

А.Г.Ахмадуллина, Р.М.Ахмадуллин, С.И.Агаджанян, Л.Ш.Хамидуллина I Санкт-Петербургский Международный Форум Инновационные технологии в области получения и применения горючих и смазочных материалов / Сборник трудов форума, 2013. С.97-102

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАЛООТХОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЕ-МЕРКАПТАНИЗАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.Г.Ахмадуллина, Р.М.Ахмадуллин, С.И.Агаджанян, Л.Ш.Хамидуллина,
«Ахмадуллины – наука в технологиях», ИП Ахмадуллина А.Г., г. Казань.

В связи с ужесточением норм на содержание серы в автомобильных топливах до ≤ 50 ppm по Евро-4 и до ≤ 10 ppm по Евро-5 [1] значительно возросли требования к содержанию общей серы в сжиженных углеводородных газах (СУГ), являющихся сырьем для синтеза высокооктановых добавок к бензинам.

Демеркаптанализация СУГ проводится щелочной экстракцией меркаптанов из газов по реакции 1 с последующей окислительной регенерацией насыщенного меркаптидами щелочного раствора обработкой воздухом по реакции 2 в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора:



Анализ работы установок щелочной демеркаптанализации легкого углеводородного сырья показывает [2], что при использовании для регенерации щелочи **гомогенных** катализаторов, растворенных в циркулирующем щелочном растворе, окисление меркаптидов с образованием дисульфидов продолжается и вне регенератора – в трубопроводах и в самом экстракторе. Образующиеся при этом дисульфиды, хорошо растворимые в углеводородах, переходят в экстракторе из щелочного раствора в очищаемое сырье, приводя к повышению содержания общей серы в очищенном продукте [3-5] (табл.1).

Таблица 1. Остаточное содержание сернистых соединений в СУГ после демеркаптанализации на гомогенных и гетерогенных катализаторах:

Наименование НПЗ	Технология очистки СУГ	Катализатор регенерации щелочи	Очищаемый продукт	[S _{RSH}] ppm	[Собщ] ppm
Ново-Уфимский	МЕРОКС	Сульфоталоц.Со	ББФ	5÷12	63÷89
Рязанский	ДМД-2	ИВКАЗ-гомоген.	ББФ	2	20 [3]
Иранский	ДМД-2	ИВКАЗ-гомоген.	ПФ и БФ	5	50 [4]
ЛУКОЙЛ-НГНОС	Демер-ЛУВС	КСМ-гетероген.	БФ	5	10 [2]
ОАО ТАИФ-НК	Демер-ЛУВС	КСМ-Х-гетерог.	ППФ+ББФ	5	10 [5]

Так, обследованием работы установки ДМД-2 по демеркаптанализации ББФ Рязанского НПЗ, работающей на гомогенном катализаторе ИВКАЗ (КТК), нами было установлено [2], что содержание меркаптидов в регенерированном растворе КТК сразу по-

сле отмывки от дисульфидов бензином \approx на 30÷50% выше, чем в КТК на входе в экстрактор. Это указывает на протекание окисления меркаптидов растворенным в щелочи кислородом по пути следования щелочного раствора КТК из регенератора в экстрактор. Наличие дисульфидов было обнаружено как в ББФ Рязанского НПЗ [3], так и в ББФ с установки Мерокс Ново-Уфимского НПЗ. Вероятно, этим и объясняется повышенное содержание общей серы в пропановой и бутановой фракциях Иранского НПЗ (ПФ и БФ) – 50ppm, очищенных на катализаторе ИВКАЗ [4].

Как видно из табл.1, для снижения серы до 10 ppm демеркаптанизацию СУГ целесообразнее вести методом Демер-ЛУВС на полимерных катализаторах серии КС и КСМ [6], активные компоненты которых прочно закреплены на полимерном носителе, что исключает попадание катализатора в щелочной раствор и образование дисульфидов вне регенератора [2,5,7]. Эти катализаторы обладают высокой механической прочностью, термической и химической устойчивостью при работе в водно-щелочных средах, что обеспечивает им большой срок службы. Катализаторы КС и КСМ изготовлены в виде удобной в эксплуатации насадки с развитой геометрической поверхностью, улучшающей массообмен между щелочным раствором и воздухом в регенераторе. Привлекательность этих катализаторов заключается также в безопасности эксплуатации установок очистки за счет исключения ручной операции по приготовлению токсичного раствора катализатора, имеющей место в гомогенно-каталитическом процессе. Окисление меркаптидов на катализаторах КС и КСМ идет с получением как дисульфидов, так и продуктов более глубокого окисления – алкилтиосульфонов [8], промотирующей экстрагирующую способность щелочного раствора и его регенерацию, что позволяет увеличить глубину отработки активной щелочи в процессе Демер-ЛУВС до 1÷3%мас.

Процесс Демер-ЛУВС на катализаторе КС был разработан во ВНИИУСе [9] и с участием технологов Грозгипронефтехима Ованесовой Т.Я. и Имарова А.К. включен в типовой проект установок каткрекинга Г-43-107 и КТ-1 для демеркаптанизации ББФ секции 300, а процесс ЛОКОС на КС [5] - для очистки водного конденсата секции 100 от сульфидов. Эти процессы были внедрены на Павлодарском, Мажейкском, Московском, Уфимском, Лисичанском и Омском НПЗ при активном участии Кижаяева Б.В. и содействии главного инженера Мажейкского НПЗ Ягджиянца С.И. и генерального директора Московского НПЗ Самохвалова А.И. Позднее процесс Демер-ЛУВС на усовершенствованных нами катализаторах КСМ и КСМ-Х был внедрен на Ново-Ярославском НПЗ [10] и в ОАО ТАИФ-НК - для очистки смеси пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций (ППББФ), табл.2, а затем на АГФУ ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегоронефтеоргсинтез» - для очистки бутановой фракции (БФ) [2,5,12], рис. 1.

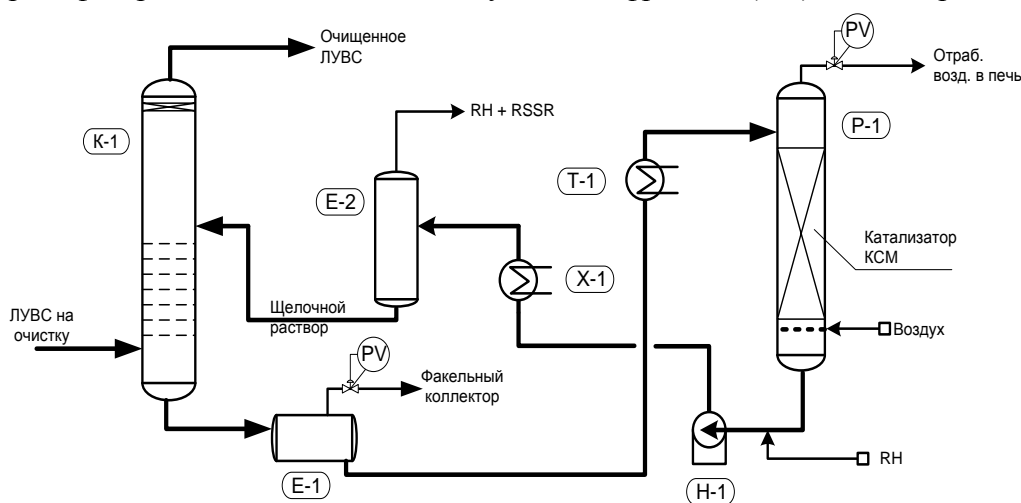


Рис. 1 Схема процесса демеркаптанализации сжиженных газов ДЕМЕР-ЛУВС (К-1) – экстрактор; (Е-1) – дегазатор экстрагента; (Е-2) – отстойник; (Р-1) – регенератор; (Н-1) – насос; (Т-1) – подогреватель ; (Х-1) - охладитель

Более чем 20-летний опыт эксплуатации катализаторов серии КС и КСМ на НПЗ России и в странах СНГ показал их значительные преимущества перед гомогенными:

1. Снижение содержания общей серы в очищаемом продукте за счет исключения его загрязнения дисульфидами;
2. Повышение срока службы катализатора и щелочи на установках сероочистки; (Срок службы катализатора КС на Мажейкском НПЗ до его замены составил 15 лет, на Омском НПЗ – 13 лет. Загрузка КСМ на Московском НПЗ работает уже 10 лет).
3. Улучшение экологических показателей блоков демеркаптанализации СУГ за счет:
 - сокращения объема образующихся сернисто-щелочных стоков (СЩС),
 - снижения концентрации свободной щелочи в СЩС;
 - исключения попадания солей тяжелых металлов в стоки.

Эти преимущества стимулировали дальнейшее внедрение гетерогенно-каталитических процессов ДЕМЕР-ЛУВС и ДЕМЕРУС на предприятиях страны. В табл. 2 приведен перечень объектов, для которых нами выданы исходные данные на проектирование этих процессов для очистки СУГ за последние 3 года.

Таблица 2

№ п/п	Назначение объекта	Краткая характеристика	Заказчик	Год ввода
1	Демеркаптанализация БФ на АГФУ	ДЕМЕР-ЛУВС на катализаторе КСМ	ООО «ЛУКОЙЛ-НГНОС»	2010
2	Демеркаптанализация смеси ППФ с ББФ	Реконструкция с заменой катализатора ИВКАЗ на катализатор КСМ-Х	ОАО «ТАИФ-НК»	2010
3	Демеркаптанализация смеси ППФ с ББФ	Реконструкция с увеличением мощности и заменой КСМ на КСМ-Х	ОАО «Славнефть-ЯНОС»	2012
4	Демеркаптанализации ББФ на КТ-1	Замена отработавшего 15 лет катализатора КСМ на блоке ДЕМЕР-ЛУВС	“ORLEN LIETUVA” Литва, Мажейкяй	2012
5	Блок щелочной очистки ППФ	Дооборудование блока очистки ППФ процессом ДЕМЕРУС на КСМ-Х	ООО «ЛУКОЙЛ-НГНОС»	2013
6	Демеркаптанализация рефлюксов ГФУ-2	Процесс ДЕМЕРУС на катализаторе КСМ-Х	ОАО «Газпромнефть-Московский НПЗ	2014
7	Блок демеркаптанализации БФ на АГФУ	Реконструкция с увеличением мощности и заменой КСМ на КСМ-Х	ООО «ЛУКОЙЛ-НГНОС»	2014
8	Демеркаптанализация сырья предельной и непредельной секций ГФУ	Процесс ДЕМЕР-ЛУВС на катализаторе КСМ	ОАО Сызранский НПЗ	2015

9	Демеркаптанализация СУГ УКПН на АВТ-6	Процесс Демерус на катализаторе КСМ-Х	ОАО «Газпромнефть- Московский НПЗ	2015
---	--	--	---	------

Применение катализаторов на полимерной основе типа КСМ и КСМ-Х позволило также значительно усовершенствовать процесс щелочной демеркаптанализации керосиновой фракции [5,11,12]. Известные процессы демеркаптанализации проводятся с фталоцианиновыми катализаторами на угольном носителе [13-15]. Из-за непрочности адсорбционного взаимодействия пористого угля с щелочным раствором катализатора (КТК) происходит его постоянное вымывание из пор носителя. Это вызывает необходимость постоянной подпитки угля и отмывки очищаемого топлива от КТК, что ведет к многостадийности с образованием отходов на всех стадиях очистки керосина (рис.2):

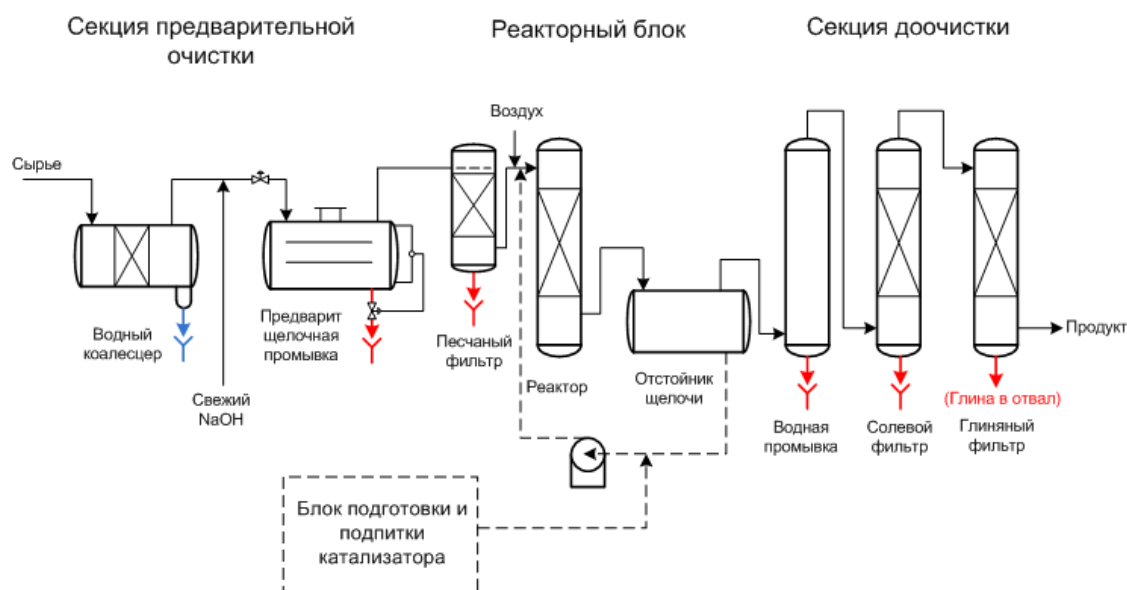


Рис.2 Типовой процесс демеркаптанализации керосина на угольном катализаторе

1. Предварительная щелочная очистка керосина от кислых примесей с образованием щелочных стоков с нафтенатами.
2. Демеркаптанализация керосина с постоянной подпиткой угля балансовым количеством унесенного КТК.
3. Водная отмывка демеркаптанализированного керосина от унесенного раствора КТК.
4. Солевая осушка обводненного керосина с образованием отходов в виде концентрированного рассола с примесью керосина, щелочи и солей тяжелых металлов.
5. Адсорбционная доочистка керосина глиной от остатков катализатора и окрашенных продуктов окисления керосина.

Ниже приведены данные фирмы Мерикем по количеству отходов, образующихся на промежуточных стадиях очистки керосина на угольных катализаторах:

- щелочная форочистка керосина от кислых примесей – 18 л СЩС /т;
- водная промывка керосина от унесенного КТК – 18 л воды /т;
- солевая осушка керосина от влаги и следов КТК – 0.26 кг соли /т;
- очистка отбеливающей глиной от следов КТК и смол ≈ 95 т шламов /год.

Взамен процессов на угольном катализаторе нами предлагается малоотходный процесс очистки керосина Демер-КСП на усовершенствованном катализаторе КСМ в комплексе с щелочным промотором окисления КСП [5,11,12]. Использование полимерного носителя вместо пористого угля позволяет исключить из традиционной схемы

стадию предварительной щелочной очистки керосина от кислых примесей. В реакторе в присутствии комплекса катализатора КСМ с щелочным промотором окисления КСП одновременно с окислением меркаптанов происходит извлечение содержащихся в керосине кислых примесей, а также части реакционной и растворенной влаги, т.е. очистка керосина от кислых примесей, меркаптанов и его осушка. Поскольку промотор окисления КСП, в отличие от щелочного раствора КТК, способен количественно отстаиваться от керосина в течение 60÷90 минут, то из схемы очистки исключаются следующие за демеркаптанризацией стадии водной отмывки и солевой осушки керосина. Поглощенные промотором КСП кислые примеси и реакционная вода удаляются из промотора в процессе его последующей регенерации: нафтенаты отделяются от промотора методом отстоя, а поглощенная влага – методом отпарки (рис.2).

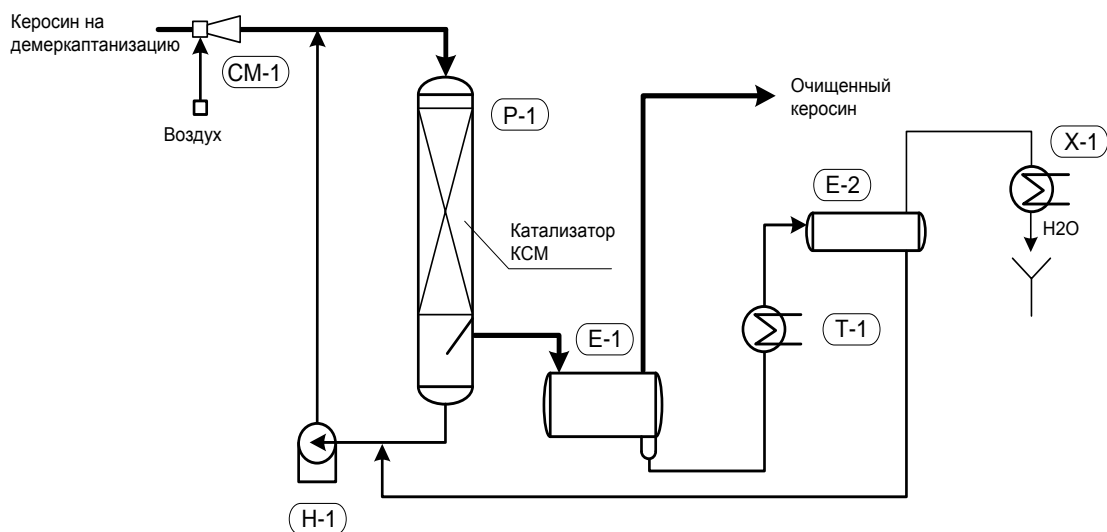


Рис.2 Принципиальная схема процесса демеркаптанризации керосина Демер-КСР
 (Р-1) – реактор; (Е-1) – отстойник; (Е-2) испаритель; (Н-1) – насос;
 (Т-1) – подогреватель; (Х-1) – охладитель; (СМ-1) - смеситель

Таким образом, существенными преимуществами процесса Демер-КСР на катализаторе КСМ по сравнению с процессами на угольном катализаторе являются:

- 1) Снижение капитальных и эксплуатационных затрат на очистку за счет исключения из схемы демеркаптанризации керосина следующих узлов:
 - предварительной щелочной очистки керосина от кислых примесей;
 - водной отмывки демеркаптанризованного керосина от КТК,
 - солевой осушки очищенного керосина от унесенной влаги,
 - адсорбционной доочистки керосина глинами от солей металлов.
- 2) Улучшение экологической обстановки на предприятии за счет устранения из схемы очистки керосина основных источников образования токсичных стоков со щелочью, нафтенатами, фенолятами, солями кобальта и отхода в виде шлама глины.

В настоящее время содержание меркаптановой серы в прямогонном керосине большинства НПЗ в 4÷10 раз превышает норму, допустимую для авиатоплив – 0.003%мас, хотя содержание общей серы в нем лишь незначительно выше допустимой нормы – 0.25÷0.30%мас. Поэтому прямогонный керосин на таких предприятиях подвергают легкой гидроочистке для удаления из него коррозионно-активных меркаптанов и одновременного снижения содержания общей серы до нормы.

С пуском установок гидрокрекинга на НПЗ появились значительные ресурсы

обессеренной керосиновой фракции. Это дает возможность вовлечь в приготовление смесового авиатоплива ТС-1 или Джет А-1 с обессеренным керосином весь объем прямогонного керосина, используя для его очистки вместо энергоемкого процесса гидроочистки значительно более дешевый способ щелочной демеркаптанизации, проводимой каталитическим окислением коррозионно-активных меркаптанов в инертные дисульфиды при $40\div 60^{\circ}\text{C}$.. По оценкам фирмы Мерикем и Шарипова А.Х. капзатраты на гидроочистку керосина, по сравнению с щелочной демеркаптанизацией, превышают в $10\div 20$ раз, а эксплуатационные затраты – в $20\div 50$ раз [10].

Учитывая актуальность решения экологических проблем и проблем энерго- и ресурсосбережения в нашей стране, считаем приоритетным внедрение гетерогенно-каталитических процессов щелочной демеркаптанизации: ДЕМЕР-ЛУВС и ДЕМЕРУС - для сжиженных газов и ДЕМЕР-КСП - для прямогонного керосина. Эти процессы по сравнению с аналогичными гомогенно-каталитическими процессами позволяют существенно снизить капитальные и эксплуатационные затраты на сероочистку и свести к минимуму количество отходов при подготовке топлив.

Литература:

1. Постановление Правительства РФ №1076 от 30.12.2008 года.
2. Р.М. Ахмадуллин, А.Г. Ахмадуллина, С.И. Агаджанян, Г.Г. Васильев, Н.В. Гаврилов. Демеркаптанизация бугановой фракции в ООО "ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез". НП и НХ, № 3, 2012, с. 12-13.
3. В.А. Фомин, А.Ф. Вильданов, А.М. Мазгаров, А.И. Луговской. Внедрение процесса демеркаптанизации ББФ на ГФУ Рязанского НПЗ. НП и НХ, №12, 1987г, стр14-15.
4. А.Ю. Копылов Автореферат докторской диссертации, Казань, 2010, с.12
5. Р.М. Ахмадуллин, А.Г. Ахмадуллина, С.И. Агаджанян, А.Р. Зарипова. Сероочистка нефтепродуктов и обезвреживание стоков на полимерном катализаторе КСМ. Нефтепереработка и нефтехимия, № 6, 2012, с.10-16.
6. Патент РФ №2110324. А.Г. Ахмадуллина, А.С.Шабаева, Г.М. Нурғалиева. Катализатор для окисления сернистых соединений. Бюл. №13. 1998.
7. А.Х. Шарипов Окислительной обессеривание меркаптансодержащего сырья. Химия и технология топлив и масел, №4, 1998г, с. 9-13.
8. А.Г.Ахмадуллина, Л.Н.Орлова, И.К.Хрущева, Н.П.Тютюрина, Д.Ф.Фазлиев Превращения меркаптидов в процессе каталитического окисления молекулярным кислородом в водно-щелочных растворах. ЖП, 1989. №1. С.53-57.
9. А.Г. Ахмадуллина, Б.В. Кижаяев, Г.М. Нурғалиева, А.С. Шабаева, С.О. Тугуши, Н.В. Харитонов. Гетеро-каталитическая демеркаптанизация легкого углеводородного сырья. Нефтепереработка и нефтехимия, №2, 1994г, с.39-41.
10. А.Г. Ахмадуллина, Р.М. Ахмадуллин, В.А. Смирнов, Л.Ф. Титова, С.А. Егоров. Опыт гетерогенно-каталитической демеркаптанизации сырья МТБЭ в ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез». Нефтепереработка и нефтехимия, № 3, 2005г, стр.15-17.
11. А.И. Самохвалов, Л.Н. Шабалина, В.А. Булгаков, А.Г. Ахмадуллина, Г.М. Нурғалиева, А.С. Шабаева, Демеркаптанизация керосиновой фракции на полифталоцианиновом катализаторе. Химия и технология топлив и масел, №2, 1998г., с.43-45.
12. А.Г. Ахмадуллина, Р.М. Ахмадуллин. О новых разработках и внедрениях в области сероочистки углеводородного сырья. Химия и технология топлив и масел. Т.44. №6, 2008.
13. В.И. Щербаченко, П.М. Баженькин, В.А. Точилов. Нефтепереработка и нефтехимия, М., ЦНИИТЭнефтехим, 1979, №6, с.23-27

14. А.Х. Шарипов, Ю.Е. Кириченко. Демеркаптанализация керосиновых фракций с помощью полифталоцианина кобальта. Химия и технология топлив и масел, №1, 1998г, с. 15-18.
15. А.М. Мазгаров, А.Ф. Вильданов. Новые катализаторы и процессы для очистки нефтей и нефтепродуктов от меркаптанов. Нефтехимия, 1999, том 39, № 5, с.371