

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА МАЗУТА ОТ СЕРОВОДОРОДА И МЕРКАПТАНОВ

И.В. Плетнева^{1,*}, младший научный сотрудник, Ю.А. Гаврилов¹, старший научный сотрудник, Е.Н. Силкина¹, инженер-исследователь,

И.В. Исиченко², инженер-технолог

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

²ООО «НПП «НефтеСинтез»», Москва, 119119 Россия

*Автор для переписки, e-mail: inna.pletneva1@yandex.ru

Показана возможность очистки мазута от токсичных легколетучих сернистых примесей в результате их каталитического окисления кислородом воздуха в присутствии металлокомплексов переходных металлов.

Ключевые слова: мазут, сероводород, меркаптаны, катализатор, сернистые примеси.

Известно, что сероводород, метил- (CH_3SH) и этилмеркаптаны ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) являются высокотоксичными соединениями (предельно допустимая концентрация (ПДК) сероводорода в воздухе рабочей зоны 10 мг/м^3 , метилмеркаптана 0.8 мг/м^3 , этилмеркаптана 1 мг/м^3 [1]). Присутствие их в товарном мазуте создает значительные экологические проблемы при транспортировке, операциях загрузка–выгрузка и хранении. Так, по проведенным Baker Petrolite исследованиям 1 мг/кг сероводорода в нефти в среднем может соответствовать 50 мг/кг и более H_2S в воздухе над жидкостью герметичной транспортной емкости [2]. В случае топочного мазута содержание сероводорода может достигать $80\text{--}400 \text{ мг/кг}$ в газовой фазе над жидкостью, что связано с высокими эксплуатационными температурами ($70\text{--}100^\circ\text{C}$). При увеличении содержания сероводорода в жидкой фазе до 20.9 мг/кг , по данным компании Nalco, его содержание в газовой фазе возрастает до 3875 мг/кг [3], при летальной концентрации сероводорода 713 мг/кг . Наряду с высокой токсичностью эти примеси являются высокоактивными коррозионными агентами, что приводит к значительному уменьшению срока эксплуатации оборудования, трубопроводов, емкостей хранения.

По существующему в России ГОСТ 10585-99 [4] регламентируется отсутствие сероводорода и летучих меркаптанов в мазуте. Согласно европейским нормам, содержание сероводорода в мазуте должно быть менее 2 ppm .

Присутствие сероводорода и меркаптанов связано с их образованием в процессе первичной перегонки нефти в результате термодеструкции сераорганических соединений, интенсивно протекающей при температуре выше 200°C . Согласно приведенным в [5] статистическим данным для различных отечественных НПЗ, содержание сероводорода в прямогонном мазуте, полученном из сернистой западно-сибирской нефти, варьируется в пределах от 20 до 32 ppm . При вторичной переработке нефти, протекающей при температурах $430\text{--}500^\circ\text{C}$

(висбрекинг) и $450\text{--}530^\circ\text{C}$ (каталитический крекинг) [6], процесс деструкции сераорганических соединений протекает значительно интенсивнее, что приводит к резкому увеличению содержания сероводорода, например, в остатке висбрекинга концентрация H_2S лежит в пределах от 73 до 146 ppm [5]. Приняв во внимание, что доля высокосернистых нефтей, вовлекаемых в переработку, возрастает, можно ожидать, что количество легких сернистых примесей в продуктах переработки соответственно будет увеличиваться.

Для снижения содержания сероводорода и меркаптанов до норм ГОСТ в товарном мазуте нашли применение различные варианты процессов десорбции, в которых в качестве десорбирующих агентов используют перегретый водяной пар, бессероводородный природный или инертный газ. Наибольшее распространение в нефтеперерабатывающей промышленности получили процессы с использованием водяного пара [7], которым присущ ряд недостатков: высокие энергозатраты и образование больших количеств кислого коррозионно активного конденсата.

В последнее время все больший интерес со стороны промышленности находят методы с использованием различных реагентов-нейтрализаторов, в состав которых в качестве активных компонентов входят формальдегид, щелочи, амины и производные триазина. Реагенты на основе формальдегида, широко применяемые до настоящего времени, достаточно эффективны в удалении сероводорода, но характеризуются высокой токсичностью и канцерогенностью активного компонента [8]. Применение водно-щелочных растворов отличает сложность введения и распределения реагента в среде, обратимость реакции и склонность к образованию эмульсий, по этим причинам, несмотря на невысокую стоимость, использование данных реагентов малоперспективно.

Различные органические основания (амины, этаноламины, оксиэтилированные этаноламины

и др.) характеризуются удовлетворительной диспергируемостью в углеводородах, что значительно упрощает стадию введения реагента и проведение процесса очистки. Однако обратимый характер химического взаимодействия и низкая селективность по отношению к сероводороду нивелируют их положительные качества.

В настоящее время наиболее перспективными реагентами считают нефтерастворимые поглотители сероводорода на основе производных триазина (Kerofine 3628 концерна BASF, ProSweet S1736 компании General Electric), которые стехиометрически взаимодействуют с H_2S , переводя его в нетоксичные и нелетучие тиатриазины и дитиатриазины. Расход таких поглотителей сравнительно большой, по данным производителей он составляет от 11 до 15 ppm на 1 ppm сероводорода и определяется его исходным содержанием [9]. Проведенные лабораторные испытания указанных поглотителей показали их эффективность в очистке прямогонного мазута с исходным содержанием 28.7 и 47 ppm при рекомендованных соотношениях поглотитель/ H_2S [7, 10]. Основным недостатком поглотителей на основе триазинов является часто наблюдаемое превышение нормы водорастворимых кислот и щелочей (ВКЩ) для мазутов, что связано с образованием органических оснований.

Другим подходом для очистки нефти и темных нефтяных фракций от сероводорода и легких меркаптанов является применение металлокомплексных катализаторов окисления кислородом воздуха, что позволяет переводить сернистые примеси в нетоксичные и стабильные формы (ди- и полисульфиды) [11–16]. Ранее [17] была показана принципиальная возможность очистки нефти различных месторождений от легколетучих сернистых примесей. Так, при демеркаптанизации нефти Чинаревского месторождения полное превращение H_2S , при его начальном содержании 88 ppm и концентрации катализатора 0.061 г/л (80 ppm), наблюдали через 6 ч после начала процесса (по данным хроматографического анализа). При увеличении содержания катализатора до 120 ppm отсутствие H_2S отмечалось уже через 3 ч. Полученные результаты позволили предположить, что метод окислительной демеркаптанизации будет эффективен и при очистке мазута.

С целью выяснения эффективности и получения количественных характеристик процесса удаления токсичных сернистых примесей из мазута были проведены лабораторные эксперименты по демеркаптанизации.

Экспериментальная часть

Катализаторы получали гетерогенно-гетерофазным окислением хлорида меди(I) (correg(I)

chloride, purified, 99+%, «Sigma-Aldrich»), предварительно очищен от следов оксихлорида) кислородом в среде 2-аминоэтанола (о.с.ч., «Лаверна») при температуре 30°C, постоянном перемешивании в кавитационной мельнице и давлении 1 атм. Соотношение $CuCl(I)/2$ -аминоэтанол 0.03–0.1 (вес.) или 0.018–0.062 (молярное). Ход реакции контролировали по изменению давления кислорода в калиброванной емкости.

Активность катализаторов в реакциях превращения H_2S и этилмеркаптана (C_2H_5SH) определялась на модельных смесях М-1–М-5. Указанные смеси с заданной концентрацией сероводорода или сероводорода/этилмеркаптана готовили введением в прямогонный мазут растворов с известным содержанием H_2S и C_2H_5SH в предварительно обескислороженном, для предотвращения автоокисления, дизельном топливе. Процесс демеркаптанизации проводили в герметичных стеклянных реакторах с рубашками термостатирования при перемешивании, температуре 90°C, соотношениях объемов газовой и жидкой фаз $V_{г}/V_{ж}$, равном 0.2 (М-1, М-2) и 0.3 (М-3–М-5).

При анализе жидкой фазы сероводород и этилмеркаптан отдували из мазута током гелия, вымораживая в ловушке при температуре жидкого азота –196°C, в качестве поглотителя использовали известный объем гептана. Содержание сероводорода и меркаптановой серы определяли потенциометрическим методом согласно ГОСТ Р 52030-2003 [18]. В качестве измерительного электрода использовали сульфид-селективный электрод ИОНИКС 111.050. Селективный анализ содержания H_2S и C_2H_5SH в жидкой и паровой фазах выполняли методом ГЖХ на хроматографе «Varian 3800», с капиллярной колонкой HP-5 («Agilent Technologies») 50 м × 0.32 мм. Газ-носитель – гелий. Детектирование осуществляли с помощью пульсирующего пламенно-фотометрического (S-мода) детектора. Управление хроматографом, сбор и обработку экспериментальных данных осуществляли с помощью программ «Galaxie 1.9». Содержание сероводорода в образцах мазута ОАО «ТАИФ-НК» определяли согласно IP 399 [19].

Результаты и их обсуждение

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что каталитические композиции достаточно эффективны в удалении сероводорода в интервале концентраций металла от 2% мас. (К-1) до 5% мас. (К-2) Так, при содержании катализатора всего 48.0 ppm (1 ppm металла) в очищаемой среде и соотношении катализатор/сероводород (kt/H_2S), равном 1.5, необходимая степень очистки достигается через 8 ч.

Таблица 1. Влияние концентраций катализаторов К-1 и К2 на демеркаптанизацию модельных смесей ($V_{г}/V_{ж} = 0.2$)

C_{kt} , ppm	t, ч	М-1, ppm H ₂ S ($C_{H_2S}^0 = 32.0$)	М-2, ppm H ₂ S ($C_{H_2S}^0 = 56.0$)	М-3*, ppm H ₂ S ($C_{H_2S}^0 = 93.0$)
Катализатор К-1 (2% мас. Cu)				
48.0	4.0	8.0	24.0	–
	8.0	3.0	7.0	44.0
94.0	4.0	0	–	51.0
	8.0	–	0	27
142.0	4.0	0	0	36.0
	8.0	–	–	0
Катализатор К-2 (5% мас. Cu)				
42.0	4.0	5.0	12.0	–
	8.0	0	3.0	28.0
86.0	4.0	0	8.0	38.0
	8.0	–	0	15.0
136.0	4.0	0	0	14.0
	8.0	–	–	0

* $V_{г}/V_{ж} = 0.3$.

Увеличение содержания сероводорода в модельной смеси требует пропорционального повышения концентрации катализатора, необходимого для полной конверсии H₂S. Так, при концентрации катализатора К-1 48.0 ppm и содержании сероводорода 93.0 ppm конверсия H₂S составляет 50%, а отсутствие сероводорода отмечается при увеличении соотношения kt/H₂S до 1.5. Увеличение содержания металла в каталитической композиции (катализатор К-2) приводит к росту скорости демеркаптанизации и, как следствие, к уменьшению времени контакта, необходимого для достижения требуемого уровня очистки. Сравнение эффективности наиболее распространенных поглотителей сероводорода [7, 10] с данными катализаторами показывает, что соотношение kt/H₂S последних, необходимое для полного удаления сероводорода, в 4–10 раз ниже, чем рекомендуемое при очистке мазутов вышеуказанными поглотителями.

Наряду с образованием сероводорода в ходе первичной и глубокой переработки нефти возможно образование легколетучих меркаптанов, содержание которых также регламентировано ГОСТ 10585-99 [4]. Так, по данным хроматографического анализа общее содержание метил- и этилмеркаптанов в прямогонном газоконденсатном мазуте Астраханского ГПЗ

колеблется в пределах от 100 до 200 ppm, при соотношении метил/этилмеркаптанов 1/4–1/5 соответственно, а общее содержание меркаптанов достигает 1500–1700 ppm.

Широко применяемые поглотители хорошо зарекомендовали себя в основном для очистки от сероводорода, а в удалении меркаптанов, даже легких, их активность резко падает. В то же время, как было показано в [17], такие катализаторы эффективны как в очистке от сероводорода, так и от легких меркаптанов, поэтому целесообразно было оценить возможность их применения для удаления CH₃SH и C₂H₅SH из мазута.

В табл. 2 приведены результаты по демеркаптанизации модельных смесей мазута, содержащих сероводород и этилмеркаптан (T = 90°C, $V_{г}/V_{ж} = 0.3$). При соотношении катализатор/(сероводородная + меркаптановая сера) (kt/S), близком к 1.25, полное удаление легких сернистых соединений наблюдалось в случаях К-1 и К-2 при времени контакта 8 ч. Снижение весового соотношения kt/S (катализатор К-1) до 0.8 не позволяет осуществить полное удаление H₂S и C₂H₅SH. При проведении испытаний в присутствии катализатора К-2 (5% вес. Cu) полная конверсия сероводорода достигается уже при 4 ч контакта, а этилмеркаптана – при 8 ч.

Таблица 2. Демеркаптанизация модельных смесей, содержащих сероводород и этилмеркаптан ($V_{г}/V_{ж} = 0.3$)

C_{kt} , ppm	t, ч	М-4		М-5	
		C_{H_2S} , ppm	$C_{C_2H_5SH}$, ppm	C_{H_2S} , ppm	$C_{C_2H_5SH}$, ppm
К-1, 97.0	0	34.0	44.0	59.0	62.0
	4.0	0	16.0	17.0	27.0
	8.0	–	0	8.0	14.0
К-2, 92.0	0	35.0	46.0	56.0	58.0
	4.0	0	7.0	0	18.0
	8.0	–	0	–	0

Экспериментальные данные показывают, что применяемые катализаторы в очистке мазута от легких сернистых примесей эффективны как в удалении сероводорода, так и низших меркаптанов при соотношениях $kt/S = 0.8-1.5$. Тогда как при использовании распространенных поглотителей, например, на основе триазина, рекомендуемое соотношение по сероводороду на порядок выше (от 10 до 15) [9, 10]. Как было сказано выше, применение ряда поглотителей приводит к возрастанию одного из важнейших показателей качества мазута – ВКЩ. При применении каталитической очистки показатели ВКЩ находились в пределах нормы ($pH < 8$).

Полученные результаты позволили определить оптимальный состав катализаторов и технологические режимы для демеркаптанации мазута на реальных объектах.

С этой целью были проведены лабораторные испытания по очистке от сероводорода мазута нефтеперерабатывающего завода ОАО «ТАИФ-НК» ($T = 80^{\circ}C$, $V_r/V_{ж} = 1$). Из приведенных в табл. 3 данных видно, что при концентрации катализатора К-2 200.0 ppm, соответствующей отношению $kt/H_2S = 3.6$, полное удаление сероводорода наблюдается уже через 2.3 ч. Однако при таких концентрациях катализатора отмечается рост содержания водорастворимых щелочей. При снижении концентрации в 4 раза ($kt/H_2S = 0.9$) был получен продукт, соответствующий ГОСТ, с содержанием H_2S 2 ppm при времени контакта 4.5 ч. Показатели ВКЩ определялись согласно ГОСТ 6307-75 [20] и находились в пределах нормы как при концентрации катализатора 50.0, так и 100.0 ppm.

Таблица 3. Результаты лабораторных испытаний по очистке мазута НПЗ ОАО «ТАИФ-НК»

C_{K-2} , ppm	t, ч	C_{H_2S} , ppm	ВКЩ
50.0	0	56.0	–
	2.5	16.0	–
	4.5	2.0	отсутствуют
100.0	0	56.0	–
	3.5	0	отсутствуют
200.0	0	56.0	–
	1.3	27.0	–
	2.3	0	$pH > 8$

Проведенный мониторинг образцов очищенного мазута в течение 1 месяца ($T = 70^{\circ}C$) и 1 года (при комнатной температуре) показал, что легкие сернистые примеси при хранении не образуются – это свидетельствует о необратимом характере протекающих реакций.

Результаты испытаний по очистке мазутов показывают, что окислительная демеркаптанация в присутствии металлокомплексных катализаторов является эффективной как для удаления сероводорода, так и легких меркаптанов. Каталитический характер процесса позволяет снизить в несколько раз требуемое отношение катализатор/(сероводородная + меркаптановая сера) в сравнении с типичными реагент-нейтрализаторами. Также положительной стороной такого метода очистки является отсутствие повышения ВКЩ при оптимальных концентрациях катализатора. Проведение процесса в промышленных условиях может быть реали-

зовано введением жидкофазного катализатора и заданного количества воздуха в поток мазута, транспортируемого в емкости хранения, в которых продолжается окисление сернистых примесей. Наибольший эффект от предлагаемой технологии может быть достигнут при использовании дополнительных диспергирующих устройств, например, диффузор-конфузорных смесителей в сочетании с форсуночным вводом воздуха.

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту РАН, д.х.н. А.Е. Гехману – заведующему Лабораторией металлокомплексного катализа ИОНХ РАН за предоставленную возможность проведения хроматографического анализа.

Работа выполнялась в соответствии с генеральным соглашением о сотрудничестве и принципах взаимоотношений ИХФ РАН и ООО «НПП «НефтеСинтез».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Инструкция по безопасному ведению работ при разведке и разработке нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений с высоким содержанием сероводорода. М.: Госгортехнадзор России, 2000. 41 с
2. Турукалов М. Smoke над мазутом // Нефтегазовая Вертикаль. 2009. № 11. С. 56–59.
3. Garcia J. SULFA-CHECK – hydrogen sulfide abatement programs / Crude Oil Quality Group Conf. Abstracts. Houston, Texas. 29 Sep 2005. P. 22.
4. Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2009. 25 с.

5. Ветрова Т. К., Морозов В. А., Дорогочинская В. А., Сысоева О. В., Тонконогов Б. П. Улучшение экологических свойств товарного мазута // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 2. С. 51–52.
6. Смилович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. 3-е изд. Ч. 2. М.: Химия, 1980. 328 с.
7. Ситдикова А.В., Садретдинов И.Ф., Алябьев А.С., Ковин А.С., Кладов В.С. Поглотители сероводорода серии Аддитоп – эффективное решение снижения содержания сероводорода в топливах // Нефтегазовое дело (электр. журн.). 2012. № 2. С. 479–489.
8. Гигиенические нормативы ГН 1.1.725-98. Утв. 23.12.1998. 12 с.
9. Glenn Kenreck Jr. GE Water Article // CIS Oil & Gas. 2011. № 11.
10. Ветрова Т.К., Морозов В.А., Дорогочинская В.А., Романова О.В., Тонконогов Б.П. Эффективность различных типов поглотителей сероводорода в мазуте // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 6. С. 25–26.
11. Исиченко И.В., Плетнева И.В. Катализатор окислительной демеркаптанализации нефти и нефтяных дистиллятов и способ его получения : пат. 012807 Евраз. № 200900594; заявл. 25.05.2009; опубл. 30.12.2009, Бюл. № 6. 4 с.
12. Исиченко И.В., Плетнева И.В. Способ окислительной демеркаптанализации нефти и нефтяных дистиллятов : пат. 012808 Евраз. № 200900595; заявл. 25.05.2009; опубл. 30.12.2009, Бюл. № 6. 4 с.
13. Исиченко И.В., Плетнева И.В. Катализатор окислительной демеркаптанализации нефти и нефтяных дистиллятов и способ его получения : пат. 2408426 Рос. Федерация. № 2009119562/04; заявл. 25.05.2009; опубл. 10.01.2011, Бюл. № 1. 6 с.
14. Исиченко И.В., Плетнева И.В. Способ окислительной демеркаптанализации нефти и нефтяных дистиллятов : пат. 2408658 Рос. Федерация. № 2009119561/04; заявл. 25.05.2009; опубл. 10.01.2011, Бюл. № 1. 6 с.
15. Исиченко И.В., Гаврилов Ю.А., Плетнева И.В., Силкина Е.Н. Катализатор окисления сероводорода, низкомолекулярных и высокомолекулярных меркаптанов в углеводородных средах, в том числе в нефти, в газовом конденсате и в продуктах переработки : пат. 018297 Евраз. № 201200163; заявл. 07.02.2012; опубл. 28.06.2013, Бюл. № 6. 8 с.
16. Тарханова И.Г., Смирнов В.В., Гантман М.Г. Способ очистки нефти, газоконденсата и нефтяных фракций от меркаптанов : пат. 2358004 Рос. Федерация. № 2007144663/04; заявл. 04.12.2007; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 16. 6 с.
17. Гаврилов Ю.А., Плетнева И.В., Силкина Е.Н. Металлокомплексные катализаторы окислительной демеркаптанализации сернистых соединений в природных углеводородах // Известия АН. Сер. хим. 2013. № 7. С. 1590–1596.
18. Нефтепродукты. Потенциометрический метод определения меркаптановой серы. М.: Госстандарт России, 2003. 13 с.
19. Определение сероводорода в мазутах. М.: ИПК Издательство Стандартов, 2004. 9 с.
20. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей. М.: ИПК Издательство Стандартов, 2001. 3 с.

CATALYTIC PURIFICATION OF FUEL OIL FROM HYDROGEN SULPHIDE AND MERCAPTANS

I.V. Pletneva^{1,®}, Yu.A. Gavrilo¹, E.N. Silkina¹, I.V. Isichenko²

¹ N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, 119991 Russia

² LLC «SPE «NefteSintez», Moscow, 119119 Russia

® Corresponding author e-mail: inna.pletneva1@yandex.ru

Increasing environmental regulations according to the content of toxic volatile sulfur impurities in fuel oil requires improvement existing and development of new absorbers and ways of their application. The results of the study of oxidative demercaptanization of model mixtures containing hydrogen sulfide and hydrogen sulfide/ethyl mercaptan in the presence of metal complex catalysts are shown. It is established that the required degree of purification (conversion of hydrogen sulphide) is achieved at a ratio of $kt/H_2S=1.5$, which is much lower than required when using scavenger. Experiments carried out at the refinery of "TAIF-NK" to remove hydrogen sulfide from fuel oil have shown the efficiency close to that obtained in experiments on model compounds. These catalysts are also effective in conversion of light mercaptans of fuel oil. Irreversible nature of transformation of hydrogen sulfide and thiols into nontoxic forms and no negative impact on the properties of the final product of this method is established.

Keywords: fuel oil, hydrogen sulfide, mercaptans, catalyst, sulfur impurities.