

Н.Ф. ТОКТАБАЕВА, А.Ж. КУБАШЕВА,
Б.Т. ТУКТИН, Т.К. БЕКЕНОВ, Г.Д. ЗАКУМБАЕВА

МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТ СЕРЫ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ

Разработаны эффективные мембранные катализаторы очистки пропан-бутановой фракции от серосодержащих соединений. Максимальной активностью по сероочистке обладает каталитическая мембрана 50%ZSM-45% Al_2O_3 , модифицированная медью.

Сероводород, меркаптаны и другие сероорганические соединения являются ядовитыми веществами для человека и окружающей среды. Сернистые соединения в значительных количествах содержатся в нефти и нефтепродуктах. Газоконденсат и попутные газы многих нефтяных месторождений РК содержат сероводород и меркаптаны. Поэтому предусматривается стадия очистки легких углеводородов от сернистых соединений, присутствие которых нежелательно при каталитической переработке, а также вызывают коррозию трубопроводов и аппаратуры. В современных процессах газопереработки сероочистка должна предшествовать всем остальным технологическим стадиям.

В настоящее время существует ряд способов сероочистки: адсорбционный, абсорбционный, каталитический. В качестве адсорбентов используются природные и синтетические цеолиты.

Природные цеолиты, характеризующиеся различным молекулярным отношением Si/Al,

проявляют адсорбционную активность по отношению к парам легких фракций нефти, в том числе при извлечении их из паровоздушной смеси [1]. Известен способ применения природного цеолита – клиноптилолита в качестве адсорбента сероорганических соединений, который не нашел распространения из-за малой емкости адсорбента [1]. На основе цеолитов разработаны новые катализаторы-адсорбенты для сероочистки и многих технологических процессов.

Широкое распространение в качестве адсорбента получили оксидно-цинковые катализаторы – поглотители, которые успешно используются в производстве аммиака, водорода, уксусной кислоты, а также рекомендуются для тонкой очистки природного газа от сернистых соединений [2].

Для очистки пропан-бутановой фракции от серы применяют адсорбционный метод аминной очистки или процессы, основанные на поглощении жидким адсорбатом, включающим обработку сырья водно-щелочными растворами комплексов

трехвалентного железа, натрия, калия [3], раствором сульфолана и монодиэтаноламина [4].

Для удаления соединений серы из нефтяных фракций обычно используют каталитическую гидроочистку [5]. В большинстве случаев в промышленности для процесса гидрообессеривания применяют кобальтмолибденовые и никельмолибденовые катализаторы. Гидроочистка – особый вариант очистки нефтяных фракций, который одновременно снижает содержание соединений серы в продуктах, но увеличивает выбросы H_2S в газовых потоках и выход олефинов [6]. В этих случаях образующийся H_2S улавливается растворамиmonoэтаноламина и др. Использование такой установки для гидроочистки сжиженного нефтяного газа сопряжено с большими технологическими сложностями, так как реакция гидроочистки экзотермична, поэтому большое значение имеет стабильность температуры реактора и эксплуатационная безопасность. В связи с этим метод гидроочистки газовых нефтяных фракций не нашел применения в промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведены исследования по очистке пропан-бутановой фракции от сернистых соединений на мембранных катализаторах на основе цеолитов, диаметр полостей которых составляет 4,5 – 6,0 нм. Демеркаптанизация пропан-бутановой смеси осуществлялась в лабораторных условиях в миниадсорбере при температуре 20°C. Объем загружаемого адсорбента – 18 см³. Скорость подачи пропан-бутанового газа – 500-600 ч⁻¹. Газы анализировали на хроматографе «Кристалл – 2000М» с пламенно-фотометрическим детектором и капиллярной колонкой «Optima 5» длиной 25 метров и диаметром 0,32 мм.

Приготовлена серия мембран – катализаторов на основе цеолита ZSM-5, NaX и природного цеолита – клиноптиолита. Мембранны, промотированные металлами, готовили методом пропитки матрицы водными растворами солей металлов с последующим формованием и прокалкой в токе воздуха при 550°C в течение 2 часов.

Исходный пропан-бутановый газ содержит 2,56 мг/м³ сероводорода, 157,3 мг/м³ метилмеркаптана и 124,87 мг/м³ этилмеркаптана при норме по H_2S – 20 мг/м³ и Σ меркаптанов – 36 мг/м³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе проведения исследования показано, что на мембранных на основе природного цеолита и NaX протекает очистка от сернистых соединений (табл. 1). Степень обессеривания на природном цеолите от метил- и этилмеркаптанов составляет 97,5 – 91,9% и 96,6 – 87,7% соответственно, но с увеличением объема пропускаемого газа до 25 литров степень очистки падает до 84,5 – 83,3% соответственно.

Более эффективны мембранны на основе цеолита ZSM. Синтезированы мембранны с различным количеством ZSM в составе матрицы (30, 50, 70%). Анализ результатов, полученных на мембранных-катализаторах с различным содержанием цеолита ZSM, показывает, что очистка от сероводорода, метилмеркаптана и этилмеркаптана зависит от состава мембранны (табл. 2). На мемbrane 30% ZSM – 70% Al₂O₃ степень очистки от метил- и этилмеркаптана снижается от 97,9 до 88,7 % и 98,2 до 89,1% соответственно при увеличении потока газа от 1 до 15 литров. При увеличении содержания цеолита в составе мембранны до 50 % его активность в поглощении меркаптанов возрастает более чем в 2 раза и равна 88,1 – 88,3 % при прохождении 35 литров очищаемой смеси (табл. 2). В этих условиях степень удерживания H_2S мембранный существенно ниже по сравнению с меркаптанами.

Как видно из таблицы 2, эффективность действия мембранны при очистке от серы возрастает с увеличением содержания цеолита. На мембранных катализаторах, содержащих 50 и 70 % цеолита ZSM, происходит 100%-ная очистка от меркаптанов при пропускании одного литра газа. При испытании на длительность действия мембранны 70% ZSM – 30% Al₂O₃ было показано, что степень поглощения метилмеркаптана при пропускании 5 литров газа составляет 98,4 %, а с увеличением объема пропущенного газа до 55 литров она снижается до 86,1 %. Способность мембранны к селективному удерживанию этилмеркаптана снижается от 100 до 83,9 % при увеличении количества пропускаемого газа от 1 до 55 литров.

В качестве мембранны применялись цеолиты содержащие катализаторы, промотированные железом и медью. Как следует из таблицы 3, Fe – мембрана оказалась менее эффективной по сравнению с промотированной медью. На 5% Fe –

Таблица 1. Влияние природы мембранны-катализатора на степень очистки пропан-бутановой фракции от серы*

Мембрана	Объем пропущенного газа, л	H ₂ S, мг/м ³	CH ₃ SH, мг/м ³	Степень обессеривания, %	C ₂ H ₅ SH, мг/м ³	Степень обессеривания, %
Природный цеолит	1	0,249	3,842	97,5	4,288	96,6
	5	0,346	4,957	96,8	5,355	95,7
	10	0,422	6,722	95,7	8,687	93,1
	15	0,561	8,364	94,7	11,551	90,7
	20	0,677	12,647	91,9	15,413	87,7
	25	0,743	18,116	84,5	20,834	83,3
	1	0	1,154	99,2	1,355	98,9
	5	0,252	2,934	98,1	3,447	97,2
	10	0,438	3,557	97,7	4,897	96,0
	15	0,687	4,887	96,9	5,436	95,6
	20	0,881	6,541	95,8	9,379	92,5
	25	1,087	12,611	91,9	17,433	86,0

*H₂S – 2,56 мг/м³; CH₃SH – 157,3 мг/м³; C₂H₅SH – 124,87 мг/м³

Таблица 2. Влияние содержания цеолита ZSM в мемbrane на степень очистки пропан-бутановой фракции от серы

Мембрана	Объем пропущенного газа, л	H ₂ S, мг/м ³	CH ₃ SH, мг/м ³	Степень обессеривания, %	C ₂ H ₅ SH, мг/м ³	Степень обессеривания, %
30%ZSM-70%Al ₂ O ₃	1	0,316	3,314	97,9	2,211	98,2
	5	0,513	5,851	96,2	4,175	96,6
	10	0,747	10,415	93,3	8,754	92,9
	15	0,955	17,683	88,7	13,545	89,1
	1	0,442	0	100	0	100
	5	0,524	7,264	95,4	2,837	97,7
	10	0,579	9,563	93,9	3,954	96,8
	15	0,630	10,461	93,3	4,251	96,6
	20	0,652	11,835	92,4	6,432	94,8
	30	1,153	14,537	90,7	10,413	91,7
	35	2,211	18,752	88,1	14,546	88,3
	1	0,324	0	100	0	100
50%ZSM-50%Al ₂ O ₃	5	0,415	2,423	98,4	3,117	97,5
	15	0,531	5,741	96,3	5,684	95,4
	30	0,786	8,146	94,8	7,641	93,8
	35	0,852	9,684	93,8	9,791	92,2
	40	0,862	10,129	93,6	11,435	90,8
	45	0,931	13,573	91,3	13,462	89,2
	50	1,154	17,357	88,9	16,318	86,9
	55	2,197	21,854	86,1	20,121	83,9

50% ZSM – 45% Al₂O₃ мембранным катализаторе в интервале газового потока 1-20 литров имеет место снижение степени поглощения при переходе от метилмеркаптана (97,6 – 88,4 %) к этилмеркаптану (95,3 – 86,9 %).

Представляется необходимым более подробно рассмотреть вопрос удерживания мембранами H₂S. Его содержание после очистки на всех мембранных, не модифицированных металлом,

остается достаточно высоким. Одной из причин может быть его образование при крекинге меркаптанов по связи С - S, и в связи с этим увеличение его количества в газовых выбросах. Металлсодержащие мембранны обладают высокой селективностью в реакциях взаимодействия с серосодержащими соединениями, включая H₂S.

Введение меди в состав катализатора способствует повышению степени очистки от серо-

Таблица 3. Влияние природы промотирующей добавки на степень очистки пропан-бутановой фракции от серы^{*}

Мембрана	Объем газа, л	H_2S , мг/м ³	CH_3SH , мг/м ³	Степень обессеривания, %	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, мг/м ³	Степень обессеривания, %
$5\% \text{Fe}-50\%\text{ZSM}-45\%\text{Al}_2\text{O}_3$	1	0,858	3,734	97,6	5,824	95,3
	10	0,904	7,428	95,2	8,176	93,4
	15	1,145	12,438	92,1	11,742	90,6
	20	1,275	18,172	88,4	16,364	86,9
$5\%\text{Cu}-50\%\text{ZSM}-45\%\text{Al}_2\text{O}_3$	1	0,224	0	100	5,221	95,8
	5	0,312	2,314	98,5	6,015	95,1
	10	0,421	3,115	98,1	8,512	93,2
	15	0,455	3,925	97,5	9,068	92,7
	20	0,590	4,870	96,9	10,488	91,6
	30	0,718	6,954	95,5	12,975	89,6
	35	0,834	7,415	95,2	15,176	87,8
	40	0,897	8,793	94,4	17,764	85,8
	45	0,953	9,428	94,0	19,781	84,1
	55	1,197	11,349	92,7	24,822	80,1
	60	2,178	13,415	91,4	28,427	77,2
	70	2,344	20,477	86,9	39,772	68,1

* $\text{H}_2\text{S} = 2,56 \text{ мг/м}^3$; $\text{CH}_3\text{SH} = 157,3 \text{ мг/м}^3$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} = 124,87 \text{ мг/м}^3$

водорода (таблица 3). На промотированной мембране при пропускании 55 литров газа содержание сероводорода снижается до 1,197 мг/м³, тогда как на не модифицированной мемbrane 70% ZSM – 30% Al_2O_3 его концентрация составляет 2,197 мг/м³ в этих условиях.

Высокие показатели по степени очистки от серы характерны 5% Cu – 50% ZSM – 45% Al_2O_3 мембране, где происходит очистка на 95,8-100 % от меркаптанов и на 92 % от H_2S при пропускании одного литра газа, его эффективность сохраняется при существенном увеличении потока пропан-бутановой смеси. При пропускании 55 литров газовой смеси остаточное содержание метилмеркаптана составляет 11,349 мг/м³, степень очистки – 92,7 %, что значительно выше показателя (86,1 %), наблюдаемого на 70% ZSM – 30% Al_2O_3 мембране. С увеличением количества пропускаемого газа от 1 до 70 литров степень обессеривания от метилмеркаптана снижается от 100 до 86,9 %.

Разработан метод регенерации мембран.

Таким образом, полученные данные показывают, что мембранные катализаторы на основе синтетических цеолитов являются активными в процессе обессеривания пропан-бутановой фракции. В дальнейшем эти катализаторы будут испытаны в параллельных процессах превращения пропан-бутановой смеси и очистки от серы при производстве ароматических углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

- Герасимова В.Н. Природные цеолиты как адсорбенты нефтепродуктов// Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 3. № 3. С. 481 – 488.
- Дапун Л.А., Родин Л.М., Сидоренко Л.П. др. Цинковые поглотители для тонкой очистки природного газа от сернистых соединений// Катализ в промышленности. 2004. № 5. С. 35–37.
- Бесповоротный П.В., Аликин А.Г., Мазгаров А.М. др. Демеркаптанизация углеводородных фракций // Нефте-переработка и нефтехимия. 1999. № 3. С. 14– 7.
- Алтынбекова К.А., Шелудяков Ю.Л., Жармагамбетова А.К., Тастанова Л.К. др. Адсорбционная очистка газа от меркаптанов// Материалы II Междунар. конф. «Теоретическая и экспериментальная химия». 2004. С. 214–216.
- Habibi S., Nava J. Методы гидроочистки сжиженного нефтяного газа// Нефтегазовые технологии. 2007. № 11. С. 99–101.
- Туктин Б., Носенко Ю.Г., Закумбаева Г.Д. Гидропереработка н- алканов $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ на модифицированных никель-вольфрамовых катализаторах// Доклады НАН РК, серия химическая. 2007. № 4. С. 25 – 28.

Резюме

Пропан-бутан фракциясын құрамында күкірт бар қосылыштардан тазарту үшін эффективті мембрана-катализаторлар жасалды. Мыспен модифицирленген 50%ZSM-45% Al_2O_3 каталитикалық мембранасы күкірт-тен тазартуда жогары белсенділік көрсетті.

Институт органического катализа и

электрохимии им. Д.В.Сокольского,

г. Алматы

Поступила 1.08.2008 г.