

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА И МЕРКАПТАНОВ В НЕФТЕПРОДУКТАХ, НЕ ПРОЯВЛЯЮЩИЕ КОРРОЗИОННУЮ АКТИВНОСТЬ

© 2022 г. И. В. Плетнева^{1,*}, Ю. А. Гаврилов¹, Н. И. Моисеева², А. Е. Гехман²

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

² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, 11999 Россия

*E-mail: inna.pletneva1@yandex.ru

Поступила в редакцию 27 октября 2021 г.

После доработки 28 декабря 2021 г.

Принята к публикации 27 апреля 2022 г.

Установлена высокая активность металлокомплексных каталитических систем на основе азотистых оснований, сульфатов, ацетатов и дигидроксикарбоната меди в окислении сероводорода и легких меркаптанов кислородом воздуха. Их активность близка к наблюдаемой для хлорсодержащих аналогов, при этом полностью отсутствует коррозионный эффект. Показано, что рост начальной концентрации H_2S практически не влияет на скорость его превращения. Меркаптаны не влияют на скорость окисления H_2S , тогда как увеличение концентрации сероводорода снижает скорость окисления меркаптанов. Реакция протекает в диффузионном режиме, поэтому интенсификация смешения катализатора с углеводородами позволяет повысить эффективность процесса демеркаптанации на 30–40%. Приводится сравнение эффективности каталитических систем и типичных поглотителей-нейтрализаторов легких сернистых примесей в процессах демеркаптанации.

Ключевые слова: металлокомплексный катализатор, углеводороды, мазут, демеркаптанация, меркаптаны, сероводород, окисление

DOI: 10.31857/S0028242122040062, **EDN:** IGUNHW

Сернистые примеси в ископаемых углеводородах создают угрозу коррозионного разрыва трубопроводов, уменьшают срок службы оборудования, осложняют экологическую ситуацию [1, 2]. Особенно высокой коррозионной активностью обладают сероводород, метил- и этилмеркаптаны, а их высокая летучесть приводит к экологической опасности. В связи с этим нормативы РФ ограничивают содержание сероводорода, а также метил- и этилмеркаптанов на стадии промышленной подготовки нефти перед транспортировкой на уровне 20 и 40 ppm соответственно [3]. Более высокие требования по содержанию сероводорода предъявляются к мазуту. Концентрация сероводорода в нем не должна превышать 2 ppm [4], а по техническому регламенту РФ – 10 ppm, что обусловлено высокими температурами эксплуатации (70–100°C).

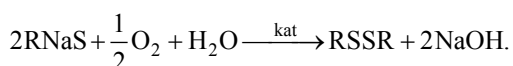
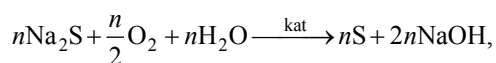
Указанные значения температур приводят к существенному росту концентрации H_2S в газовой фазе над жидкостью, иногда достигающей 80–400 ppm, что близко к летальной концентрации сероводорода (713 мг/кг). При концентрации сероводорода в мазуте 9.2 ppm, содержание H_2S в газовой фазе может достигать 2070 ppm [2], что превосходит летальную концентрацию в три раза.

В настоящее время при добыче и переработке нефти широко применяется метод окислительной щелочной демеркаптанации [5, 6], основанный на экстракции сероводорода и легких меркаптанов водно-щелочными растворами с образованием сульфидов и меркаптидов. Щелочь регенерируют окислением сульфидов и меркаптидов кислородом в присутствии фталоцианинов кобальта до ди-, полисульфидов и элементарной серы:

Таблица 1. Характеристики эффективности различных сквенджеров на основе различных производных аминов и формальдегида в среде модельной смеси мазута М-100 с дизельным топливом ДТ Евро-3 и в продуктах висбрекинга

Поглотитель	1	2	3	4	5
	Алкилтриазин ^а (70 мас. %) в смеси метанол/вода = 1:1	Висбрекинг ^б	Колтек ^в ПС1615	Водный р-р формальдегида (25%)	Алкилтриазин (70%) в смеси этанол+ксилол
Количество поглотителя, ppm	1500	1500	700	2300	1700
Начальное содержание H ₂ S/C ₂ H ₅ SH, ppm	110/61	110/61	110/61	102/0	102/0
H ₂ S/C ₂ H ₅ SH, ppm через t = 1.0 ч	–	–	–	3	3
H ₂ S/C ₂ H ₅ SH, ppm через t = 1.5 ч	8/47	18/58	54/61	–	–
H ₂ S/C ₂ H ₅ SH, ppm через t = 3.0 ч	<2/42	<2/50	26/58	–	–

^а 1,3,5-три-(гидроксиэтил)-гексагидро-S-триазин; ^б висбрекинг – однократный термический крекинг тяжелого остаточного сырья (гудронов, мазутов); ^в Колтек ПС 1615 – поглотитель сероводорода, представляющий собой специально подобранную композицию алкиламинов и/или продуктов конденсации аминов с альдегидами в углеводородном растворителе. Массовое соотношение мазута М-100 к дизельному топливу ДТ Евро-3 – 9:1, столбцы 1, 2, 3. Вторичный компонент мазута с установки висбрекинга – столбцы 4, 5. T = 90°C.



Низкая стоимость, доступность экстрагента и малый расход катализатора делают этот метод эффективным, но только при низком содержании сероводорода и меркаптанов. Степень удаления меркаптанов в проточном по жидкости режиме при высоких концентрациях сероводорода низка, а образование больших количеств высокотоксичных отходов требует дополнительных затрат на их детоксикацию и утилизацию.

Для удаления сульфгидрильных примесей применяют также различные реагенты-нейтрализаторы (сквенджеры) [4, 7], которые наиболее эффективны в удалении сероводорода и легких метилмеркаптана, а в отношении более тяжелых меркаптанов (от C₂ и выше) их эффективность резко снижается. Кроме того, многие компоненты этих реагентов характеризуются высокой токсично-

стью; так, например, широко применяемый в качестве поглотителя формальдегид – внесен в список канцерогенных веществ (ГН 1.1.725-98) в как высокотоксичное соединение первого класса опасности, гораздо более опасное, чем сероводород (ПДК формальдегида в воздухе рабочей зоны 0.5 мг/м³, что в 20 раз ниже ПДК сероводорода). Еще одним существенным недостатком реагентных методов является часто отмечаемое повторное образование сульфгидрильных примесей под действием кислорода и воды, всегда присутствующих в прошедших очистку емкостях с нефтепродуктами [8, 9].

При применении формальдегида и алкилтриазина и их расходе 2.3 и 1.7 кг на 1 т (табл. 1, примеры 4, 5), уже через 1 ч содержание сероводорода в мазуте снижается до показателей, близких к нормам стран ЕС. Это соответствует весовому отношению поглотитель/сероводород равному 23 для поглотителя на основе формальдегида и 17 в случае маслорастворимого поглотителя на основе алкилтриазина.

К сожалению, авторы не приводят временной зависимости остаточного содержания сероводорода при более низких концентрациях поглотителя и

его минимальной концентрации при данном содержании сероводорода. Основываясь на стехиометрии взаимодействия сероводорода с формальдегидом, можно ожидать, что остаточное количество непрореагировавшего формальдегида составляет 16.0 моль, соответствующее его содержанию 480 ppm [7]. Как было сказано ранее, высокие концентрации формальдегида в мазуте крайне нежелательны из-за его высокой токсичности и способности окисления до коррозионно-активной муравьиной кислоты [9].

Поглотители на основе алкилтриазинов проявляют большую эффективность в сравнении с другими поглотителями (табл. 1, примеры 1, 5). Однако и в этих случаях остается достаточно большое количество непрореагировавшего активного компонента, при разложении которого во время транспортировки и хранения ($T = 70\text{--}80^\circ\text{C}$) могут образовываться токсичные амины [8, 9].

Наименьшую эффективность в поглощении сероводорода проявляет реагент «Колтек ПС1615». Так, при концентрации реагента 1500 ppm остаточное содержание сероводорода <2 ppm достигается в течение 3 ч. При уменьшении концентрации до 700 ppm скорость поглощения сероводорода существенно снижается. Эффективность поглощения этилмеркаптана сквенджером 1, 2, 3 крайне низка (табл. 1) [7].

Альтернативный метод очистки нефтепродуктов основан на окислении кислородом воздуха сероводорода и меркаптанов до менее коррозионно-активных и менее летучих ди- и полисульфидов, содержание которых в природных углеводородах не нормируется. Реакцию проводят непосредственно в углеводородных средах в присутствии металлокомплексных катализаторов. Такой подход не требует поглотителя, исключает стадию щелочной экстракции и, следовательно, образование сернисто-щелочных стоков [10, 11], пригоден для различных ископаемых углеводородов (нефти, газового конденсата, природного и попутного нефтяного газа), а также продуктов их переработки [12, 13].

Большая часть известных исследований посвящена окислению тиолов и выполнена на модельных системах [14]. Влияние сероводорода на характер процесса демеркаптанации в присутствии таких каталитических систем не изучали. В каче-

стве производных переходных металлов использовали хлориды Cu(I) и Cu(II), которые могут быть источником коррозионно активного хлористого водорода [15].

В представленной работе с целью уменьшения риска коррозии были исследованы катализаторы на основе сульфатов, ацетатов и дигидрокарбоната меди, а также рассмотрены вопросы, связанные с влиянием сероводорода на характер демеркаптанации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: сульфат меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99+%, производство «Sigma-Aldrich»); ацетат меди(II) моногидрат ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98+%, «Sigma-Aldrich»); дигидрокарбонат меди(II) ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, $\geq 95\%$, «Sigma-Aldrich»); безводный хлорид меди(II) (CuCl_2 , 99+%, «Sigma-Aldrich»); моноэтаноламин (МЭА, ОСЧ, $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$, «Лаверна»); этилендиамин ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, $\geq 99\%$, «Sigma-Aldrich»); 1-октантиол ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}$, 98.5+%, «Sigma-Aldrich»); гептан для хроматографии ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, $\geq 99\%$, «Sigma-Aldrich»); толуол для хроматографии ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$, 99.9%, «Sigma-Aldrich»); ди(оксипропил)амид жирных кислот кокосового масла (ПАВ) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C(=O)N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$, где $n = 14\text{--}16$, 95+%, торговое название – Awaxan F, ООО «Компания Вереск»); сероводород поверочной газовой смеси $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$ (содержание сероводорода 24.9 об. %, ООО «Мониторинг»); газоконденсатный мазут топочный М-100 (Астраханский ГПЗ); дизельное топливо Евро-3 (Л); метанол (CH_3OH , технический ГОСТ 2222-95, ТОО «Метингхим»); 1,3,5-три(гидроксиэтил)-гексагидро-S-триазин ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$, 78.0%, Siwei Development Group Ltd.); дистиллированная вода.

Приборы:

– потенциометр (мультиметр METEX M-4660A, погрешность измерения напряжения $\pm(0.05\% + 3)$);

– электроды ИОНИКС 111.050, ЭВЛ-1М3.1;

– газовый хроматограф «Varian 3800», инжектор 1170, 250°C , деление потока 1:40, постоянный расход 3 мл/мин, капиллярная колонка HP-5 («Agilent Technologies») $50 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.52 \text{ мкм}$, 50°C (8 мин), 270°C ($10^\circ\text{C}/\text{мин}$), детектор импульсный пламенно-фотометрический (S мода), программа «Galaxie 1.9»;

– газовый хроматограф «Кристалл-5000» с колонкой Optima 5 («Macherey-Nagel») 25 м×0.32 мм и предколонкой с обратной продувкой, пламенно-фотометрический детектор, программа «Хроматек Аналитик».

Каталитические системы на основе солей меди получали взаимодействием заданных количеств сульфата меди(II), ацетата меди(II) моногидрата, дигидроксикарбоната меди и хлорида меди(II) с моноэтаноламином (МЭА) или раствором МЭА/вода при температуре 40°C и постоянном перемешивании в атмосфере воздуха. Перечисленные реагенты дополнительно не очищали. Для улучшения совместимости с углеводородами использовали неионогенный ПАВ – диэтаноламид жирных кислот кокосового масла или 1, 2-диаминоэтан.

Получены каталитические системы:

– К-1: 12 мас. % CuCl_2 ; 20 мас. % H_2O ; 68 мас. % МЭА,

– К-2: 10 мас. % $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 8 мас. % $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 20 мас. % H_2O ; 62 мас. % МЭА. ПАВ вводили из расчета 0.75 г на 100 г катализатора. Каталитическую систему К-3 с меньшим содержанием солей металлов (10 мас. %) получали разбавлением К-2 заданным количеством раствора МЭА/вода с концентрацией моноэтаноламина 80 мас. %, что позволяло сохранить концентрацию воды в конечном продукте (20 мас. %).

– Каталитическая система К-4 на основе дигидроксикарбоната меди получена из расчета 6.2 мас. % соли меди, 20 мас. % H_2O , 71.8 мас. % МЭА и 2.0% 1,2-диаминоэтан, взятого для улучшения устойчивости раствора.

Все полученные каталитические системы представляют собой стабильные при комнатной температуре растворы.

Активность катализаторов в окислении H_2S и этилмеркаптанов ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) исследовали на модельных смесях газоконденсатного мазута с дизельным топливом, введенным с целью снижения вязкости реакционной среды. Смеси готовили введением в исходный мазут растворов с заданной концентрацией сероводорода в дизельном топливе (предварительно обескислороженном) при массовом соотношении 9:1 и 9.5:0.5. Применяли сероводород из поверочной газовой смеси $\text{H}_2\text{S}+\text{N}_2$ с содержанием сероводорода 24.9 об. %. Окисление модельной

смеси проводили при 90°C (типичная начальная температура мазута при его транспортировке в емкости хранения) и 110°C в герметичных стеклянных реакторах объемом 0.7–0.8 л с рубашками для термостатирования водой (до 90°C), или снабженных гибкими нагревательными элементами (выше 90°C). Соотношения объема газовой фазы над раствором и объема жидкой фазы в реакционной зоне находилось в пределах 0.2–1.0. Заданное количество катализатора вводили в виде эмульсии в дизельном топливе.

Периодически термостатированной пипеткой отбирали пробы объемом 6–8 мл, которые растворяли в толуоле такого же объема. Содержание сероводорода и меркаптановой серы в полученных растворах определяли потенциометрическим методом [16]. В качестве сравнительного электрода использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1, измерительного – сульфид-селективный электрод ИОНИКС 111.050. Электродную пару калибровали по растворам октантиола в толуоле в интервале 50–700 ppm.

Для селективного анализа сероводорода и этилмеркаптана в жидкой фазе эти примеси отдували из мазута током гелия, вымораживая в ловушке при температуре жидкого азота –196°C; в качестве поглотителя использовали известный объем гептана.

Содержание H_2S и тиолов в жидкой и паровой фазах определяли методом ГЖХ на хроматографе «Varian 3800» с капиллярной колонкой HP-5 («Agilent Technologies») 50 м×0.32 мм, газ-носитель – гелий, пламенно-фотометрический (S-мода) детектор. При проведении анализа на хроматографе «Кристалл-5000» с колонкой Optima 5 («Macherey-Nagel») 25 м × 0.32 мм, предколонкой с обратной продувкой и пламенно-фотометрическим детектором проводили прямой анализ смесей растворов мазута в толуоле. Управление хроматографом, сбор и обработку экспериментальных данных осуществляли с помощью программ «Galaxie 1.9» («Varian 3800») и «Хроматек Аналитик» («Кристалл-5000»).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены результаты исследования влияния состава катализаторов, содержащих и не содержащих хлор, и начальных концентраций сероводорода на процесс демеркаптанации га-

Таблица 2. Окислительная демеркаптанализация модельных смесей в присутствии разработанных металлокомплексных катализаторов

[kat] ^a , ppm	t, ч	M ₁		M ₂		M ₃		V _г / V _ж	ВКЩ ^б
		H ₂ S [S] ₀ = 42 ppm	C ₂ H ₅ SH [S] ₀ = 72 ppm	H ₂ S [S] ₀ = 85 ppm	C ₂ H ₅ SH [S] ₀ = 72 ppm	H ₂ S [S] ₀ = 128 ppm	C ₂ H ₅ SH [S] ₀ = 72 ppm		
К-1, 115	2	<2	23	15	19	23	32	0.4	–
	4	–	<2	<2	–	<2	21		–
	8	–	–	–	–	–	<2		отсут.
К-2, 109	2	–	–	–	–	52	38	0.4	–
	4	–	–	–	–	14	25		–
	8	–	–	–	–	<2	<2		–
К-2, 104	2	14	24	26	27	46	42	0.2	–
	4	<2	<2	<2	12	16	28		–
	8	–	–	–	<2	<2	12		отсут.
К-3, 122	2	16	29	26	28	34	42	0.4	–
	4	<2	–	<2	12	18	23		–
	8	–	<2	–	<2	<2	12		–
	20	–	–	–	–	–	<2		отсут.
Без кат.	2	34	70	78	68	–	–	0.4	–
	4	–	–	70	–	116	72		–
К-4, 124	0	–	–	89	69	137	69	0.4	–
	2	–	–	33	27	43	46		–
	4	–	–	<2	13	29	27		–
	8	–	–	–	–	<2	18		отсут.

^a [kat] – средние значения концентраций катализатора, отклонения от которых в независимых экспериментах не превышало 5%. Газовая фаза – воздух. T = 90°C.

^б ВКЩ (водорастворимые кислоты и щелочи) измеряли для модельной смеси М-3.

зоконденсатного мазута. Время полного превращения сероводорода с участием каталитической системы К-1 на основе CuCl₂ не превышает 4 ч и не зависит от начальной концентрации H₂S. Последнее говорит об отсутствии заметного ингибирования субстратом [17], которого можно было ожидать в результате взаимодействия сероводорода с Cu(I) и Cu(II) с образованием соответствующих сульфидов [18] и вывода катализатора из сферы реакции. Близкая картина наблюдается и для системы К-2 на основе сульфата и ацетата меди – конверсия сероводорода за 4 ч составляет 90% при его начальной концентрации 128 ppm (табл. 2). Увеличение содержания сероводорода снижает скорость расходова-

ния этилмеркаптана. Так, через 4 ч при начальной концентрации [H₂S]₀ = 42 ppm остаточное содержание этилмеркаптана ничтожно, а при [H₂S]₀ = 128 ppm составляет 21 ppm (табл. 2). Практически полное исчерпание меркаптана в этих условия наблюдаются только через 8 ч.

Скорость демеркаптанализации зависит от соотношения объемов газовой фазы над реакционным раствором (V_г) и реакционного раствора (V_ж), поскольку в реакции участвует кислород воздуха. Уменьшение отношения V_г/V_ж с 0.4 до 0.2 еще более снижает скорость окисления этилмеркаптана, остаточное содержание которого по проше-



Рис. 1. Образцы углеродистой стали, выдержанные в течение 200 ч в среде мазут-катализатор-воздух: S-0 – исходная пластина углеродистой стали; S-1, S-2 и S-3 – образцы стали, выдержанные в мазуте в присутствии катализаторов К-1, К-2 и К-3, соответственно; 90°C; $V_r/V_{ж} = 0.4$; $[H_2S]_0 = 128$ ppm; $[C_2H_5SH]_0 = 72$ ppm; $[kat] = 300$ ppm.

ствии 8 ч составляет 12 ppm (табл. 2). Увеличение $V_r/V_{ж}$ до >1.0 ускоряет демеркаптаннизацию, однако в результате окисления компонентов мазута могут образоваться коррозионно-активные водорастворимые кислоты, что ухудшит свойства конечного продукта [19]. Поэтому соотношение $V_r/V_{ж} = 0.4$ представляется оптимальным для демеркаптаннизации мазута с рассматриваемыми концентрациями сернистых примесей. Полученные результаты убедительно показывают, что катализаторы с общим содержанием сульфатов и ацетатов или дигидрокарбоната меди обеспечивают близкую к 100% конверсию этилмеркаптана и сероводорода при его начальной концентрации 128 ppm менее, чем за 8 ч. Такие времена очистки вполне приемлемы для промышленной реализации процесса.

С целью снижения стоимости очистки нефтепродуктов представляется важным выяснить возможность применения катализаторов с более низким содержанием солей переходных металлов. Уменьшение содержания солей меди приводит к снижению скорости демеркаптаннизации, наиболее заметно проявляющееся при высокой начальной концентрации сероводорода (табл. 2). Так, время полного превращения сероводорода составляет более 8 ч, а этилмеркаптана 20 ч. Это также приемлемо для промышленного использования, так как процесс можно проводить и в емкостях временного содержания товарного продукта.

Выбранный в работе температурный режим ($T = 90^\circ\text{C}$) обусловлен технологическими условиями получения и транспортировки мазута. При

60°C и ниже резко возрастает вязкость среды, что приводит к диффузионному торможению исследуемых реакций, поэтому даже в емкостях временного содержания мазута температуру не опускают ниже $75\text{--}80^\circ\text{C}$. Повышение температуры до 110°C в присутствии растворимого в углеводородах катализатора резко увеличивает скорость окисления меркаптанов [19], однако приводит к повышению кислотности водной вытяжки до pH 4.0–4.5 и потемнению мазута из-за окисления его углеводородных компонентов [19].

Еще один ожидаемый негативный эффект высоких температур в окислительных средах (кислород воздуха, катализаторы окисления) – коррозия аппаратуры. Ранее было показано, что катализатор не проявляет коррозионной активности при комнатной температуре [20]. Выдержка образцов нелегированной углеродистой стали в реакционной среде в присутствии катализаторов К-2 и К-3 при 90°C показала, что в течение 200 ч модельные образцы коррозии не подвергаются (рис. 1), что говорит о возможности использования исследуемых металлокомплексных катализаторов в промышленности. Тогда как в присутствии катализатора на основе дихлорида меди К-1 при тех же условиях наблюдается заметный коррозионный эффект (рис. 1, образец S-1).

Каталитическая активность исследованных в работе систем близка к активности их аналогов на основе хлорида Cu(I) [12] в сравнимых концентрационных пределах сероводорода и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$. Это позволяет отказаться от использования коррозионно-

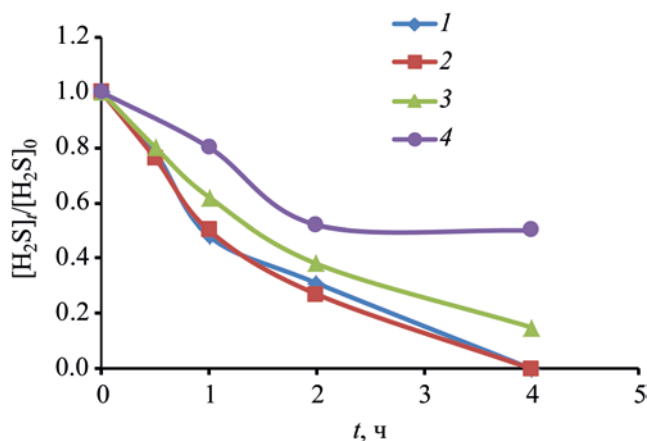


Рис. 2. Зависимость скорости превращения сероводорода от времени при различных способах введения катализатора К-2 и варьировании его концентраций на кинетику превращения сероводорода. Каталитическая система К-2; газовая фаза – воздух; $V_r/V_{ж} = 0.4$; $[H_2S]_0 = 128$ ppm; $90^\circ C$. 1 – $[K-2] = 75$ ppm, перемешивание в РПА; 2 – $[K-2] = 118$ ppm, перемешивание магнитной мешалкой; 3 – $[K-2] = 78$ ppm, перемешивание магнитной мешалкой; 4 – $[K-2] = 40$ ppm, перемешивание в РПА.

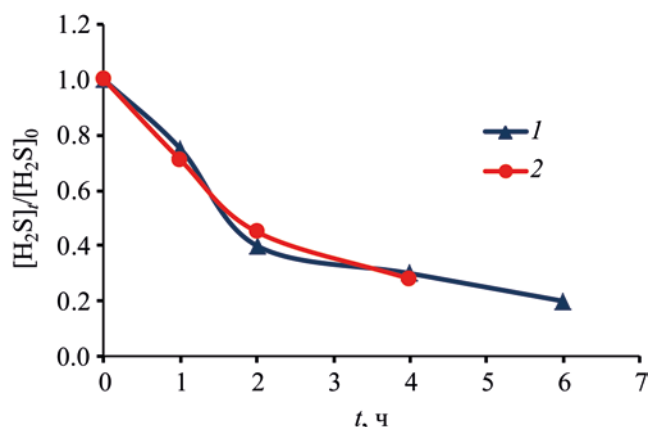


Рис. 3. Зависимость скорости превращения этилмеркаптана от времени при различных способах введения катализатора К-2 и варьировании его концентраций. Каталитическая система К-2, $90^\circ C$; газовая фаза – воздух; $V_r/V_{ж} = 0.4$; $[C_2H_5SH]_0 = 72$ ppm. 1 – $[K-2] = 75$ ppm, перемешивание в РПА; 2 – $[K-2] = 118$ ppm, перемешивание магнитной мешалкой.

активных хлорсодержащих компонентов в составе катализатора.

Способ введения катализатора в реакционный объем при промышленной реализации рассматриваемого процесса играет важную роль, определяя эффективность демеркаптанизации (оптимальный расход катализатора и время, необходимое для заданной конверсии в данных технологических условиях) (рис. 2, 3). Использование диффузор-конфузорных турбулентных смесителей на стадии введения катализатора в поток сырья [21] повышает эффективность демеркаптанизации, поскольку позволяет получить близкое к равномерному распределение катализатора с развитой поверхностью контакта фаз. Кроме того, значительно интенсифицируется процесс массообмена между жидкой и газовой фазами. В лабораторных условиях на стадии введения катализатора применяли роторно-пульсационный аппарат (РПА).

Благодаря образуемому циркуляционному потоку жидкости через систему каналов, в роторно-пульсационной установке используемой конструкции достигается высокая степень диспергиро-

вания вводимого катализатора [22]. Реакционную смесь периодически перемешивали.

Зависимости текущей концентрации сероводорода от времени при содержаниях катализатора 75 ppm (с использованием РПА) и 118 ppm (с магнитной мешалкой) практически совпадают (рис. 2, кривые 1 и 2), указывая на то, что использование РПА на стадии введения катализатора интенсифицирует массообмен, позволяет снизить концентрацию катализатора без ущерба для эффективности очистки сырья. При концентрации катализатора 78 ppm и перемешивании на магнитной мешалке скорость поглощения сероводорода заметно снижается (рис. 2, кривые 3) в сравнении со способом применения РПА (рис. 2, кривые 1). Аналогичным образом способ введения катализатора влияет на окислении этилмеркаптана (рис. 3, кривые 1, 2). Уменьшение концентрации катализатора до 40 ppm, несмотря на гомогенизацию реакционной среды в РПА, приводит к снижению активности и полной дезактивации катализатора (рис. 2, кривая 4). Видимо, это пороговая концентрация для рассматриваемого вида сырья.

Таблица 3. Зависимость остаточной концентрации сероводорода и этилмеркаптана от времени экспозиции в модельных смесях мазута, прошедших очистку различными системами

<i>t</i> , ч	H ₂ S/C ₂ H ₅ SH, ppm		
	К-2,	Алкилтриазин ^а	«Колтек ПС1615»
0	<2/12	<2/42	<2/50
24	<2/8	3/40	5/48
48	<2/5	5/44	12/46

^а Атмосфера воздуха, 70°C.

В очищенных при помощи сквенджеров нефтепродуктах могут снова накапливаться сульфгидрильные примеси, если под действием кислорода и воды, всегда присутствующих в емкостях с нефтепродуктами, будут разлагаться соединения меркаптана и сероводорода с реагентом-ловушкой [8, 9]. Применение метода каталитической демеркаптанизации выгодно отличается от реагентных методов тем, что с течением времени не наблюдается повторного образования сульфгидрильных примесей, напротив, наблюдали медленное снижение концентрации этилмеркаптана (табл. 3).

Таким образом, на основании проведенных исследований для промышленной бесщелочной окислительной демеркаптанизации предлагается последовательное введение воздуха и катализатора в поток транспортируемого углеводородного сырья или продуктов его переработки, содержащих сульфгидрильные примеси [23]. Вредные для окружающей среды хлорсодержащие катализаторы без потери эффективности целесообразно заменить на катализаторы на основе азотистых оснований, сульфатов, ацетатов или карбонатов меди. Окисление сероводорода и меркаптанов до сульфанов, ди- и полисульфидов протекает непосредственно в трубопроводе и емкости временного хранения [23]. Непрореагировавший воздух, пройдя стадию сепарации, подается на факел или, при его малых количествах, рассеивается в атмосфере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в сообщении результаты показывают, что разработанные каталитические композиции эффективно катализируют окисление сульфгидрильных производных в углеводородах. Величина TON при практически полной конвер-

сии сероводорода и этилмеркаптана в среде мазута может достигать значения не меньше 80 моль-SH/мольCu при полном соответствии свойств продукта ГОСТу [24]. Разрабатываемая технология может найти применение в процессах промышленной подготовки нефти, утилизации попутного нефтяного газа и демеркаптанизации мазута.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной на выполнение госзадания ФИЦ ХФ РАН 0082-2019-0004.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Плетнева Инна Владимировна, н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8066-2300>

Гаврилов Юрий Алексеевич, к.х.н., ст.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4769-919X>

Моисеева Наталия Ильинична, к.х.н., гл. технолог, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3629-7817>

Гехман Александр Ефимович, д.х.н., чл.-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5081-9095>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скуратов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М.: Высшая школа. 1994. 400 с.
2. Джон Гарсия. SULFA-CHECK – Программы борьбы с выбросами сероводорода // Конференция Группы по качеству сырой нефти. 29 сентября 2005 г. [Garcia J.

- SULFA-CHECK – Hydrogen Sulfide Abatement Programs // Crude Oil Quality Group Conference. 29 Sep. 2005). P. 16. <http://www.coqa-inc.org/20050929nalco.pdf>].
- ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия. 2002.
 - 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.
 - Ситтинг М. Процессы окисления углеводородного сырья. М.: Химия, 1970. 300 с.
 - Борисенкова С.А., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М. Современные проблемы обессеривания нефтей и нефтепродуктов // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1995. Т. 39. № 5. С. 87–101 [Borisenkova S.A., Vildanov A.F., Mazgarov A.M. Modern problems of oil desulfurization and oil products // Mendeleev Chem. J. 1995. V. 39. № 5. P. 92–98].
 - Дорогощинская В.А., Тонконогов Б.П., Романова О.В. Исследование основных закономерностей применения различных реагентов-поглотителей сероводорода для производства товарного мазута с улучшенными экологическими свойствами // Труды РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2013. №1 (270). С. 58–68.
 - Попадин Н.В., Нурахмедова А.Ф., Прохоров Е.М., Тараканов Г.В. Некоторые аспекты нейтрализации сероводорода в остаточных углеводородных топливах // Вестник Астраханского государственного технического университета. 2014. № 2 (58). С. 31–41.
 - Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Коробков Ф.А., Комлева Т.И., Хрущева И.К., Набиев А.И. Промысловая очистка нефтей от сероводорода и меркаптанов // Журнал «Экспозиция Нефть Газ». 2015. № 5 (44). С. 73–76.
 - Тарханова И.Г., Смирнов В.В. // Патент РФ № 2404225. 2010. Бюл. № 32. 20.11.
 - Исиченко И.В., Гаврилов Ю.А., Плетнева И.В., Силкина Е.Н. // Патент Евраз. № 018297. 2013. Бюл. № 6. 28.06.2013. 8 с.
 - Плетнева И.В., Гаврилов Ю.А., Силкина Е.Н., Исиченко И.В. Каталитическая очистка мазута от сероводорода и меркаптанов // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 2. С. 99–103.
 - Гаврилов Ю.А., Плетнева И.В., Силкина Е.Н. Металлокомплексные катализаторы окислительной демеркаптанизации сернистых соединений в природных углеводородах // Известия АН. Сер. хим. 2013. № 7. С. 1590–1596 [Gavrilov Y.A., Pletneva I.V., Silkina E.N. Metal complex catalysts for oxidative demercaptanization of sulfur compounds in crude oil // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 1590–1594. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0229-4>].
 - Гантман М.Г. Дис. канд. хим. наук. МГУ. М. 2008. 121 с.
 - ГОСТ 9.908-85 ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии коррозионной стойкости. М.: ИПК Издательство стандартов. 1999. 17 с.
 - Нефтепродукты. Потенциометрический метод определения меркаптановой серы. М.: Госстандарт России. 2003. 13 с.
 - Варфоломеев С.Д. Химическая энзимология. М.: Издательский центр «Академия». 2005. 474 с.
 - Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 4. М.: Мир, 1985. 447 с.
 - Гаврилов Ю.А., Плетнева И.В., Силкина Е.Н. Каталитическая окислительная демеркаптанизация газоконденсатного мазута // Химическая технология. 2015. № 5. С. 282–287.
 - Гаврилов Ю.А., Плетнева И.В., Силкина Е.Н. Эксплуатационные свойства катализаторов неэкстракционной окислительной демеркаптанизации нефти и нефтяных фракций // Тонкие химические технологии. 2015. № 4. Т. 10. С. 56–63.
 - Захаров В.П., Берлин А.А., Монаков Ю.Б., Дебердеев Р.Я. Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука, 2008. 348 с.
 - Балабудкин М.А. Роторно-пульсационные аппараты химико-фармацевтической промышленности. М.: Медицина, 1983. 160 с.
 - Плетнева И.В., Гаврилов Ю.А., Силкина Е.Н., Исиченко И.В., Кулаков А.В. Разработка процесса демеркаптанизации природных углеводородов // IV Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». Звенигород. 2012.
 - ГОСТ 10585-99. Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия. 1999.