

**С.Е. Уханов, С.С. Галата, В.Г. Рябов,  
П.В. Новикова, Н.А. Маишева**

Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ Веществ на скорость процесса щелочной демеркаптанизации углеводородного сырья**

*Приведены результаты определения скорости взаимодействия гексанового раствора меркаптанов с водным раствором щелочи, т.е. процесса, который имеет место при очистке углеводородного сырья от сернистых примесей. Установлено, что в присутствии ПАВ процесс щелочной экстракции меркаптанов из органической фазы протекает значительно быстрее, особенно в начальный период, и позволяет очистить углеводороды от сернистых примесей более глубоко в сравнении с аналогичным процессом, проведенным в отсутствие ПАВ.*

В процессе технологической переработки углеводородного сырья одной из основных задач является удаление из газовых и жидких углеводородных фракций сероводорода и гетероорганических соединений серы, значительную часть из которых составляют меркаптаны.

Необходимость очистки углеводородного сырья от меркаптанов вызвана тем, что наличие этих летучих токсичных компонентов создает серьезные экологические проблемы, вызывает ускоренную коррозию трубопроводов, приводит к ускоренному износу оборудования и отрицательно влияет на качество товарной продукции.

В настоящее время известны разнообразные способы обессеривания углеводородного сырья: гидроочистка, сорбционные методы, окисление сернистых соединений, их нейтрализация, а также различные комбинации этих и других процессов [1–3].

Одним из наиболее экономичных способов удаления меркаптанов из углеводородного сырья является щелочная очистка (защелачивание). В результате обработки щелочью меркаптаны превращаются в растворимые в воде меркаптиды натрия, которые затем при регенерации раствора щелочи окисляются до дисульфидов.

При экстракции меркаптанов, содержащихся в качестве примесей в смеси углеводородов, водной щелочью процесс протекает в гетерогенной среде, поскольку растворимость в воде большинства меркаптанов, кроме простейших, ничтожно мала. В силу этого щелочная экстракция сернистых примесей протекает только на границе контакта водной и органической фаз.

Как показали результаты ранее проведенных работ [4, 5], введение в систему ПАВ, которые играют роль межфазных катализаторов или эмульгаторов, увеличивает поверхность контакта фаз и тем самым способствует более полной демеркаптанизации углеводородного сырья. Даже весьма малые количества ПАВ значительно увеличивают степень извлечения меркаптанов из углеводородной фазы.

В ходе экспериментов по изучению влияния ПАВ на процесс демеркаптанизации время контакта углеводородного раствора меркаптанов и водного раствора щелочи составляло 35 мин. В заводских условиях процесс щелочной демеркаптанизации занимает значительно меньший промежуток времени. В связи с этим было необходимо удостовериться, что и при минимальном времени контакта фаз присутствие ПАВ также будет положительно влиять на процесс щелочной экстракции меркаптанов из углеводородного сырья. Для этого была проведена серия экспериментов по экстракции амилмеркаптана из гексанового раствора 10%-ным раствором щелочи в присутствии двух различных ПАВ, в ходе которых время контакта органической и водной фаз варьировалось от 30 с до 20 мин. В качестве объекта демеркаптанизации использовались модельные, приготовленные смешением индивидуальных компонентов, растворы амилмеркаптана в гексане с содержанием меркаптана 0,5 мас. %. Точную концентрацию меркаптановой серы в модельном растворе до и после щелочной экстракции определяли методом потенциометрического титрования с использованием автоматического титратора T50 фирмы Mettler Toledo.

В заводских условиях процесс демеркаптанизации легкого углеводородного сырья проводится при температуре 40–50 °С. В ходе ранее проведенных работ [3] было установлено, что температура, при которой происходит наиболее эффективная экстракция серосодержащих соединений щелочью в присутствии ПАВ, составляет 45 °С, поэтому исследования зависимости степени демеркаптанизации модельных меркаптансодержащих растворов от времени проводились при данной температуре.

Методика экспериментов состояла в следующем. К 150 мл раствора амилмеркаптана в гексане добавляли расчетное количество одно-

го из ПАВ и равный объем водного раствора щелочи, содержащего 10 мас. % NaOH. Обе жидкости предварительно нагревали до 45 °С и после сливания перемешивали в течение определенного промежутка времени. Смесь переносили в делительную воронку, отделяли органический слой от водного и анализировали его на содержание меркаптановой серы. Аналогичным образом проводили щелочную демеркаптанизацию проб модельного раствора в отсутствие ПАВ.

Результаты щелочной демеркаптанизации проб модельного раствора в присутствии и в отсутствие ПАВ представлены на рис. 1. Из полученных данных следует, что экстракция амилмеркаптана из гексанового раствора щелочью в отсутствие ПАВ протекает с достаточно большой скоростью и практически завершается к исходу первой минуты после начала процесса. К этому моменту содержание меркаптановой серы в гексановом растворе снизилось с 0,5 до 0,09 мас. % и в дальнейшем оставалось практически постоянным. В то же время введение в систему ПАВ увеличило скорость экстракции меркаптана на начальном этапе в полтора раза. Через

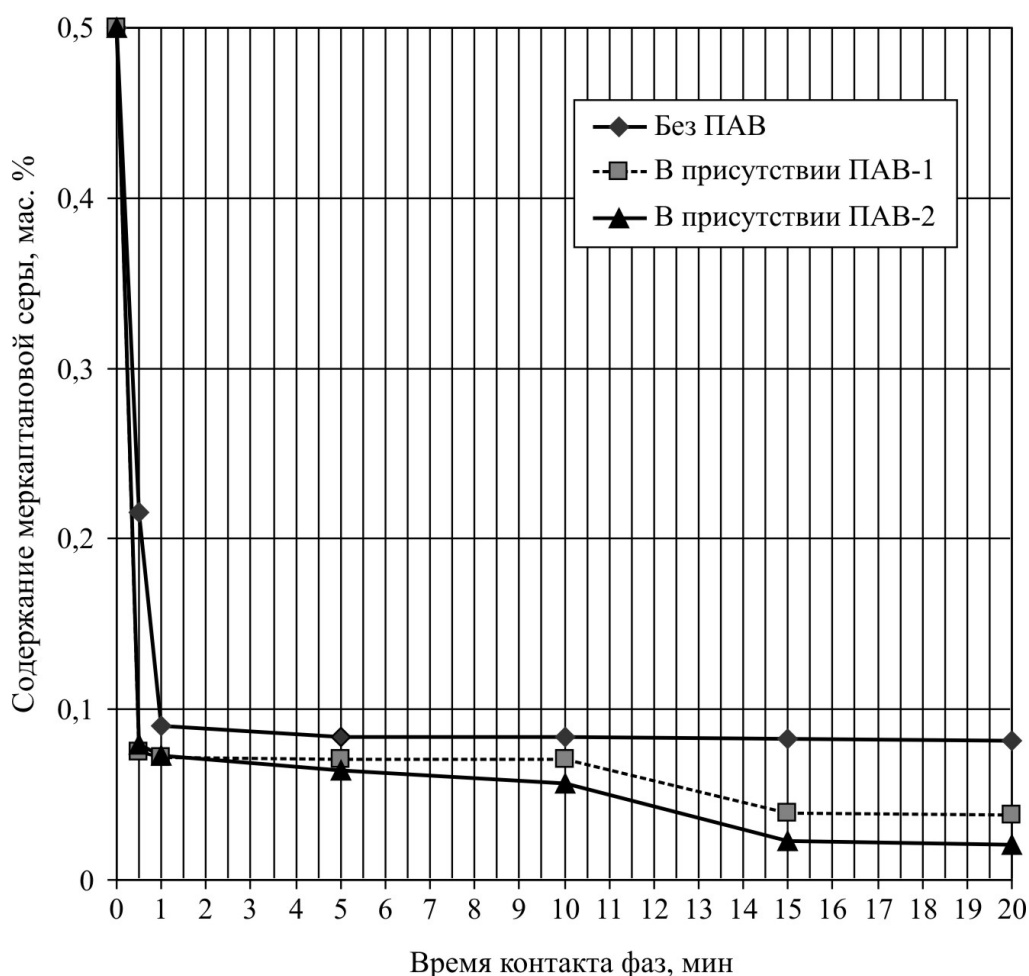


Рис. 1. Зависимость содержания остаточной серы в модельном растворе от времени демеркаптанизации

30 с после смешения реагентов остаточное содержание меркаптановой серы составляло 0,075 и 0,079 мас. % для ПАВ-1 и ПАВ-2 соответственно и продолжало понижаться с увеличением продолжительности процесса демеркаптанализации, достигая минимума после 15 мин.

Следует особо отметить высокую активность ПАВ именно в начальном периоде процесса демеркаптанализации, так как в заводских условиях время контакта очищаемого сырья со щелочным раствором составляет десятки секунд и в самом худшем случае не превышает 1–2 мин.

На рис. 2 представлены графики зависимости степени демеркаптанализации модельного раствора от продолжительности процесса щелочной экстракции, проводимой в присутствии и в отсутствие ПАВ.

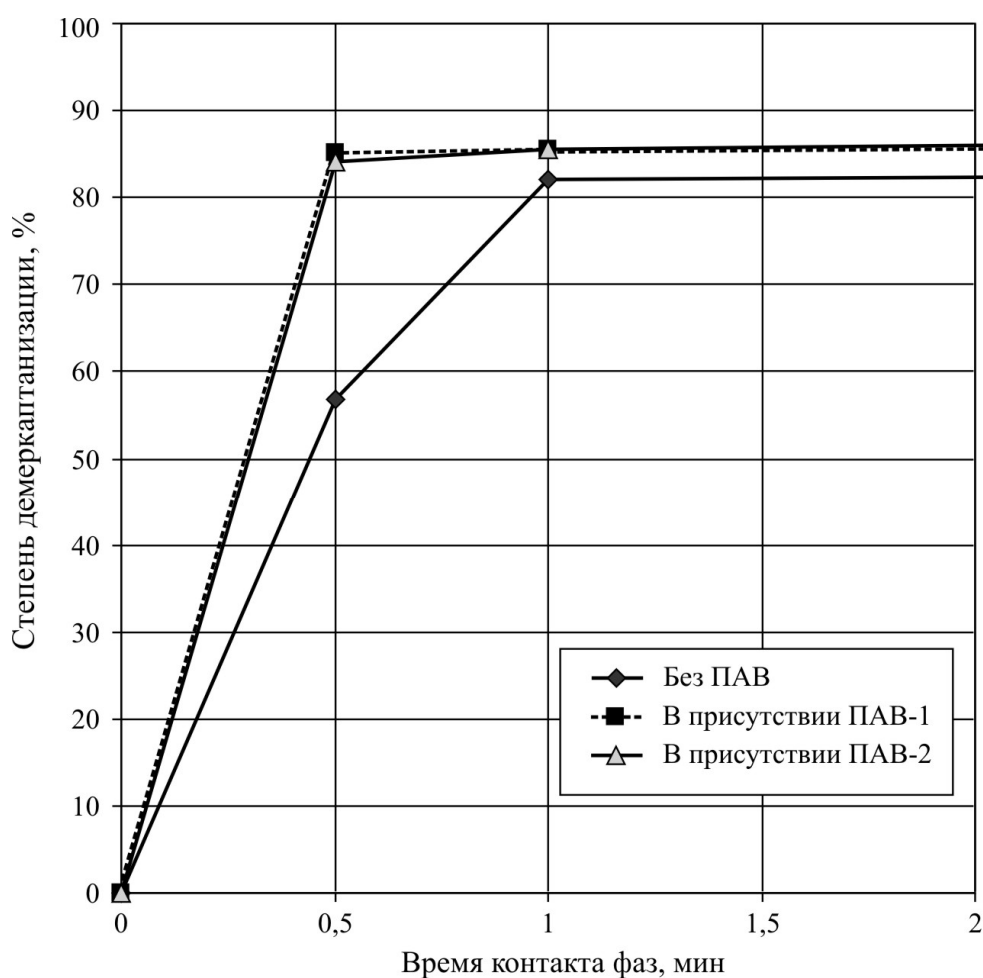


Рис. 2. Зависимость степени демеркаптанализации модельного раствора от времени

Полученные данные убедительно доказывают, что применение ПАВ при щелочной очистке углеводородов почти на 30 % улучшает показатели процесса демеркаптанализации при времени контакта фаз, не превышающем 30 с.

Таким образом, проведенные исследования еще раз подтвердили высокую эффективность ПАВ в процессе щелочной демеркаптанализации легкого углеводородного сырья и показали, что влияние ПАВ особенно заметно в первом, наиболее важном с технологической точки зрения, периоде процесса демеркаптанализации.

### Список литературы

1. Борисенкова С.А., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М. Современные проблемы обессеривания нефтей и нефтепродуктов // Рос. хим. журн. – 1995. – Т. XXXIX, № 5. – С. 87–100.

2. Харлампыди Х.Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // Сорос. образоват. журн. – 2000. – Т. 6, № 7. – С. 42–46.

3. Сравнительная эффективность методов демеркаптанализации широкой фракции легких углеводородов / С.Е. Уханов, В.Г. Рябов, В.В. Зинзюк, В.А. Няшин // Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология. – 2009. – № 9. – С. 170–179.

4. Уханов С.Е., Рябов В.Г., Зинзюк В.В. Применение поверхностно-активных веществ в процессе окислительной демеркаптанализации углеводородного сырья // Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология. – 2009. – № 9. – С. 180–183.

5. Уханов С.Е., Рябов В.Г., Галата С.С. Применение поверхностно-активных веществ в процессе демеркаптанализации углеводородного сырья // Технологии нефти и газа. – 2011. – № 2. – С. 21–25.

Получено 20.06.2012