

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**\_\_\_\_\_ Применение окислительной демеркаптанализации при очистке  
керосиновой фракции установки АВТ \_\_\_\_\_**  
название темы выпускной квалификационной работы полужирным шрифтом

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы \_\_\_\_\_  
направления 18.04.01 «Химическая технология» \_\_\_\_\_  
код и наименование направления, специальности  
Института химии

Ли Владимира Витальевича

Научный руководитель

доцент, к.х.н.  
\_\_\_\_\_   
должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_   
подпись, дата

И.А. Никифоров  
\_\_\_\_\_   
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор  
\_\_\_\_\_   
должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_   
подпись, дата

Р.И. Кузьмина  
\_\_\_\_\_   
инициалы, фамилия

Саратов 2020 год

**Введение.** В последнее десятилетие прослеживается тенденция к ужесточению нормативных требований к экологическим характеристикам нефтепродуктов, обусловленная потребностью компенсировать возрастающую нагрузку на окружающую среду от деятельности человека и темпов промышленного роста.

Особое внимание уделяется содержанию сернистых соединений в нефтепродуктах, среди которых главную опасность представляют так называемые «активные» сернистые соединения, такие как сероводород, меркаптаны, сероокись углерода, которые снижают потребительские свойства конечных продуктов, придавая им неприятный запах, коррозионную активность, ведущую к ускоренному износу оборудования, к тому же они являются ядами для вторичных нефтехимических процессов.

Активно в последнее время развивается и авиация, в связи с чем потребляется все большее количество топлива, а значит целесообразно и повышение его качества с целью уменьшения износа оборудования, а также снижения отрицательного воздействия на экологию.

В связи с этим актуальным на сегодняшний день является повышение эффективности блока демеркаптанизации керосина, что может быть достигнуто за счет использования новых технологий и катализаторов.

Целью выпускной квалификационной работы было технико-экономическое обоснование внедрения новой технологии окислительной демеркаптанизации керосиновой фракции взамен существующей.

Для этого были поставлены следующие задачи: рассмотрение теоретических аспектов процесса демеркаптанизации, анализ наиболее распространённых технологий демеркаптанизации, обзор существующих и перспективных катализаторов, а также расчет эффективности использования новой установки окислительной демеркаптанизации керосиновой фракции.

Магистерская работа Ли Владимира Витальевича «Применение окислительной демеркаптанизации при очистке керосиновой фракции установки АВТ» состоит из следующих структурных элементов:

Введение;

Литературный обзор, состоящий из 4 глав:

- Сернистые соединения нефти.
- Классификация нефтяного сырья в зависимости от содержания  $H_2S$  и легких меркаптанов.

- Технологии демеркаптанизации керосина, состоящая из 4 разделов:

- Технология «Mercox».

- Технология «Thiolex».

- Технология "Demerus Jet".

- Технология «ДМД-1».

- Катализаторы процесса демеркаптанизации.

Экспериментальная часть «Эффективность внедрения новой технологии демеркаптанизации «Demerus Jet», состоящая из 2 глав: «Реактор установки «Demerus Jet» и «Анализ работы установки «Demerus Jet», состоящая из 2 разделов:

- Материальный баланс реактора установки «Demerus Jet».

- Тепловой баланс реактора установки «Demerus Jet».

Заключение;

Список использованных источников;

Выпускная квалификационная работа представлена на 52 страницах, содержит 9 рисунков, 9 таблиц, список использованных источников содержит 31 наименование.

**Основное содержание работы.** В ходе выпускной квалификационной работы рассмотрены текущее положение дел в области очистки нефтепродуктов от меркаптанов, наиболее распространенные технологии демеркаптанизации керосиновой фракции и разработанные на данный момент катализаторы.

Проведен анализ эффективности использования новой технологии окислительной демеркаптанизации «Demerus Jet». Для наглядного обоснования выгоды использования новой технологии сравнили ее с используемой на данный момент на многих НПЗ технологией гидрогенизационной демеркаптанизации.

Несмотря на широкое распространение технология гидрогенизационной демеркаптанизации имеет ряд недостатков, одним из которых является громоздкость используемого оборудования, обусловленная несовершенством технологии.

Так, например, из-за высоких температур проведения процесса сырье переходит в паровую фазу, что приводит к неизбежному улетучиванию части продукта и сырья в целом. К тому же, поскольку в реакторе вследствие гидрогенизации меркаптаны переходят в сероводород, его также нужно удалять с помощью отпаривания.

В связи с этим возникает необходимость установки дополнительного оборудования. Например, неотъемлемой частью установки становится стриппинг колонна с подачей перегретого пара и абсорбента, в качестве которого выступает очищенная керосиновая фракция, а также из-за высоких температур процесса, а соответственно и продуктов, необходим целый каскад воздушных и водяных холодильников.

Все это не только усложняет саму технологию, но и влечет за собой соответствующий рост капитальных и энергетических затрат. Также, необходимость поддержания высокой температуры в реакторе и постоянная подача ВСГ еще больше увеличивают стоимость очистки керосиновой фракции от меркаптанов.

Более простой с точки зрения аппаратного оформления, но не менее эффективной является предлагаемая технология окислительной демеркаптанизации керосина «Demerus Jet». Рисунок 1.

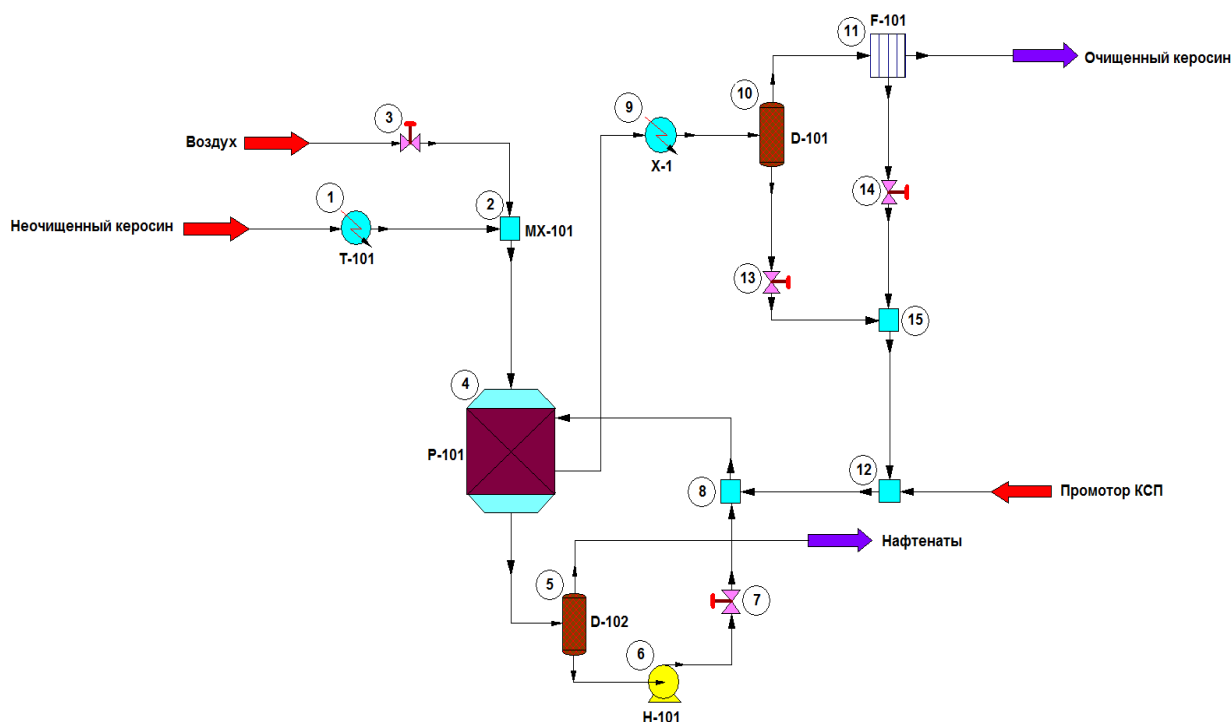


Рисунок 1 – Технологическая схема процесса окислительной демеркаптанизации «Demerus Jet».

В ходе сравнения гидрогенизационной и окислительной демеркаптанизации, было выявлено, что второй процесс более выгоден не только с точки зрения простоты оборудования, поскольку после преобразования в реакторе меркаптанов в дисульфиды для их разделения достаточно простого отстаивания в емкостях, но и с энергетической точки зрения, ведь для протекания реакций окисления меркаптанов достаточно нагреть сырье до 50 °С. К тому же из-за низких температур процесса отпадает нужда в большом количестве охлаждающих устройств.

Одним из отличительных достоинств предлагаемой технологии является то, что в процессе очистки керосиновой фракции от меркаптанов, благодаря использованию промотора КСП получается отделить также нафтенаты – ценный продукт, используемый в качестве эмульгаторов и средств для дезинфекции, при изготовлении моющих средств, а также в сельском хозяйстве.

Немаловажным с экономической точки зрения аспектом является то, что для преобразования меркаптанов в дисульфиды не требуется таких дорогостоящих реагентов, как водород, достаточно брать воздух из заводской сети.

Удобство предлагаемой технологии проявляется также в простом устройстве используемого реактора. Он представляет собой цилиндрический аппарат небольшого размера, внутри которого располагается стационарный слой катализатора КСМ-Х.

В ходе работы были рассчитаны габариты реактора установки. Диаметр реактора составил всего 0,65 м. а высота реакционной зоны 2,6 м. То есть, реактор данной установки, являющийся ключевым звеном технологии демеркаптанизации, представляет собой аппарат небольших размеров, что обуславливает низкие капитальные затраты на его производство ввиду его малой металлоёмкости.

Для наглядности эффективности предлагаемой технологии были рассчитаны материальный и тепловой балансы установки Demerus Jet.

Для расчетов был смоделирован состав прямогонной керосиновой фракции, идущей с атмосферной колонны блока АВТ. Массовый поток керосиновой фракции брался с учетом производительности установки Demerus Jet. Состав представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав прямогонной керосиновой фракции

Компонент	С, кг	%, масс.	Ср, Дж/кг*°С
Гептан	0,5128	0,0387	2247,20
Октан	1,5476	0,1168	2242,81
Нонан	17,2449	1,3015	2221,41
Декан	63,8902	4,8219	2214,44
Ундекан	79,2058	5,9778	2186,54
Додекан	71,383	5,3874	2211,76
Тридекан	64,1525	4,8417	2211,36
2-Метилнонан	2,3187	0,175	2206,34

Продолжение таблицы 1

Компонент	С, кг	%, масс.	Ср, Дж/кг*°С
2-Метилдекан	90,8407	6,8559	2180,83
2-Метилундекан	90,0602	6,797	2198,71
2-Метилдодекан	89,8032	6,7776	2172,88
3,3,4,4-Тетраэтилгексан	42,9817	3,2439	2164,29
н-Бутилциклогексан	57,3699	4,3298	1936,00
н-Пентилциклогексан	88,8121	6,7028	1937,27
н-Гексилциклогексан	92,1935	6,958	1958,99
н-Гептилциклогексан	43,0519	3,2492	1995,60
Ундецен-1	7,2888	0,5501	2142,53
Додецен-1	7,2888	0,5501	2146,79
н-Пропилбензол	45,9868	3,4707	1789,33
н-Бутилбензол	79,7094	6,0158	1725,37
н-Пентилбензол	69,7215	5,262	1649,80
н-Гексилбензол	47,3409	3,5729	1587,10
н-Гептилбензол	45,1481	3,4074	1529,89
Нафталин	126,3503	9,5359	1294,45
2,4,6-Триметилпиридин	0,1868	0,0141	1777,69
Гексановая кислота	0,0424	0,0032	1940,52
Метантиол	0,0027	0,0002	1885,42
Этантиол	0,008	0,0006	1901,61
Пропантиол	0,0212	0,0016	1902,63
Бутантиол	0,0649	0,0049	1902,22
Пентантиол	0,1245	0,0094	1934,33
Гексантиол	0,1245	0,0094	1955,17
Гептантиол	0,057	0,0043	1964,55
Октантиол	0,053	0,0040	1981,10
Нонантиол	0,0609	0,0046	1382,31
Декантиол	0,0133	0,0010	2013,85
Кислород*	0,0375	0,0028	917,19
Всего	1325	100	

В результате расчета материального баланса установки, было выявлено, что при использовании технологии «Demerus Jet» получить керосин содержанием меркаптанов менее 30 ppm, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к авиационному топливу сорта ТС-1. Результаты расчетов представлены в таблице 2. Для удобства все полезные компоненты керосиновой фракции в таблице были объединены в общее название керосин\*.

Таблица 2 – Материальный баланс реактора демеркаптанализации технологии «Demerus Jet»

Компонент	Вход		Выход	
	С, кг	%, масс.	С, кг	%, масс.
Керосин*	1324,4325	99,9572	1324,4325	99,9572
Метантиол	0,0027	0,0002	0,000003	0,00000002
Этантиол	0,0080	0,0006	0,000080	0,000006
Пропантиол	0,0212	0,0016	0,000530	0,000040
Бутантиол	0,0649	0,0049	0,002596	0,000196
Пентантиол	0,1245	0,0094	0,006848	0,000517
Гексантиол	0,1245	0,0094	0,008715	0,000658
Гептантиол	0,0570	0,0043	0,004845	0,000366
Октантиол	0,0530	0,0040	0,005300	0,000400
Нонантиол	0,0609	0,0046	0,007004	0,000529
Декантиол	0,0133	0,0010	0,001729	0,000130
Диметилдисульфид	0,0000	0,0000	0,002641	0,000199
Диэтилдисульфид	0,0000	0,0000	0,007792	0,000588
Дипропилдисульфид	0,0000	0,0000	0,020398	0,001540
Дибутилдисульфид	0,0000	0,0000	0,061612	0,004650
Дипентилдисульфид	0,0000	0,0000	0,116521	0,008794
Дигексилдисульфид	0,0000	0,0000	0,114804	0,008664
Дигептилдисульфид	0,0000	0,0000	0,051760	0,003906
Диоктилдисульфид	0,0000	0,0000	0,047373	0,003575



Продолжение таблицы 2

Компонент	Вход		Выход	
	С, кг	%, масс.	С, кг	%, масс.
Динонилдисульфид	0,0000	0,0000	0,053560	0,004042
Дидецилдисульфид	0,0000	0,0000	0,011505	0,000868
Кислород	0,0375	0,0028	0,002429	0,000183
Вода	0,0000	0,0000	0,039472	0,002979
<b>Содержание меркаптанов</b>	<b>0,53</b>	<b>0,040</b>	<b>0,03765</b>	<b>0,00284</b>

В ходе расчета теплового баланса установки были рассчитаны тепловые эффекты реакций окисления меркаптанов, протекающих в реакторе. Результаты расчетов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Тепловые эффекты реакций окисления меркаптанов

Компонент	$Q_{RSH}$ , кДж/моль	$Q_{RSH}$ , кДж/ч
Метантиол	-127,51	-7,179
Этантиол	-129,335	-16,684
Пропантиол	-128,765	-35,913
Бутантиол	-132,815	-95,773
Пентантиол	-136,03	-162,842
Гексантиол	-141,445	-149,239
Гептантиол	-145,74	-62,931
Октантиол	-149,68	-54,334
Нонантиол	-153,925	-58,584
Декантиол	-159	-12,148
<b>Суммарный</b>		<b>-655,627</b>

Было установлено, что температура потока на выходе из реактора особо не меняется. А значит процесс является в какой-то мере автономным и не

нуждается в дополнительной подаче теплоты в реактор, поскольку для протекания необходимых реакций по данной технологии достаточно и первоначального подогрева сырьевого потока до 50 °С перед входом в реактор.

Также в предлагаемой технологии окислительной демеркаптанзации по сравнению с гидрогенизационной требуется гораздо меньшее количество подаваемой теплоты.

Так, для нагрева сырья в случае окислительной демеркаптанзации требуется всего 77150,775 кДж/ч. Тогда как в случае с распространенной гидрогенизационной технологией потребляется 462904,960 кДж/ч. То есть только на нагрев сырья до необходимой температуры реакции требуется подать количество теплоты в 6 раз большее, чем при демеркаптанзации по технологии «Demerus Jet». К тому же значительные затраты пойдут и на то, чтобы впоследствии охладить получаемые продукты.

**Заключение.** Рассмотрены текущее положение дел в области очистки нефтепродуктов от меркаптанов, наиболее распространенные технологии демеркаптанзации керосиновой фракции и разработанные на данный момент катализаторы, а также проведен анализ эффективности использования новой технологии окислительной демеркаптанзации «Demerus Jet».

По итогам анализа было выявлено, что предлагаемая технология окислительной демеркаптанзации не только позволяет получить керосин с содержанием меркаптанов менее 30 ppm, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к авиационному топливу сорта ТС-1, но и более выгодна по сравнению с гидрогенизационной по нескольким пунктам.

Во-первых, она является более простой с точки зрения аппаратного оформления и не нуждается в дополнительном оборудовании для разделения готовых продуктов.

Во-вторых, с энергетической точки зрения. Количество теплоты, необходимое на нагрев сырья по новой технологии, в 6 раз меньше по сравнению с гидрогенизационной демеркаптанзацией.

В-третьих, для очистки керосина от меркаптанов не используются дорогостоящие реагенты, как, например, водород.

В-четвертых, в процессе очистки керосиновой фракции от меркаптанов по данной технологии отделяются также нафтенаты – ценный продукт, используемый при изготовлении моющих средств, а также в сельском хозяйстве.

Таким образом, внедрение рассматриваемого процесса окислительной демеркаптанации «Demerus Jet» в систему НПЗ является актуальным и достаточно перспективным, поскольку позволит значительно снизить капитальные и эксплуатационные затраты на очистку керосиновой фракции от меркаптанов без потери качества получаемого продукта.