.А.

150040 г.Ярославль

Пр.Октября, Дом 88

***Уважаемые Владимир Александрович и Людмила Федоровна!***

Направляю Вам для оформления и отправки в журнал «Нефтепереработка и нефтехимия» откорректированный в соответствии с Вашими замечаниями вариант совместной статьи Ахмадуллиной А.Г., Ахмадуллина Р.М., Смирнова В.А., Титовой Л.Ф., Егорова С.А. « Опыт гетерогенно-каталитической демеркаптанизации сырья МТБЭ на ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез», написанной по результатам обследования работы указанной установки в течение 2001-2003 годов.

Прошу подписать последние страницы в 2-х экземплярах статьи и с сопроводительным письмом отправить их в редакцию журнала *Нефтепереработка и нефтехимия*, ЦНИИТЭнефтехим Москва, 113035, ул.Татьяны Макаровой, а 3-тий экземпляр оставить себе.

Переписку по вопросам публикации статьи можно вести с :

- Ахмадуллиной А.Г. по адресу: 420139, Казань, а/я 426 либо по тел/факсу (8432)69-25-28, либо с
- Титовой Людмилой федоровной по адресу: 150000,г..Ярославль, ул.Свердлова, д.23<sup>а</sup>, кв.16

Приложение: Текст статьи на 10 стр. в 3 экз.

*С пожеланием успехов и дальнейшего плодотворного сотрудничества*

*Ахмадуллина А.Г.*

Факс (0852) 49-85-45 для Никифорова Д.В.

***Уважаемые Дмитрий Валентинович и Валерий Витальевич!***

Направляю Вам для ознакомления 1-ую страницу отредактированной в соответствии с пожеланиями ОАО НИИ «Ярсинтез» текст совместной статьи, предназначенной для отправки в журнал «Нефтепереработка и нефтехимия», а также таблицу: *сведения об авторах*. Прошу дополнить графы таблицы вашими недостающими данными и сообщить нам Ваш электронный адрес для отправки полного текста статьи.

Прошу также сообщить результаты испытаний эффективности работы новой загрузки катализатора в пусковой период и Ваше решение по поводу дальнейшей судьбы отработанного катализатора КСМ.

*С пожеланием успехов и о плодотворного сотрудничества*

*Ахмадуллина А.Г.*

**Влияние добавок МЭА на эффективность щелочной экстракции меркаптанов из н-пентановой фракции Новокуйбышевского НКК**

$V_{RH} = 30\text{мл}$ ;  $V_{\text{щел.р-ра}} = 5\text{ мл}$ ;  $[S_{RSH}]_{\text{исх.}} = 0.034\% \text{ мас в пентане}$ ;  $[NaOH] = 40\%$

<b>NaOH, мл</b>	<b>5.0</b>	<b>4.5</b>	<b>4.0</b>	<b>3.0</b>	<b>2.5</b>	<b>2.0</b>	<b>1.0</b>
<b>МЭА, мл</b>	<b>0</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>2.0</b>	<b>2.5</b>	<b>3.0</b>	<b>4.0</b>
<b><math>S_{RSH} \% \text{ мас}</math></b>	<b>0.0084</b>	<b>0.0032</b>	<b>0.0019</b>	<b>0.0013</b>	<b>0.0012</b>	<b>0.0012</b>	<b>0.0019</b>