

Импортозамещающие технологии демеркаптанзации углеводородного сырья на отечественных гетерогенных катализаторах

А.Г. Ахмадулина
директор

Р.М. Ахмадуллин
главный инженер

Л.Ш. Хамидулина
инженер

В.Н. Салин
старший научный сотрудник

НТЦ «AhmadullinS — Наука и Технологии»,
Казань, Россия

Решение экологических проблем, вопросов энерго- и ресурсосбережения, а также зависимость России от зарубежных технологий в нефтепереработке и нефтехимии обуславливают необходимость более широкого использования отечественных технологий.

Научно-технический центр (НТЦ) «AhmadullinS — Наука и Технологии» является лицензиатом запатентованных технологий DEMERUS, применяемых для очистки от меркаптанов сжиженных углеводородных газов (далее — СУГ) («Demerus LPG») [1–3] и демеркаптанзации авиационного керосина («Demerus Jet») [4–6], проводимых с использованием гетерогенного катализатора КСМ-Х [7, 8]. Активные компоненты катализатора прочно закреплены на полимерном носителе. Достигнута устойчивость к воздействию кислот и щелочей, алифатических и ароматических углеводородов при температурах до 100°C, что обеспечивает длительный срок его работы без замены и подпитки с гарантийным сроком эксплуатации не менее 8 лет.

При очистке СУГ от меркаптанов наиболее широко используется метод их щелочной экстракции с каталитической регенерацией насыщенного меркаптидами щелочного раствора окислением кислородом воздуха в присутствии гомогенных [9–11] (технологии UOP, Merichem и ВНИИУС) или гетерогенных катализаторов (технологии DEMERUS) [1–3].

При использовании гомогенного фталоцианинового катализатора, растворенного в циркулирующем щелочном растворе, процесс окисления меркаптидов продолжается и вне регенератора — в трубопроводах и в

экстракторе — из-за присутствия в щелочи катализатора и растворенного кислорода. Образующиеся при этом дисульфиды переходят в экстракторе из щелочи в очищаемый продукт, приводя к существенному увеличению в нем содержания общей серы, что неприемлемо в связи с введением жесткого экологического стандарта Евро-5 к содержанию общей серы в автотопливах и оксигенатах — не более 10 ppm, сырьем для производства которых являются непредельные СУГ.

В этой связи особую актуальность приобретает использование для регенерации щелочи гетерогенного катализатора КСМ-Х [7, 8], не растворимого в щелочном растворе, когда окисление меркаптидов в дисульфиды происходит только в объеме регенератора, исключая возможность образования дисульфидов вне регенератора и их попадание в очищаемый СУГ.

Процессы демеркаптанзации СУГ «Demerus LPG» внедрены на 7-ми НПЗ России и ближнего зарубежья: ОАО АНК «Башнефть», ОАО «Газпромнефть-МНПЗ», ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», ОАО «Славнефть-ЯНОС», ОАО «ТАИФ-НК», НК «Роснефть» — Лисичанский НПЗ, ORLEN Lietuva — Мажейкский НПЗ. Идет строительство новых установок «Demerus LPG» в ООО «Роснефть» — Сызранский НПЗ, ООО «Роснефть» — Туапсинский НПЗ, ОАО АНК «Башнефть», ОАО

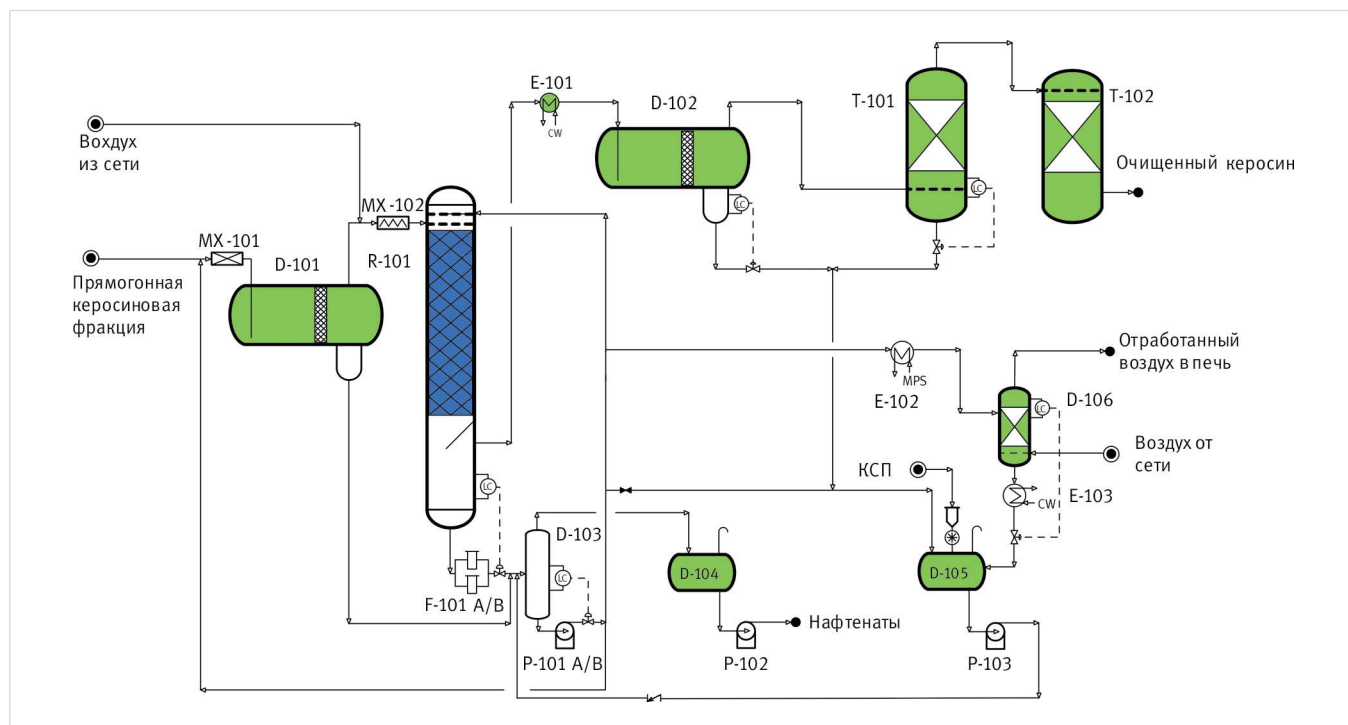


Рисунок — Принципиальная схема процесса «Demerus Jet»

«Газпромнефть-МПЗ», ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», ОАО «Мозырский НПЗ», ООО «Афипский НПЗ».

Технология очистки керосина от меркаптанов и кислых примесей

Аэропорты России испытывают нехватку авиатоплива в связи с недостаточным объемом его производства на НПЗ. В прямогонном керосине содержание меркаптановой серы в 4–10 раз выше нормы, допустимой по ГОСТ 10227-2013 для авиатоплива (не более 0,003% масс.).

По оценкам фирмы UOP капитальные затраты на гидроочистку керосина, по сравнению с ее щелочной демеркаптанизацией, превышают в 10–20 раз, а эксплуатационные затраты — в 20–50 раз [12]. В этой связи для демеркаптанизации керосиновых фракций с низким содержанием общей серы экономически более оправдано использование процесса окисления коррозионно-активных меркаптанов в инертные дисульфиды кислородом воздуха в щелочной среде при 40–60 °С в присутствии металл-фталоцианиновых катализаторов вместо их гидроочистки. С увеличением ресурсов обессеренной керосиновой фракции на НПЗ по причине введения в эксплуатацию новых установок гидрокрекинга, появилась возможность увеличения выпуска смешанного авиатоплива за счет вовлечения всего объема прямогонного керосина после его щелочной демеркаптанизации.

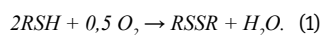
Общим недостатком зарубежных процессов щелочной демеркаптанизации керосина является нестабильная активность используемых в них катализаторов на угольной основе из-за непрочного адсорбционного взаимодействия каталитически активного компонента (далее — КТК) с пористым носителем, приводящая к постепенному вымыванию КТК из пор носителя и его уносу с очищаемым топливом; образование больших объемов стоков на стадии предварительной очистки керосиновой фракции от кислых примесей с pH = 9–11, содержащих соли нафтеновых кислот, фенолы, крезолы; образование стоков на стадиях водной промывки керосина от унесенного КТК и солевой осушки демеркаптанализированного топлива для обеспечения возможности проведения его последующей доочистки от следов КТК на глинах.

Предлагаемый отечественный процесс "Demerus Jet" [3–6], в отличие от известных процессов "Mercox" и "Mericat" [12], проводится с использованием устойчивого к износу фталоцианинового катализатора на полимерной основе КСМ-Х [7, 8] состав и технология приготовления которого обеспечивают прочное удерживание его каталитически активных компонентов на полимерном носителе, что исключает их унос и обеспечивает большой срок службы КСМ-Х без дополнительной подпитки, позволяя существенно снизить капзатраты и расход реагентов на очистку керосина от меркаптанов, кислых примесей и влаги.

Другой отличительной особенностью процесса "Demerus Jet" является использование в качестве щелочного агента промотора КСП, нерастворимого в керосине. Промотор ускоряет гетерогенно-каталитическую реакцию окислительной

дезодорации меркаптановых соединений в керосине, способствуя адсорбции реагирующих веществ и десорбции продуктов реакции с поверхности катализатора. Он обеспечивает одновременную очистку керосиновой фракции от кислых примесей и избыточной влаги, позволяя исключить солевую осушку и образование стоков на стадии предварительной очистки керосиновой фракции от кислых примесей, образуемая на этой стадии товарный продукт — концентрат солей нафтеновых кислот.

Принципиальная схема процесса "Demerus Jet" приведена на рисунке. Прямогонная керосиновая фракция, очищенная от кислых примесей (алифатических, ароматических и нафтеновых кислот, фенолов и т.п.) в D-101, поступает в смеситель МХ-101. В смеситель МХ-101 подается расчетное количество воздуха под давлением 0,8 МПа. Керосиновая фракция с растворенным в ней воздухом поступает в верх реактора R-101. Из емкости D-102 в верх реактора R-101 через распределительное устройство подается промотор окисления. Реакционная смесь проходит сверху вниз реактора R-101 через слой катализатора КСМ-Х, на поверхности которого протекает реакция окисления меркаптанов по реакции (1):



Очищенный от меркаптанов и кислых примесей керосин отделяется в кубе реактора R-101 от промотора и отводится с боковой части куба реактора R-101 через холодильник E-102 в отстойник D-102. Отстоявшийся в отстойнике D-102 от унесенного промотора, керосин направляется последовательно в песчаный фильтр Т-101 и глиняный фильтр Т-102 для тонкой доочистки керосина от следов промотора и на отгрузку потребителю. Отстоявшийся промотор с кармана отстойника D-102 и фильтра Т-101 периодически сбрасывается в емкость D-105.

Промотор, отстоявшийся в кубе реактора R-101, подается в D-103 — емкость отделения нафтенов от промотора. Нафтеновые отщепляются по уровню раздела фаз и поступают в емкость хранения нафтенов D-104. Отстоявшийся от нафтенов промотор с куба емкости D-103 насосом Р-101А/В направляется в реактор R-101 и в емкость D-101 для очистки керосина.

Предлагаемая технология успешно прошла пилотные испытания на Московском НПЗ в 1998 и 2008 годах и квалификационные испытания во ВНИИ НП [4]. В июне 2017 г. в Республике Ирак, в городе Киркук, осуществлен пуск установок для очистки уайт-спирита от меркаптанов и кислых примесей по технологии "Demerus Jet" на катализаторе КСМ-Х производительностью 40 м³/сутки. Содержание меркаптановой серы в уайт-спирите до очистки 300 ppm, после очистки — 30 ppm.

Учитывая высокую эффективность и экологичность отечественного процесса "Demerus Jet" представляет интерес его широкое внедрение на НПЗ России, а также в странах ближнего и дальнего зарубежья для решения проблемы дефицита авиатоплива вовлечением демеркаптанализированного прямогонного керосина в смешанное топливо с керосином установок гидрокрекинга.

Список литературы

1. Ахмадуллина А.Г., Кижяев Б.В., Нурғалиева Г.М., Шабеева А.С. и др. Гетерогенно-каталитическая демеркаптанизация легкого углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. 1994. № 2. С. 39–41.
2. Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина А.Г., Агаджанян С.И., Васильев Г.Г., Гаврилов Н.В. Демеркаптанизация бутановой фракции в ООО «ЛУКОЙЛ-НИЖЕГОРОДНЕФТЕОРГСИНТЕЗ» // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 3. С. 12–13.
3. Патент РФ №2173330. Способ демеркаптанизации углеводородного сырья, приоритет от 24.04.2000, кл. C10G19/00, C10G19/02, C10G19/08.
4. Samokhvalov A.I., Shabalina L.N., Bulgakov V.A., Akhmadulina A.G. and oth. Demercap-tanization of kerosine fraction on polyphthalocyanin catalyst // Химия и технология топлив и масел. 1998. № 2. С. 43–45.
5. Патент РФ №2145972. Способ очистки высококипящих углеводородных фракций от меркаптанов и кислых примесей (ДЕМЕР-КСП), приоритет от 25.05.1998, кл. C10G27/10.
6. Патент РФ №2603635. Способ демеркаптанизации углеводородного сырья приоритет от 27.05.2015, кл. C10G19/02, C10G19/08
7. Патент РФ №2110324. Катализатор для окисления сернистых соединений, приоритет от 16.07.1996, кл. B01J31/18, B01J23/75, B01J21/06
8. Патент РФ №2529500. Катализатор для окисления сернистых соединений, приоритет от 07.08.2012, кл. B01J31/18, B01J23/75, B01J21/06.
9. Вильданов А.Ф., Бажирова Н.Г., Мазгаров А.М., Дмитриченко О.И. и др. Опыт эксплуатации установок очистки бутан-бутиленовой фракции и сточных вод от сернистых соединений на Омском НПЗ с использованием гомогенного и гетерогенного катализаторов // Химия и технология топлив и масел. 2013. № 3. С. 204–210.
10. Фомин В.А., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М., Луговойской А.И. Внедрение процесса демеркаптанизации ББФ на ГФУ Рязанского НПЗ // Нефтепереработка и нефтехимия. 1987. № 12. С. 14–15.
11. Копылов А.Ю. Технологии подготовки и переработки сернистого углеводородного сырья на основе экстракционных процессов. Казань: КГТУ, 2010. 396 с.
12. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник. СПб: ЦОП «Профес-сия», 2011. 944 с.