

УДК [005.745:665.6](06.034).

XIII научно-практическая конференция "Новые процессы, технологии и материалы в нефтяной отрасли XXI века" РГУ Нефти и газа им. Губкина, 20-21 ноября 2012.

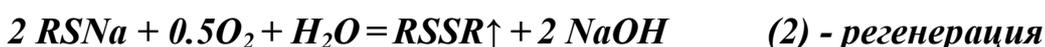
«Инновационные малоотходные технологии демеркаптанизации нефтепродуктов на полимерном катализаторе КСМ».

Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М.

(КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

1. Демеркаптанизация легкого углеводородного сырья

Демеркаптанизация легких углеводородов проводится щелочной экстракцией меркаптанов. Связанную в меркаптидах щелочь затем регенерируют окислением меркаптидов кислородом воздуха до дисульфидов в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора:



Образующиеся при этом дисульфиды не растворимы в щелочном растворе, но хорошо растворимы в углеводородах. Поэтому щелочь после регенерации тщательно промывают бензином для удаления из нее дисульфидов.

При использовании растворенных в щелочи **гомогенных катализаторов** образование дисульфидов продолжается и после регенератора – в трубопроводах и в самом экстракторе. Образующиеся при этом дисульфиды переходят в экстракторе из щелочного раствора в очищаемое углеводородное сырье, повышая содержание общей серы в очищенном продукте.

Так, в бутан-бутиленовой фракции (ББФ) Ново-Уфимского НПЗ, очищенной на установке Мерокс с использованием растворенного в щелочном растворе сульфогфталоцианина кобальта до остаточного содержания меркаптановой серы $5 \div 12$ ppm, содержание общей серы составляло $63 \div 89$ ppm. В регенерированном растворе щелочи на входе в экстрактор были обнаружены дисульфиды.

Такая же картина наблюдалась на Рязанском НПЗ при демеркаптанизации ББФ в присутствии щелочного раствора катализатора ИВКАЗ [1]. В ББФ, очищенной от меркаптановой серы до 2 ppm, содержалось около 20 ppm дисульфидной серы. Подтверждением окисления меркаптидов (2) в трубопроводах явилось обнаружение снижения концентрации меркаптидов в щелочном растворе КТК после регенератора перед входом в экстрактор \approx на 30÷50% отн.

Аналогичные результаты с гомогенным катализатором ИВКАЗ (КТК) были получены при демеркаптанизации пропановой и бутановой фракций на Иранском НПЗ [2]. При остаточном содержании меркаптанов в очищенных фракциях \leq

5ppm содержание общей серы в них, найденное по международному стандарту EN 589-2008, составляло ≈ 50 ppm. Для снижения содержания серы до ≤ 35 ppm эти фракции подвергались энергоемкой адсорбционной доочистке на цеолитах [2].

С ужесточением норм по содержанию серы в автомобильном бензине до ≤ 50 ppm по Евро-4 и до ≤ 10 ppm по Евро-5 [3] растут требования и к содержанию серы в высокооктановых добавках к бензинам, получаемых из сжиженных газов.

Демеркаптанизацию таких газов целесообразно вести на **гетерогенном катализаторе КСМ**, активные компоненты которого прочно закреплены на полимерном носителе, что исключает их попадание в циркулирующий щелочной раствор и образование дисульфидов вне регенератора [4]. С использованием этого катализатора нами разработан **процесс «Демер-ЛУВС»** для очистки сжиженных газов от меркаптанов, который внедрен на Мажейкском, Московском, Уфимском, Лисичанском, Омском НПЗ для демеркаптанизации ББФ, на Ново-Ярославском и Нижнекамском НПЗ - для очистки пропан-бутан-бутиленовой фракции (ПББФ) и в ОАО «ЛУКОЙЛ-НижегородНОС» - для очистки бутановой фракции (БФ).

Длительный опыт промышленной эксплуатации на 9 НПЗ показал его значительные преимущества перед гомогенно-каталитическими процессами [5,6]:

1. Снижение содержания общей серы в очищаемом продукте за счет исключения его загрязнения дисульфидами **до менее 10ppm;**
2. Сокращение эксплуатационных затрат за счет повышения:
 - срока службы щелочного раствора **с 3-х месяцев до 1 года**
 - срока службы катализатора **с 3-х месяцев до 10 лет;**
3. Улучшение экологических показателей блоков демеркаптанизации за счет:
 - сокращения объемов СЩС,
 - снижения концентрации свободной щелочи;
 - исключение попадания солей тяжелых металлов в стоки.

2. Сероочистка керосиновых фракций.

С пуском установок гидрокрекинга на ряде НПЗ появились значительные ресурсы обессеренной керосиновой фракции. Это дает возможность решить проблему по общей сере и увеличить выпуск дефицитного авиатоплива за счет вовлечения прямогонного керосина в изготовление смесевых топлив ТС-1 или Джет А-1 после его очистки от меркаптановой серы, содержание которой в керосине в $4\div 10$ раз превышает допустимую норму для авиатоплив – 0.003% мас.

По данным фирмы Мерикем капитальные затраты на щелочную демеркаптанизацию керосина \approx в $10\div 20$ раз ниже по сравнению с гидроочисткой, а

эксплуатационные затраты \approx в 20÷50 раз. Поэтому демеркаптанализацию керосина экономически целесообразнее проводить путем окисления коррозионно-активных меркаптанов в инертные дисульфиды в щелочной среде при 40÷60°C.

Известные процессы щелочной демеркаптанализации керосина фирм УОР, Мерикем и ВНИИУС проводятся с применением катализаторов на угольной основе [7-9]. Из-за непрочности адсорбционного взаимодействия пористого угля с щелочным раствором катализатора (КТК) происходит постоянное вымывание КТК из пор угля, что требует постоянной подпитки угля катализатором и отмывки очищаемого топлива от унесенного КТК. Это ведет к многостадийности этих процессов на угольном катализаторе с образованием токсичных отходов на промежуточных стадиях очистки керосина.

Вместо процессов на угле нами разработан 2-х стадийный регенеративный процесс демеркаптанализации керосина «Демер-КСП» на катализаторе КСМ в комплексе с разработанным нами **промотором окисления КСП**, способным полностью отстаиваться от керосина в течение 90 минут [9-11]. В реакторе процесса Демер-КСП одновременно с демеркаптанализацией идет осушка керосина и его очистка от кислых примесей (3 в 1). Извлеченные промотором кислые примеси керосина, поглощенная реакционная вода и часть растворенной влаги выделяются затем из промотора в процессе его регенерации.

Процесс «Демер-КСП» позволяет значительно снизить капитальные и эксплуатационные затраты на очистку керосина и объем выбросов вредных веществ в окружающую среду по сравнению с процессами на угольном катализаторе за счет исключения из типовой схемы 4-х узлов, являющихся основными источниками образования отходов при очистке керосина:

- щелочной очистки керосина от кислых примесей - **18л СЩС/т;**
- водной отмывки демеркаптанализированного керосина от КТК - **18 л/т;**
- солевой осушки керосина от унесенной влаги - **0.26 кг/т;**
- адсорбционной доочистки керосина глинами от солей меди - **95т/год.**

Учитывая высокую актуальность экологических проблем и проблем энерго- и ресурсосбережения, считаем целесообразным внедрение данной технологии, позволяющей существенно снизить капитальные и эксплуатационные затраты и свести к минимуму количество отходов при получении авиатоплива. Тем более, что катализатор КСМ, аналогичный используемому в данном процессе, заслужил самые высокие оценки в течении более чем 20-летней эксплуатации на 9 ведущих НПЗ России и ближнего Зарубежья при демеркаптанализации сжиженных газов.

3. Переработка высокомеркаптанистых газоконденсатов.

При переработке Астраханского газоконденсата было установлено [12], что

присутствие большого количества меркаптанов в сырье приводит к значительному сокращению межрегенерационного пробега установки гидроочистки за счет интенсивного коксообразования на катализаторе ГО вследствие полимеризации продуктов термического разложения меркаптанов. На долю таких продуктов приходится до 60% от массы коксовых отложений [12].

Приведенные данные свидетельствуют о целесообразности предварительной демеркаптанизации высокомеркаптанистого сырья перед его гидроочисткой. Такая схема привлекательна и с точки зрения снижения коррозионной активности данного сырья за счет удаления меркаптанов, вызывающих интенсивную коррозию оборудования установок АВТ и ГО в зонах нагрева вследствие низкого порога термостабильности меркаптанов (140÷170°C). На долю меркаптановой серы ряда месторождений приходится 14÷67% от содержания общей серы [13].

В настоящее время в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51858-2002 производится дезодорация таких газоконденсатов и нефтей путем окисления содержащихся в них легких меркаптанов C_1-C_2 до дисульфидов для обеспечения приемлемых условий их транспортировки до потребителя. При окислительной дезодорации в нефти полностью окисляются только метил- и этилмеркаптаны. Более тяжелые меркаптаны и образовавшиеся дисульфиды остаются в сырье, вызывая коррозию и коксоотложения при его последующей высокотемпературной переработке на установках АВТ или ГО, поскольку дисульфиды, как и меркаптаны, обладают низкой термостабильностью, разлагаясь при нагреве до $\geq 200^\circ C$.

Для улучшения условий переработки высокомеркаптанистых ГК и рационального использования содержащихся в них природных меркаптанов нами разработан процесс «Демерус» [11], отличительной особенностью которого является использование специального экстрагента, способного более полно извлекать меркаптаны из высококипящих углеводородов.

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

№ п/п	Очищаемый продукт	[S _{RSH}] _{исх.} % масс.	Экстрагент Демерус		20%-ный КОН	
			$\eta_{\text{экстр.}}\%$	$T_{\text{отстоя}}$	$\eta_{\text{экстр.}}\%$	$T_{\text{отстоя}}$
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

Из таблицы видно, что экстрагентом «Демерус» из бензиновой фракции извлекается до 94% меркаптанов против 37% - при обычной щелочной экстракции, а из газового конденсата (ГК) - до 67% меркаптанов (против 13% со щелочью), что приводит к заметному снижению содержания общей серы в ГК. Время отстоя экстрагента от очищаемого ГК не превышает 90мин.

Регенерация экстрагента «Демерус» проводится окислением содержащихся в нем меркаптидов до дисульфидов на катализаторе КСМ. При этом образуется дисульфидное масло - ценный нефтехимический продукт, являющийся эффективным осерняющим агентом катализаторов гидрогенизационных процессов и ингибитором коксообразования в процессах пиролиза углеводородов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Фомин В.А., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М., Луговской А.И. «Внедрение процесса демеркаптанации ББФ на ГФУ Рязанского НПЗ», Нефтепереработка и нефтехимия, №12, 1987г, стр14-15.
2. Копылов А.Ю. Автореферат докторской диссертации, Казань,2010, с.12
3. Постановление Правительства РФ №1076 от 30.12.2008 года.
4. Ахмадуллина А.Г. Кижаяев Б.В. Нургалиева Г.М. Шабаева А.С., Тугуши С.О. Харитонов Н.В., «Гетеро-каталитическая демеркаптанация легкого углеводородного сырья» НП и НХ, №2, 1994г, с.39-41.
5. Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М., Смирнов В.А., Титова Л.Ф., Егоров С.А., «Опыт гетерогенно-каталитической демеркаптанации сырья МТБЭ в ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез», Нефтепереработка и нефтехимия, № 3, 2005г, стр.15-17.
6. Шарипов А.Х. Окислительное обессеривание меркаптансодержащего сырья, Химия и технология топлив и масел, №4, 1998г, с. 9-13.
7. Щербаченко В.И., Баженькин П.М., Точилев В.А., Нефтепереработка и нефтехимия, М., ЦНИИТЭнефтехим, 1979, №6, с.23-27
8. Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Новые катализаторы и процессы для очистки нефтей и нефтепродуктов от меркаптанов, Нефтехимия, 1999, том 39, № 5, с.371-378.
9. Шарипов А.Х, Кириченко Ю.Е. Демеркаптанация керосиновых фракций с помощью полифталоцианина кобальта, Химия и технология топлив и масел, №1, 1998г, с. 15-18.
10. Самохвалов А.И., Шабалина Л.Н., Булгаков В.А., Ахмадуллина А.Г., Нургалиева Г.М., Шабаева А.С, Демеркаптанация керосиновой фракции на полифталоцианиновом катализаторе, Химия и технология топлив и масел, №2, 1998г., с.43-45.
11. О новых разработках и внедрениях в области сероочистки углеводородного сырья. А.Г. Ахмадуллина, Р.М Ахмадуллин. Химия и технология топлив и масел. Т.44. №6, 2008
12. Белинский Б.И., Бердников В.М., Вьючный Ю.И. и др. Гидроочистка меркаптансодержащего газоконденсатного сырья, Химия и технология топлив и масел, №3, 2002г, с. 8-10.
13. Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. и Копылов Ю.П. «Ресурсы меркаптансодержащих нефтей и газовых конденсатов и особенности их переработки», ЖВХО им. Д.И. Менделеева, № , стр. 67-72, 2004 год.