

ОЧИСТКА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ГАЗОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

А. Г. Ахмадуллина,
С. И. Городилова,

Ю. П. Копылов, А. М. Мазгаров

Непредельные газы, получаемые при переработке нефтяных фракций на установках каталитического и термического крекинга, используются на нефтеперерабатывающих заводах в основном для производства бутан-бутиленовой фракции (ББФ) с содержанием сероорганических соединений до 0,02 % (масс.). Эта фракция является сырьем установок сернокислотного алкилирования изобутана. Получаемая одновременно с ББФ пропан-пропиленовая фракция (ППФ) с содержанием пропилена до 50% (масс.) в настоящее время не находит квалифицированного применения и используется в основном (до 85 % ресурсов) в качестве коммунально-бытового или технологического топлива. В то же время нефтехимическая промышленность испытывает острый недостаток в пропилене. Выход ППФ в расчете на весь объем непредельного сырья газифрационирующих установок (ГФУ) составляет около 30 %.

Таблица 1

Поток	Содержание серы, % (масс.)		
	H ₂ S	S _{RSH}	SCOS
Жирный газ крекинга каталитического термического	3,5 3,0	0,01 0,04	0,001 —
Рефлюкс термического крекинга	1,3	0,18	0,0005
Нестабильный бензин каталитического крекинга	0,03	0,03	—
Рефлюкс установки коксования	0,09	0,12	—
Фракция C ₃ —C ₄ (головная фракция стабилизации) ГФУ	0,005	0,208	0,0004

С целью увеличения объемов производства пропилена принято решение о строительстве на ряде НПЗ установок для его выделения из ППФ. В соответствии с ГОСТ 25043—81 содержание диеновых углеводородов в пропилене не должно превышать 0,015 % (об.), содержание сероорганических соединений (в пересчете на серу) — 5 мг/м³, влаги — не более 0,0015 % (масс.).

Для выбора рациональной технологической схемы сероочистки непредельных газов было проведено обследование группового состава сероорганических соединений в сырьевых и продуктовых потоках ГФУ Новокуйбышевского, Куйбышевского и Ангарского НПЗ (соответственно табл. 1, 2 и 3). Их содержание (в пересчете на элементную серу) определяли по усовершенствованной ВНИИУСом методике [1]; углеводородный состав — хроматографически; содержание влаги — методом Фишера (по ГОСТ 24975.5—81). Из приведенных данных видно, что в сырье ГФУ содержатся в значительных количествах сероводород, меркаптановая сера и небольшие примеси серооксида углерода.

Таблица 2

Сероорганические соединения	Содержание в головной фракции стабилизации ГФУ, % (масс.)			ППФ, % (масс.)
	до очистки	после МЭА-очистки	после щелочной очистки	
Сероводород	0,005—0,034	0,001	Отсутствуют	0,003—0,015 Следы — 0,0001
Меркаптаны	0,088—0,163	0,016—0,057	0,013—0,04	
Серооксид углерода	0,0003—0,002	0,0001—0,0002	Следы	

Очистка сырьевых потоков ГФУ от сероводорода осуществляется в настоящее время раствором моноэтаноламина (МЭА), а от меркаптанов — нерегенерируемой щелочью. Такая схема (см. табл. 2 и 3) не обеспечивает до-

Таблица 3

Сероорганические соединения	Содержание в головной фракции стабилизации, % (масс.)			ППФ, % (масс.)	ББФ, % (масс.)
	до очистки	после МЭА-очистки	после щелочной очистки		
Сероводород	2,23	0,030	Следы	0,0002	0,066 Отс.
Меркаптаны	0,359	0,091	0,074	0,057	
Серооксид углерода	0,004	0,0017	0,0001	0,0003	

статочно глубокой очистки сырья и товарных продуктов от сероорганических соединений. Для получения ППФ и ББФ, соответствующих требованиям ТУ по содержанию серы, на подавляющем большинстве НПЗ проводится щелочная доочистка этих фракций. Процесс нерегенерируемой щелочной очистки требует значительного расхода дефицитной каустической соды (около 1,4 кг на 1 т сжиженного газа по ВПО «Союзнефтеоргсинтез») и приводит к образованию больших объемов токсичных сернисто-щелочных стоков. Кроме того, при данной схеме очистки в ППФ, удовлетворяющей требованиям ТУ 38101491—79 по содержанию сероводорода, остается значительное количество меркаптановой серы (0,003—0,057 % масс.) и примесь серооксида углерода, что препятствует получению из нее пропилена в соответствии с ГОСТ 25043—81 без дополнительной очистки (см. табл. 2 и 3).

На установке концентрирования пропилена Уфимского завода синтеза спирта, построенной по проекту Уфимского филиала Гидрокаучука, предусмотрены горячая щелочная доочистка ППФ от серооксида углерода и меркаптанов, каталитическое гидрирование диеновых и ацетиленовых соединений при 165—180 °С и адсорбционная осушка на алюмогеле до точки росы (—30 °С). Горячая щелочная очистка 2—3%-ным раствором NaOH при 60—70 °С неэффективна для удаления меркаптановой серы. Кроме того, этот процесс энергозоемок и сопряжен с образованием не утилизируемых сернисто-щелочных отходов.

Для очистки сжиженных газов от меркаптанов наиболее эффективны процессы Мерокс (США) и ВНИИУС-12 [2, 3]. Первый применяется для очистки ББФ от меркаптанов на Ново-Уфимском НПЗ. Он обеспечивает снижение содержания меркаптановой серы в ББФ с 0,2—0,3 до 0,001 % (масс.). Положительный опыт использования второго процесса [2] накоплен на Новокуйбышевском НХК при демеркаптанизации п-пентановой фракции и в ПО «Салаватнефтеоргсинтез» при демеркаптанизации широкой фракции Оренбургского конденсата и прямогонных рефлюксов.

Содержание меркаптановой серы в результате очистки *n*-пентановой фракции снижается с 0,04 до 0,0003—0,001 % (масс.), а в сырье ЦГФУ и АГФУ ПО «Салаватнефтеоргсинтез» — до 0,3—0,5 до 0,0006—0,003 % (масс.), т. е. более чем на 99 % от исходного содержания.

Очистка по модифицированному способу ВНИИУС-12 [3], осуществляемая 10—15 %-ным раствором щелочи с добавкой 1—2 % (масс.) органического растворителя и 0,05 % (масс.) дисульфоталоцианина кобальта при 35—40 °С, внедрена в ПО «Салаватнефтеоргсинтез». Процесс обеспечивает более глубокую очистку сжиженных углеводородных газов от меркаптанов (до 0,0005—0,0001 % масс.), чем Мерокс и ВНИИУС-12 [2], и благодаря наличию органического растворителя в каталитическом комплексе позволяет удалять из газов практически весь серооксид углерода. Значительная часть серооксида углерода извлекается даже при нерегенерируемой щелочной очистке (см. табл. 2 и 3).

Таким образом, использование процессов каталитической щелочной очистки по способам ВНИИУС-12 для очистки головной фракции стабилизации ГФУ взамен широко используемой очистки нерегенерируемым раствором щелочи позволяет вырабатывать более качественные ББФ и ППФ. Остаточное содержание меркаптановой серы в ББФ, полученной из очищенной по способу ВНИИУС-12 головной фракции стабилизации ГФУ, снизится без дополнительной очистки до 0,001—0,003 % (масс.) при норме 0,02 % (масс.). Это позволит сократить расход серной кислоты в процессе алкилирования изобутана. По данным ГрозНИИ [4], 1 кг серосодержащих соединений может разбавить 65 кг 98 %-ной серной кислоты до 90 %-ной концентрации.

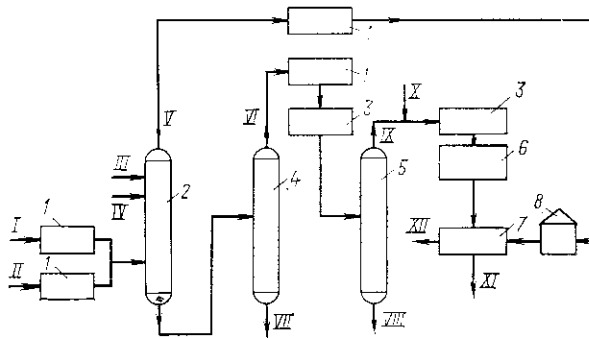
Использование процесса ВНИИУС-12 взамен процесса горячей щелочной доочистки ППФ позволит обеспечить более глубокую ее очистку от меркаптановой серы (до 0,0003 % масс.), снизить расход щелочи с 1,4 до 0,1 кг на 1 т сжиженного газа и ликвидировать источник образования токсичных сернисто-щелочных стоков.

В составе ППФ, выделенной из газов термического и каталитического крекинга на ГФУ, кроме сероорганических соединений присутствуют микропримеси диеновых и ацетиленовых углеводородов: дивинил — до 0,001; пропандиен — до 0,001; метилацетилен — до 0,0012 % (масс.). Поскольку суммарное количество диеновых и ацетиленовых углеводородов допустимо для пропилена по ГОСТ 25043—81, то, на наш взгляд, нет необходимости включать узел каталитического гидрирования в схему подготовки сырья установки концентрирования пропилена.

Содержание влаги в ППФ после предварительного отстаивания составляет 0,04 % (масс.). Для удаления этого количества влаги и доведения ее содержания в пропилене до 0,0015 % (масс.) наиболее эффективна и экономически оправдана адсорбционная осушка. В качестве адсорбента для осушки пропилена может быть рекомендован активный оксид алюминия марки А-1, получаемый на нефтеперерабатывающих предприятиях и предварительно обработанный водяным паром по технологии ВНИИУС [5]. В результате обеспечиваются высокая равновесная активность, продление срока службы и стабильность работы адсорбента.

Кроме того, как показал опыт эксплуатации узла осушки ППФ в Саратовском ПО «Нитрон», оксид алюминия имеет большую механическую прочность, чем цеолиты NaA и KA. Содержание влаги в осушенной ППФ соответствует —50 °С и ниже (по точке росы) в течение двух лет непрерывной эксплуатации адсорбента. Ориентировочный срок службы адсорбента равен двум годам, динамическая влагоемкость — 3,6 % (масс.), длительность адсорбции — 48 ч.

На основании проведенных исследований и анализа технологических схем переработки непредельных газов с получением пропилена может быть предложена следующая ком-



Комплексная схема очистки непредельных нефтезаводских газов с выделением пропилена:

1 — узел очистки моноэтаноламином; 2 — деэтанализатор; 3 — установка ВНИИУС-12; 4 — колонна стабилизации; 5 — колонна разделения фракции C_3-C_4 ; 6 — узел выделения пропилена; 7 — узел осушки Al_2O_3 ; 8 — печь для нагрева газа на регенерацию адсорбента; I — жирный газ каталитического крекинга; II — то же термического крекинга; III — нестабильный бензин каталитического крекинга; IV — то же термического крекинга; V — сухой газ; VI — головная фракция стабилизации ГФУ (C_3-C_4); VII — стабильный бензин; VIII — бутан-бутиленовая фракция; IX, X — пропан-пропиленовая фракция; XI — пропилен; XII — газы регенерации адсорбента.

плексная схема очистки непредельных газов нефтепереработки (см. рисунок). Жирные газы каталитического и термического крекингов, сухой газ и головная фракция стабилизации ГФУ (C_3-C_4) подвергаются моноэтаноламиновой очистке от сероводорода. Раствор МЭА из всех абсорберов регенерируют в одном аппарате. Фракция C_3-C_4 , очищенная от сероводорода до 0,001 % (масс.), очищается от меркаптанов по способу ВНИИУС-12.

Пропан-пропиленовая фракция с ГФУ смешивается с привозной ППФ и эта смесь подается для доочистки от меркаптанов и серооксида углерода на установку ВНИИУС-12. Катализаторный комплекс из экстракторов этой установки регенерируется также в одном регенераторе. Далее ППФ сушат на оксиде алюминия А-1. Адсорбент регенерируют сухим газом ГФУ, очищенным от сероводорода. Газ регенерации используют в качестве технологического топлива.

Данная комплексная схема очистки обеспечивает производство из непредельных нефтезаводских газов концентрированного пропилена (по ГОСТ 25043—81) и ББФ с содержанием сероорганических соединений не более 0,003 % (масс.). Она позволяет более чем в 10 раз сократить расход щелочи и количество сернисто-щелочных стоков с блоков очистки непредельных газов по сравнению с существующими схемами и заметно снизить расход серной кислоты на установке алкилирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахмадуллина А. Г., Орлова Л. Н., Нургалиева Г. М. и др. — В кн.: Совершенствование процессов сероочистки углеводородного сырья и газифракционирования. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1980, с. 158—162.
2. Мазгаров А. М., Неяглов А. В., Теляков Э. Ш. и др. — Химия и технология топлив и масел, 1976, № 12, с. 6—8.
3. А. с. 823418 (СССР).
4. Дорогощинский А. З., Лютер А. В., Вольтова Е. Г. и др. Серноокислотное алкилирование изопарафинов олефинами. М., Химия, 1970, с. 65.
5. А. с. 882586 (СССР).

ВНИИУС

К СВЕДЕНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

В октябре — ноябре 1984 г. в г. Москве будет проводиться всесоюзный семинар на тему «Совершенствование комплексной системы управления качеством продукции на предприятиях и в организациях Миннефтехимпрома СССР».

Организатор — Техническое управление Миннефтехимпрома СССР.

Обращаться по адресу: 129832, ГСП, Москва, И-90, ул. Гиляровского, д. 31, тел. 281-22-19.