Сухов Сергей Николаевич. Жидкофазная каталитическая окислительная очистка газоконденсатов от меркаптанов C1-C4 : диссертация ... кандидата технических наук : 02.00.13.- Казань, 2001.- 136 с.: ил. РГБ ОД, 61 01-5/2233-1

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ ВСЕРОССИЙСКИЙ

НАУЧНО - ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ УГЛЕВОДОРОДНОГО

СЫРЬЯ (ГУП ВНИИУС)

На правах рукописи

СУХОВ СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

ЖИДКОФАЗНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ

ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИЯ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ ОТ

МЕРКАПТАНОВ Ci-C4

Диссертация на соискание учёной

степени кандидата технических наук

Научный руководитель доктор технических наук Вильданов А.Ф.

КАЗАНЬ 2001

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 7

1.1. Обзор современных процессов демеркаптанизации 7

1.2. Кинетика и катализ реакции жидкофазного окисления меркаптанов 10

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ 28

2.1. Методика проведения лабораторных опытов 28

2.1.1. Описание установки периодического действия для окисления 28

меркаптанов 28

Окисление меркаптанов 30

2.2. Описание пилотной установки демеркаптанизации нефти 30

2.3. Подготовка исходных веществ и катализаторов 35

2.4. Методы анализов 36

2.4.1. Определение меркаптановой серы 36

2.4.2. Определение концентрации катализатора, 37

2.4.3. Определение индивидуального\* состава Низкомолекулярных 38

меркаптанов 38

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ 41

ТРЕТ-БУТИЛМЕРКАПТАНА В ПРИСУТСТВИИ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ 41

3.1. Исследование кинетики окисления трет-бутилмеркаптана 41

кислородом в присутствии дихлордиоксидисульфофталоцианина кобальта 41

в двухфазной системе 41

3.2. Каталитическая активность и стабильность различных 50

металлофталоцианинов 50

3.3. Изучение влияния среды на окисление трет-бутилмеркаптана 54

кислородом в двухфазной системе 54

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ 58

МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ В ВОДНО ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ 58

МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ 58

4.1. Окисление различных металлофталоцианинов в водно-щелочной среде молекулярным кислородом 58

4. 2. Оптимизация структуры фталоцианиновых катализаторов 61

з

4.2.2. Синтез и физико-химические характеристики нового катализатора фталоцианинового типа 71

ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ НЕФТЕЙ И ГАЗОКОНДЕНСАТОВ... 75

5.1. Меркаптансодержащее сырье и способы его очистки 75

5.2. Технология селективной демеркаптанизации нефтей и газоконденсатов... 79

5.2.1. Демеркаптанизация легких нефтей и газоконденсатов 79

(процессы ДМС-1, ДМС-2, ДМС-3) 79

5.2.2. Демеркаптанизация тяжелых нефтей. Процесс-ДМС-1М 88

5.3. Промышленное внедрение процесса ДМС-1 90

5.3.1. Пилотные испытания процесса ДМС-1 91

5.3.2. Промышленная установка демеркаптанизации Тенгизской нефти ДМС-1

99

5.3.3. Промышленная установка демеркаптанизации Карачаганакского

конденсата от СрС4 меркаптанов (ДМС-3) 104

ГЛАВА 6. ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОСНОВАНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ ПРОЦЕССОВ 109

6.1. Процесс очистки газоконденсатов и нефти 109

6.1.1. Расчёт эксплуатационных затрат по варианту 1 110¬

6.1.2. Расчёт эксплуатационных затрат по варианту 2 111

6.1.3. Расчёт капитальных затрат 112

ВЫВОДЫ 118

ЛИТЕРАТУРА 119

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 129

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 131

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 133

ПРИЛОЖЕНИЕ 4 135

ВЫВОДЫ

* Разработан и внедрён в промышленность новый процесс очистки легких неф­тей и конденсатов от низкомолекулярных меркаптанов С1-С4 (процесс ДМС-3), основанный на экстракции метил и этилмеркаптанов регенерируемым щелоч­ным раствором и каталитическом окислении С3-С4 меркаптанов кислородом воздуха в присутствии нового фталоцианинового катализатора.
* Разработаны пути интенсификации процесса очистки сырой нефти на Тенгиз­ском ГПЗ. Изменением режима работы установки и применением нового ката­лизатора увеличена мощность установки с 4 до 6 млн.тонн/год.
* Найдены параметры технологического процесса демеркаптанизации тяжелых карбоновых нефтей, образующих эмульсии с щелочными растворами. Разрабо­тан модифицированный процесс ДМС-1М.
* Установлены кинетические закономерности реакции каталитического окисле­ния трет-бутилмеркаптана в двухфазной системе щелочной раствор - углеводо­роды в присутствии дихлордиоксидисульфофталоцианина кобальта. Показано торможение реакции продуктом окисления ди-трет-бутиллдисульфидом и по­лучено кинетическое уравнение скорости реакции, учитывающее автотормо­жение. Предложен механизм реакции, соответствующий кинетике процесса.
* Установлено определяющее влияние периферийного лигандного окружения на каталитическую активность и стабильность металлокомплексов фталоцианинов кобальта. Катализатор обладает высокой каталитической активностью, если :

а) солеобразующие группы молекулы фталоцианина отнесены на периферию за­местителя с близкой к нулю константой электронного влияния; б) донорный эффект заместителей компенсирован акцепторным. Этим требованиям отвечает дихлордиоксидисульфофталоцианин кобальта - катализатор ИВКАЗ. Катализа­тор ИВКАЗ производится в промышленных масштабах и внедрен на Тенгиз­ском ГПЗ на установках демеркаптанизации нефти, на Оренбургском ГПЗ.

* Общий экономический эффект от внедрения процесса ДМС-3 составляет 70,9 млн. рублей в год.