

ЭКСТРАКЦИЯ МЕРКАПТАНОВ ИЗ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ АММИАЧНОЙ ВОДОЙ

© А. В. Акопян¹, Б. В. Андреев², А. В. Анисимов^{1,*}, Е. А. Есева¹, А. В. Тараканова¹,
А. С. Устинов², А. В. Клейменов³, Д. О. Кондрашев³, Д. В. Храпов⁴, Р. В. Есипенко⁴

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

² ООО «ИПОС Проект», Москва

³ ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург

⁴ АО «Газпромнефть — Омский НПЗ», Омск

* E-mail: sulfur45@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 октября 2018 г.

После доработки 21 февраля 2019 г.

Принята к публикации 7 марта 2019 г.

Представлены и обсуждаются результаты лабораторных исследований экстракции легких меркаптанов (метил-, этил- и пропилмеркаптана) из углеводородных смесей с использованием 25%-ного водного раствора аммиака (аммиачной воды). Показана принципиальная возможность применения аммиачной воды для целей контролируемой демеркаптанизации легких углеводородных фракций и сжиженных углеводородных газов, содержащих сероводород и низшие меркаптаны. Преимуществом данного способа демеркаптанизации по сравнению с традиционными процессами щелочной промывки является отсутствие стадии окислительной каталитической регенерации отработанной щелочи и ее высокотоксичных отходов — сернисто-щелочных стоков. Регенерация отработанной (насыщенной сернистыми соединениями) аммиачной воды относительно легко может быть осуществлена при ее нагревании (кипячении), приводящем к гидролитическому разложению сульфидов и меркаптидов аммония с выделением в виде газов, их образующих: сероводорода, меркаптанов и аммиака. При этом аммиак вновь возвращается в процесс в виде свежеприготовленной (регенерированной) аммиачной воды.

Ключевые слова: сжиженные углеводородные газы; меркаптаны; сероводород; аммиак; очистка; крепкий водный раствор аммиака; очистка сточных вод; сернисто-щелочные стоки; сернисто-аммонийные сточные воды

DOI: 10.1134/S0044461819060148

В связи с истощением эксплуатируемых нефтяных скважин, низкой их рентабельностью и увеличением добычи высоковязких и тяжелых нефтей, содержащих значительное количество сернистых соединений, вопросы глубокой сероочистки как сырой нефти, так и нефтяных дистиллятов, попутных нефтяных и сжиженных углеводородных газов (СУГ) становятся все актуальней. Для легких углеводородных фракций

и СУГ традиционным и одним из самых распространенных методов сероочистки в виде демеркаптанизации является щелочная промывка, при которой сероводород и низкомолекулярные (до C₃) меркаптаны экстрагируются водными растворами щелочей (обычно 15%-ным раствором NaOH) из углеводородной в водную фазу в виде соответствующих солей — сульфидов и меркаптидов. С увеличением молекулярной

массы меркаптанов их кислотные свойства снижаются, что затрудняет щелочную экстракцию таких соединений. Более тяжелые фракции (керосиновые, фракции дизельного топлива, вакуумный газойль), содержащие в основном циклические и полициклические высокомолекулярные сернистые соединения, требуют более сложной и глубокой очистки [1, 2].

Основной технологической задачей при реализации процесса щелочной промывки легких углеводородных фракций и СУГ является регенерация отработанного (насыщенного сернистыми соединениями) щелочного раствора, позволяющая многократно использовать щелочной экстрагент без снижения качества очистки. В широко известных технологиях демеркаптанизации, как, например, процесс Mercox компании UOP и его отечественные аналоги [3, 4], отработанную щелочь регенерируют окислением меркаптидов кислородом воздуха до дисульфидов в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора. Такая окислительная каталитическая регенерация имеет известные недостатки:

- образование высокотоксичных сернисто-щелочных стоков (СЩС), требующих специальных и дорогостоящих мер по их утилизации;

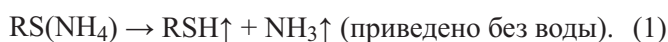
- высокие безвозвратные потери щелочи (в составе СЩС) и катализатора (в случае использования гомогенного катализатора, непосредственно вводимого в процесс);

- необходимость в квалифицированной утилизации отработанного воздуха, содержащего летучие сернистые соединения различного состава;

- образование и отложение на элементах оборудования коррозионно-агрессивной элементарной серы в результате неконтролируемого окисления кислородом воздуха присутствующих сернистых соединений;

- необходимость стадии экстракционного извлечения дисульфидов с дальнейшей квалифицированной утилизацией экстракта.

Аммиак, хорошо растворимый в воде и склонный к образованию солей в присутствии кислых серосодержащих компонентов углеводородных смесей, может являться хорошей альтернативой традиционным щелочам в обсуждаемом процессе очистки, так как соответствующие соли аммония (сульфиды, гидросульфиды и меркаптиды) относительно легко могут быть разложены до исходного аммиака, сероводорода и меркаптанов в результате гидролиза при нагревании (кипячении) отработанных водно-аммиачных растворов:



Таким образом, при использовании в процессе щелочной демеркаптанизации в качестве экстрагента крепкого водного раствора аммиака (аммиачной воды с концентрацией не менее 25 мас%) отпадает необходимость в стадии окислительной каталитической регенерации отработанной щелочи со всеми вышеперечисленными отрицательными последствиями. В этом может заключаться одно из конкурентных преимуществ такой технологии очистки.

Какие-либо экспериментальные данные по экстракции меркаптанов из углеводородных фракций, в том числе легких, аммиачной водой в литературе отсутствуют, что обуславливает актуальность данного исследования. Вместе с тем возможность получения аммиачной воды в процессе очистки сернисто-аммонийных сточных вод нефтеперерабатывающих заводов [5] делает весьма привлекательным этот реагент для демеркаптанизации углеводородных фракций (прежде всего в силу отмеченного по экономическим соображениям) по сравнению с различными алканол-аминами, предлагаемыми для использования в тех же целях [6].

В настоящей работе в качестве базовой углеводородной фракции для разработки процесса демеркаптанизации аммиачной водой была выбрана бутан-бутиленовая фракция (ББФ) — сырье блока демеркаптанизации ББФ секции 300 установки КТ-1/1 АО «Газпромнефть — ОНПЗ» — с содержанием смеси меркаптанов (метил- и этилмеркаптана в соотношении 4:1) 300 ppm (0.03 мас%). Лабораторные исследования осуществляли, моделируя очищаемую ББФ смесями индивидуальных углеводородов и низкомолекулярных меркаптанов, а также используя различные углеводородные фракции и модельные смеси, их имитирующие.

Экспериментальная часть

Реактивы и используемые фракции

Реактивы: натрия гидроксид (NaOH) марки х.ч. «ХИММЕД», аммиак водный (NH₄OH) марки ос.ч. «СигмаТек» с массовой долей аммиака 25%, серебро азотнокислое (AgNO₃) марки х.ч. «Реахим» по ГОСТ 1277, пропилмеркаптан (PrSH) Sigma-Aldrich 99%, этилмеркаптан (EtSH) Sigma-Aldrich 99%, метилмеркаптид натрия (MeSNa) марки Aldrich Chemical Company, сульфид натрия обводненный (Na₂S) марки «чистый» Sigma-Aldrich, тригидрат уксуснокислого натрия (CH₃COONa·3H₂O) «Химпэк» по ГОСТ 199, изооктан (C₈H₁₈) «чистый» «Химреактив», гептен-1 (C₇H₁₄) «чистый» «Реахим» 99%, 2-пропанол (C₃H₇OH) абсолютированный Prime Chemicals

Group, серная кислота концентрированная марки х.ч. «Компонент-Реактив» по ГОСТ 4204, вода дистиллированная по ГОСТ 6709, оксид амина «СинтезОка», катамин АБ «Русхимтрейд», кокамидпропибетаин марки «Тандем», олеат натрия «ИКО-Хим», дакамид «СинтезОка».

Углеводородное сырье: петролейный эфир Prime Chemicals Group, прямогонный гидроочищенный бензин, бензин каталитического крекинга Рязанского НПЗ, гидроочищенная дизельная фракция Астраханского НПЗ, керосиновая фракция Омского НПЗ, бутан-бутиленовая фракция Московского НПЗ с содержанием меркаптановой серы 13 ppm, пропан-бутановая фракция (ПБФ/СУГ) Рязанского НПЗ с установки ГФУ с содержанием сероводорода 4231 ppm и меркаптановой серы 1064 ppm.

В качестве экстрагирующих средств использовали аммиачную воду (25%-ный раствор аммиака в воде) и щелочной раствор (15%-ный раствор гидроксида натрия в воде).

Анализ содержания меркаптанов в углеводородных фракциях

Для анализа содержания меркаптанов до и после очистки углеводородных фракций использовали метод потенциометрического титрования по ГОСТ Р 52030–2003 и ГОСТ 22985–90.

Анализ на определение меркаптановой серы в жидких углеводородных фракциях проводили согласно ГОСТ Р 52030–2003. Настоящий стандарт устанавливает метод определения массовой доли меркаптановой серы от 0.0003 до 0.01% в бензинах, керосинах, авиационных турбинных топливах и дистиллятных топливах.

Анализ на определение меркаптановой серы в сжиженном углеводородном газе проводили согласно ГОСТ 22985–90. Данный стандарт распространяется на сжиженные углеводородные газы, а также широкую фракцию легких углеводородов и устанавливает метод определения сероводорода и меркаптановой серы при массовой доле их от 0.0002 до 1%.

В качестве параметра сравнения эффективности очистки углеводородной фракции при однократной экстракции использовали степень извлечения, рассчитанную как отношение массы экстрагированного меркаптана к общей массе исходного меркаптана. Эффективность однократной экстракции можно также характеризовать величиной степени извлечения R (%), рассчитываемой по уравнению

$$R = \frac{c_B}{c_0 + c_B} \cdot 100, \quad (2)$$

где c_0 и c_B — концентрация меркаптана в органической и водной фазе соответственно.

Для исследования процесса экстракции меркаптанов из углеводородных фракций использовали специально приготовленные модельные смеси на основе петролейного эфира и низших меркаптанов — метил-, этил- и пропилмеркаптана.

Фракция, насыщенная сероводородом. В двугорлую колбу емкостью 250 мл, соединенную отводящей трубкой с плоскодонной колбой с углеводородной фракцией, снабженной мешалкой, помещали навеску обводненного сульфида натрия и нейтрализовали его эквивалентным количеством разбавленной серной кислоты. После окончания барботажа сероводорода в плоскодонной колбе полученный раствор разбавляли до нужной концентрации.

Фракция, насыщенная метилмеркаптаном. Поступали аналогично приготовлению фракции, насыщенной сероводородом, с тем отличием, что вместо сульфида натрия использовали меркаптид натрия.

Углеводородная фракция с содержанием меркаптановой серы 300 ppm. В плоскодонную колбу емкостью 100 мл помещали 50 мл изучаемой углеводородной фракции и плотно закрывали резиновой септой. С помощью микролитрового шприца добавляли в колбу рассчитанное количество пропилмеркаптана или этилмеркаптана и интенсивно перемешивали. Через некоторое время к полученной смеси, содержащей меркаптан, приливали 50 мл углеводородной фракции.

Смесь петролейного эфира с содержанием меркаптановой серы 300 ppm и 10% олефинов. В плоскодонную колбу емкостью 100 мл отбирали 50 мл петролейного эфира, добавляли 10 мл гептена-1 и плотно закрывали резиновой септой. С помощью микролитрового шприца добавляли в колбу рассчитанное количество пропилмеркаптана или этилмеркаптана и интенсивно перемешивали. Через 15–20 мин приливали остальные 50 мл петролейного эфира к полученной смеси.

Методика экстракции сероводорода и меркаптанов из жидких углеводородов

Процесс экстракции проводили в герметичном стеклянном термостатируемом автоклаве, снабженном магнитной мешалкой. В автоклав помещали рассчитанное количество водного раствора щелочи (массовая доля гидроксида натрия 15%) или аммиачной воды (массовая доля аммиака 25%), далее добавляли анализируемую углеводородную фракцию (в массовых соотношениях углеводородная фаза:водная фаза от 1:10 до 10:1). Степень дисперсности среды и интенсивность перемешивания регулировали, изменяя частоту

оборотов магнитной мешалки. Все эксперименты проводили при максимальной частоте оборотов ($1200 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$) в условиях, когда исчезает четкая граница раздела водной и углеводородной фаз. После окончания процесса экстракции перемешивание отключали, дожидаясь появления четкой границы раздела фаз, верхнюю углеводородную фракцию отбирали для анализа методом потенциометрического титрования.

Методика экстракции меркаптанов и сероводорода из сжиженных углеводородных газов

Экстракцию меркаптанов и сероводорода из СУГ проводили, используя шарообразную емкость, наполненную СУГ и снабженную поглотительной склянкой с пемзой, заполненной 80 мл 15%-ного гидроксида натрия или 25%-ной аммиачной воды, и поглотительной склянкой с 30 мл 15%-ного гидроксида натрия. Для проведения опыта шарообразную емкость с анализируемой смесью закрепляли в вертикальном положении и переводили выпускной кран в рабочее положение. Скорость испарения газа из емкости устанавливали не более $5 \text{ дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$. Для проведения опыта использовали весь объем газообразной смеси из шарообразной емкости.

Анализ поглотительных растворов. Анализ сульфида и меркаптида натрия, образующихся в растворах с поглотительной смесью, проводили потенциометрическим титрованием по ГОСТ 22985–90.

Обсуждение результатов

Для исследования основных закономерностей процесса экстракции меркаптанов из углеводородных

фракций аммиачной водой и минеральными щелочами в качестве сырья использовали модельные смеси на основе петролейного эфира (смесь легких алифатических углеводородов с температурами кипения $40\text{--}70^\circ\text{C}$), содержащие метил-, этил- и пропилмеркаптан (как наиболее трудно извлекаемый при щелочной экстракции). Свойства используемых жидких углеводородных фракций представлены в табл. 1. Взаимодействие аммиака с низшими меркаптанами в водном растворе описывается следующей реакцией, которая носит в значительной степени обратимый характер и приводит к образованию аммонийных солей меркаптанов:



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$.

В табл. 2 приведены результаты экстракции модельной смеси — раствора 300 ppm пропилмеркаптана в петролейном эфире — при различном соотношении экстрагент:сырье.

Полученные результаты показывают, что даже 10-кратное превышение количества экстрагента — раствора щелочи или аммиачной воды — не позволяет полностью удалять меркаптан, так как происходит неполное связывание меркаптана аммиаком в аммонийную соль, что обуславливает сдвиг влево равновесной реакции солеобразования (3). Следует отметить, что при любом из соотношений экстрагента и сырья результаты, получаемые при использовании щелочи, превосходят результаты, получаемые при использовании аммиачной воды, при этом увеличение количества экстрагента приводит к сокращению этой разницы. В дальнейшем для простоты эксперимента

Таблица 1
Свойства используемых жидких углеводородных фракций

Фракция	Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$, при 25°C	Фракция, $^\circ\text{C}$	Общее содержание серы, ppm	Содержание меркаптановой серы, ppm	Содержание олефинов, %
Петролейный эфир	0.656	40–70	0	0	0
Изооктан	0.690	99	0	0	0
Бензин каталитического крекинга	0.740	Н.к.-205	27	0	20
Прямогонный гидроочищенный бензин	0.790	80–120	43	0	0
Керосиновая фракция	0.797	150–250	12	12	0
Дизельная фракция	0.829	240–350	280	0	0

Таблица 2

Степень извлечения меркаптана при различном соотношении экстрагента и сырья
Температура 20°C, перемешивание 1 мин, исходное содержание пропилмеркаптана 300 ppm, однократная экстракция

Соотношение экстрагент:сырье	Степень извлечения R, %	
	щелочной раствор	аммиачная вода
1:10	22	3
1:5	45	6
1:1	75	42
5:1	79	51
10:1	89	74

использовали соотношение экстрагент:сырье, равное 1:1.

Результаты, полученные многократной экстракцией, как правило, превосходят аналогичные при однократной экстракции с использованием фиксированного количества экстрагента, поэтому было проведено сравнение действия щелочного раствора и аммиачной воды при многократной экстракции для определения принципиальной возможности исчерпывающего удаления меркаптана (табл. 3). Опыты по многократной экстракции показывают, что при прочих равных условиях полностью удается удалить пропилмеркаптан из модельной смеси щелочным раствором после трех экстракций, а аммиачной водой — после пяти

Таблица 3

Степень извлечения меркаптана при различном количестве экстракций
Температура 20°C, перемешивание 1 мин, исходное содержание пропилмеркаптана 300 ppm, соотношение экстрагент:сырье = 1:1

Кратность экстракций	Степень извлечения R, %	
	щелочной раствор	аммиачная вода
1	75	42
2	87	69
3	100	87
4	100	91
5	100	97

Таблица 4

Влияние исходного содержания пропилмеркаптана на степень его извлечения
Температура 20°C, перемешивание 1 мин, соотношение экстрагент:сырье = 1:1, однократная экстракция

Исходное содержание меркаптана, ppm	Степень извлечения R, %	
	щелочной раствор	аммиачная вода
30	79	50
100	78	51
300	75	42
900	72	38

экстракций. Такая разница в действии щелочного и аммиачного экстрагентов обусловлена более высокой щелочностью водного гидроксида натрия (pH 14 для 1 М раствора) по сравнению с водным раствором аммиака (pH 11.5 для 1 М раствора).

Для оценки действия экстрагента необходимо также знать связь между содержанием меркаптана в углеводородной фракции и характером используемого экстрагента (табл. 4). Поэтому были получены сравнительные данные по эффективности экстракции пропилмеркаптана щелочью и аммиачной водой при различном исходном его содержании в модельной углеводородной фракции. Полученные результаты свидетельствуют о том, что степень извлечения меркаптана из углеводородной фракции практически не зависит от исходного содержания в ней меркаптана при использовании щелочи, а в случае аммиачной воды с ростом содержания меркаптана степень его извлечения из углеводородной фракции незначительно уменьшается. Это свидетельствует о существовании предельных значений содержания меркаптана в углеводородной фракции, при которых еще сохраняется возможность перехода его в водную фазу. Полученные данные о степени извлечения можно также использовать для прогнозирования остаточного количества меркаптана в зависимости от его исходного содержания в очищаемом сырье при экстракции аммиачной водой.

Так как реальное сырье, которое на НПЗ поступает на очистку от меркаптанов, содержит в своем составе помимо насыщенных углеводородов также и олефины различного строения, было проведено исследование влияния олефинов на процесс экстракции меркаптанов как щелочью, так и аммиачной водой

Таблица 5

Влияние содержания олефина на степень извлечения пропилмеркаптана
Температура 20°C, перемешивание 1 мин, исходное содержание пропилмеркаптана 300 ppm, соотношение экстрагент:сырье = 1:1, однократная экстракция

Содержание олефина, мас %	Степень извлечения R, %	
	щелочной раствор	аммиачная вода
0	75	42
10	76	43
20	74	43

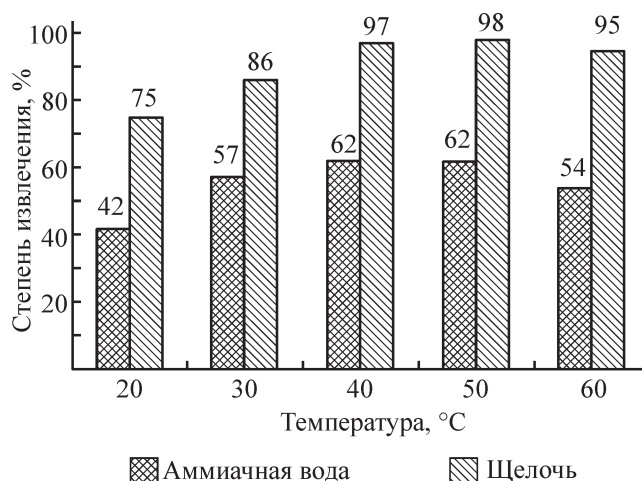
из модельной смеси. В качестве добавки олефина при приготовлении модельной смеси использовали гептен-1. Полученные результаты (табл. 5) свидетельствуют о том, что присутствие олефинов в испытуемой углеводородной фракции не влияет на процесс экстракции и не приводит к изменению степени извлечения.

Такой важный фактор, как продолжительность проведения экстракции, практически не влияет на степень извлечения меркаптанов (табл. 6). Полученные результаты свидетельствуют о том, что равновесие в системе углеводородная фракция–экстрагент меркаптанов устанавливается мгновенно и сохраняется в течение достаточно длительного времени.

Таблица 6

Степень извлечения меркаптана при различной продолжительности экстракции
Температура 20°C, исходное содержание пропилмеркаптана 300 ppm, соотношение экстрагент:сырье = 1:1, однократная экстракция

Время, мин	Степень извлечения R, %	
	щелочной раствор	аммиачная вода
0	0	0
1	75	42
10	76	43
60	76	43
120	74	44
360	75	43



Зависимость степени извлечения меркаптана от температуры экстракции.

Перемешивание 1 мин, исходное содержание пропилмеркаптана 300 ppm, соотношение экстрагент:сырье = 1:1, однократная экстракция.

Зависимость степени извлечения меркаптана аммиачной водой от температуры носит экстремальный характер с максимумом в интервале температур 40–50°C (см. рисунок). Причина такой зависимости лежит в том, что при повышении температуры до 40–50°C степень извлечения меркаптана увеличивается за счет интенсификации диффузионных процессов. Дальнейший рост температуры приводит к снижению степени извлечения, по-видимому, из-за разложения образующихся аммиачных солей (меркаптидов аммония) до исходного меркаптана, плохо растворимого в водной фазе и хорошо растворимого в углеводородной среде. Поэтому оптимальным интервалом для проведения процесса экстракции аммиачной водой является 40–50°C. Изменяя при прочих равных условиях процесса температуру экстракции, можно регулировать остаточное содержание легких меркаптанов в очищаемых СУГ, осуществляя таким образом требуемую одоризацию углеводородных газов.

Эффективность экстракции при разной интенсивности смешения двух фаз определяли варьированием скорости перемешивания реакционной смеси. Максимальной скорости перемешивания (числу оборотов мешалки) соответствовала ситуация, при которой полностью исчезала граница раздела водной и органической фаз. Полученные результаты (табл. 7) свидетельствуют о том, что интенсивность смешения является одним из ключевых параметров, влияющих на степень извлечения меркаптанов. Поэтому для повышения эффективности процесса экстракции необходимо обеспечивать максимально возможную

Таблица 7

Степень извлечения меркаптана при различной интенсивности смешения двух фаз
Температура 20°C, время перемешивания 1 мин, исходное содержание пропилмеркаптана 300 ppm, соотношение экстрагент:сырье = 1:1, однократная экстракция

Частота оборотов, мин ⁻¹	Степень извлечения R, %	
	щелочной раствор	аммиачная вода
100	9	3
300	32	11
600	49	25
900	66	37
1200	75	42

интенсивность смешения, повышая степень дисперсности взаимодействующих сред и увеличивая таким образом площадь контакта массообменивающихся фаз.

Сравнительная оценка эффективности аммиачной воды и щелочного раствора (табл. 8) показывает, что при повышенной температуре экстрагенты работают одинаково при экстракции сероводорода и легких меркаптанов (метил- и этилмеркаптанов), существенное различие между щелочью и аммиачной водой начинает проявляться при переходе к пропилмеркаптану или при понижении температуры до 20°C. Таким образом, аммиачная вода может быть альтернативой классической щелочной экстракции для полного удаления сероводорода и легких меркаптанов из СУГ и

легких углеводородных фракций при повышенной температуре.

Регенерацию отработанной аммиачной воды (удаление поглощенных сернистых соединений) в лабораторных условиях проводили, используя раствор, приготовленный посредством добавления в свежую аммиачную воду (25 мас%) рассчитанного количества этилмеркаптана до достижения массовой доли свободного аммиака 24.8%. Полученный раствор выдерживали при фиксированной температуре в токе аргона для исключения окисления меркаптанов на воздухе. Такой метод регенерации основан на увеличении скорости гидролиза аммонийных солей меркаптанов при повышении температуры. Образующиеся при этом свободный этилмеркаптан или сероводород вследствие снижения растворимости в аммиачной воде переходят в газовую фазу, где могут быть сепарированы от регенерируемого раствора. Достигнутая максимальная степень регенерации аммиачной воды, которую оценивали по степени удаления меркаптана из водно-аммиачного раствора, составляла 93% при 95°C за 1 ч нагрева. Конечно, в таких условиях вместе с меркаптаном из раствора улетучивается и аммиак, что приводит к существенному снижению концентрации последнего в регенерированной таким образом аммиачной воде. Однако наблюдаемое снижение концентрации рабочего раствора экстрагента может легко быть восстановлено за счет дополнительной абсорбции им газообразного аммиака. В промышленности в отличие от описанного лабораторного эксперимента для регенерации отработанной аммиачной воды используются методы ректификации [7].

Сравнение эффективности экстракционной очистки щелочным раствором и аммиачной водой сжи-

Таблица 8

Степень извлечения сероводорода и низших меркаптанов при различной температуре
Время перемешивания 1 мин, исходное содержание пропилмеркаптана 300 ppm, соотношение экстрагент:сырье = 1:1, однократная экстракция

Соединение	Степень извлечения R, %			
	щелочной раствор		аммиачная вода	
	20°C	40°C	20°C	40°C
Сероводород	100	100	97	100
Метилмеркаптан	94	100	89	100
Этилмеркаптан	81	99	59	97
Пропилмеркаптан	75	97	42	62

Таблица 9
Экстракционная очистка реальных образцов сжиженных углеводородных газов

Компонент	Содержание, ppm					
	ББФ			ПБФ		
	до очистки	после щелочной очистки	после очистки аммиачной водой	до очистки	после щелочной очистки	после очистки аммиачной водой
Сероводород	0	0	0	4231	0	0
Общий меркаптан	13	0	0	1064	0	0

женных углеводородных газов проводили на образце бутан-бутиленовой фракции Московского НПЗ с содержанием меркаптановой серы 13 ppm и пропан-бутановой фракции Рязанского НПЗ с содержанием сероводорода 0.42% и меркаптанов 0.11%. Анализ содержания сероводорода и меркаптановой серы в образцах до и после очистки проводили по ГОСТ 22985–90. Экстракцию проводили, пропуская анализируемый образец через колбу Зайцева, заполненную экстрагентом. Результаты экстракции сероводорода и меркаптанов из сжиженных углеводородных газов (табл. 9) свидетельствуют о высокой эффективности очистки СУГ от меркаптанов и сероводорода водной щелочью и аммиачной водой, последняя может быть успешно использована вместо раствора водной щелочи для исчерпывающего удаления меркаптанов из газообразных смесей углеводородных газов.

В промышленных условиях экстракционная очистка проводится, как правило, в непрерывном противоточном режиме. В связи с этим дополнительно было

проведено исследование экстракционной демеркаптанализации легких углеводородных фракций в режиме непрерывного противотока на лабораторной установке производительностью до $10 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$. В качестве модельной фракции использовался петролейный эфир. Полученные результаты приведены в табл. 10. Как можно было ожидать, использование непрерывной противоточной экстракции позволяет существенно повысить степень извлечения меркаптанов аммиачной водой из углеводородной среды по сравнению с однократной экстракцией в автоклаве. Так, степень извлечения пропилмеркаптана аммиачной водой при 20°C в условиях однократной экстракции составляет 42%, тогда как в непрерывном противоточном режиме при прочих равных возрастает до 87%. Тенденция к повышению степени извлечения с уменьшением молекулярной массы меркаптана также сохраняется при переходе от однократной экстракции к экстракции в непрерывном противоточном режиме. Можно полагать, что при переходе от лабораторных экспериментов в автоклаве в статическом режиме к экстракции в режиме непрерывного противотока основные определенные выше факторы, влияющие на эффективность извлечения меркаптанов (температура, природа меркаптанов и т. д.), останутся неизменными.

Таблица 10

Результаты извлечения меркаптанов на лабораторной проточной установке в режиме непрерывной противоточной экстракции
Температура 20°C , экстрагент:сырье = 1:1, растворитель — петролейный эфир, исходное содержание пропилмеркаптана 300 ppm

Меркаптан	Степень извлечения R , %	
	щелочной раствор	аммиачная вода
Этилмеркаптан	97	95
Пропилмеркаптан	94 (75)*	87 (42)*

* В скобках приведены данные для статического режима однократной экстракции в течение 1 мин из табл. 6.

Выводы

Результаты проведенных лабораторных исследований показали принципиальную возможность использования аммиачной воды (крепких водных растворов аммиака концентрацией не менее 25 мас%) для целей контролируемой демеркаптанализации углеводородных смесей (легких углеводородных фракций и сжиженных углеводородных газов), содержащих сероводород и легкие меркаптаны (метил-, этил-, а также пропилмеркаптан).

Для достижения полного извлечения меркаптанов из углеводородной среды процесс демеркаптанализа-

ции следует проводить в температурном интервале 40–50°C [повышение температуры экстракции до 60°C и выше приводит к разложению образующихся солей — меркаптидов аммония — с образованием исходного меркаптана по реакции (1) и как следствие снижению степени извлечения] в условиях, обеспечивающих максимальную дисперсность массообмениваемых фаз. Наиболее эффективной схемой организации промышленной версии процесса будет, очевидно, непрерывная противоточная экстракция, где в качестве экстрактора может выступать вертикальный колонный аппарат, снабженный эффективными массообменными контактными устройствами.

Дополнительным стимулом для разработки и внедрения в промышленность технологии демеркаптанации легких углеводородных фракций и сниженных углеводородных газов с использованием аммиачной воды является то, что на современном НПЗ аммиак/аммиачная вода могут быть получены как продукты процесса очистки сернисто-аммонийных сточных вод [5]. При этом регенерация отработанной (насыщенной сернистыми соединениями) аммиачной воды может осуществляться методами ректификации на той же мощности предприятия, где производится свежая аммиачная вода [7]. Так могут создаваться современные безотходные технологические циклы.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Газпромнефть — ОНПЗ» в рамках НИОКР «Разработка процесса демеркаптанации легких углеводородных фракций и сжиженных углеводородных газов с использованием аммиачной воды» по договору № ОНЗ-16/08000/00949/Р/03 от 21.11.2016 г.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Анисимов Александр Владимирович, д.х.н., проф.,
ORCID: [https:// orcid.org/0000-0001-9272-2913](https://orcid.org/0000-0001-9272-2913)

Акопян Аргам Виликович, к.х.н., ORCID: [https:// orcid.org/ 0000-0001-6386-0006](https://orcid.org/0000-0001-6386-0006)

Андреев Борис Владимирович, к.х.н., ORCID: [https:// orcid.org/0000-0002-9000-7745](https://orcid.org/0000-0002-9000-7745)

Есева Екатерина Андреевна, ORCID: [https:// orcid.org/0000-0001-7538-9012](https://orcid.org/0000-0001-7538-9012)

Тараканова Алла Васильевна, к.х.н., ORCID: [https:// orcid.org/0000-0002-5589-0253](https://orcid.org/0000-0002-5589-0253)

Устинов Андрей Станиславович, ORCID: [https:// orcid.org/0000-0003-2057-4143](https://orcid.org/0000-0003-2057-4143)

Клейменов Андрей Владимирович, д.т.н., ORCID: [https:// orcid.org/0000-0001-8797-9175](https://orcid.org/0000-0001-8797-9175)

Храпов Дмитрий Валерьевич, ORCID: [https:// orcid.org/0000-0003-2905-673X](https://orcid.org/0000-0003-2905-673X)

Кондрашев Дмитрий Олегович, к.т.н., ORCID: [https:// orcid.org/0000-0002-7924-5304](https://orcid.org/0000-0002-7924-5304)

Есипенко Руслан Валерьевич, ORCID: [https:// orcid.org/0000-0002-8243-5299](https://orcid.org/0000-0002-8243-5299)

Список литературы

- [1] *Мазгаров А. М., Набиев А. И.* Технологии очистки сырой нефти и газоконденсатов от сероводорода и меркаптанов. Казань: Казан. ун-т, 2015. 38 с.
- [2] Пат. СССР 1456450 (опубл. 1989). Способ демеркаптанации высококипящих нефтяных дистиллятов.
- [3] *Ахмадуллина А. Г., Ахмадуллин Р. М.* // ХТТМ. 2008. № 6. С. 3–8.
- [4] *Вильданов А. Ф., Бажирова Н. Г., Мазгаров А. М., Дмитриченко О. И., Шаяхметова В. Ш., Перин В. Н.* // ХТТМ. 2013. № 3. С. 13–16.
- [5] *Андреев Б. В., Устинов А. С.* // Экология и пром-сть России. 2017. Т. 21. № 7. С. 4–9.
- [6] Пат. РФ 2160761 (опубл. 2000). Способ дезодорирующей очистки нефти и газоконденсата от сероводорода и меркаптанов.
- [7] Пат. РФ 2662154 (опубл. 2018). Способ очистки углеводородных фракций от сернистых соединений.