

А. Л. Катков, Е. И. Малов, В. Б. Коптенаармусов, А. А. Смыслов,
И. И. Сорокин, А. И. Пушкинский, К. Я. Черненко
ООО «НПО «Диомар», ООО «Петротранс», НПФ «Олкат»

Очистка углеводородных газов от серосодержащих соединений сорбентами на основе железомарганцевых композиций

В последнее время резко обострилась ситуация с утилизацией попутного нефтяного газа (ПНГ) на промыслах. По сообщению Министерства природных ресурсов (МПР) России, из добываемых в стране 55–60 млрд. м³ ПНГ на переработку направляется лишь 26%, а порядка 30% сжигается. В результате нецелевого сжигания нефтяного газа на факелях бюджет страны ежегодно теряет около 13,5 млрд. дол. США, не считая катастрофического ущерба, наносимого окружающей природной среде продуктами горения.

Одной из основных причин нерационального использования ПНГ на всех нефтяных комплексах называют его загрязненность соединениями серы.

У каждой российской нефтяной компании свои стратегия и программа полной утилизации ПНГ. Нефтяные компании готовы инвестировать средства в его переработку и утилизацию. Так, ТНК-ВР планирует в течение длительного (5–10 лет) периода построить более 100 км газопроводов, более 20 компрессорных станций (включая вакуумные) и выделить в 2007 г. на проведение мероприятий по утилизации ПНГ 170 млн. дол.; в 2008 г. — 433 млн. дол.; в 2009 г. — 505 млн. дол.; в 2010 г. — 176 млн. дол.

По оценке МПР, к 2011 г. будет перерабатываться 95% извлекаемого ПНГ. Так, к этому году ОАО «Сибур Холдинг» планирует

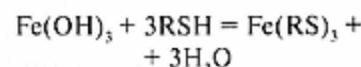
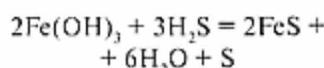
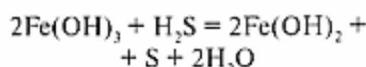
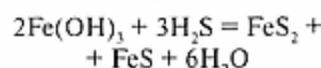
увеличить мощности по переработке ПНГ на 6 млрд. м³, ОАО «Газпромнефть» — обеспечить его переработку на 95%, а компании ТНК-ВР и «Роснефть» — достичь этого показателя уже к 2010 г. ОАО «Сургутнефтегаз» уже перерабатывает попутный газ в указанном объеме.

Наиболее экономически эффективна технология очистки ПНГ от соединений серы с использованием твердых сорбентов. Начиная с 2005 г. ООО «НПО «Диомар» совместно с Институтом катализа СО РАН, ОАО «ВНИИУС» (г. Казань) и Новокуйбышевским НПЗ проводит работы по синтезированию для очистки ПНГ от соединений серы нового твердого сорбента. В 2006–2007 гг. была разработана серия сорбентов «ДИАС» на основе железомарганцевых композиций, два из которых запущены в промышленное производство.

Совместно с ОАО «ВНИИУС» были проведены на месторождении ЗАО «Троицкнефть» (Республика Татарстан) успешные опытно-промышленные испытания новых твердых сорбентов при очистке углеводородных газов от сероводорода и меркаптанов. На сегодня детально исследован химизм сероочистки углеводородных газов от этих соединений.

Анализ отработанных сорбентов показал, что основным процессом является хемосорбция. Оксиды железа и марганца, содержащиеся в сорбенте, суль-

фитизируются с образованием сульфатных и сульфидных групп [1]. Учитывая, что в составе железомарганцевых композиций преобладают оксиды и гидроксиды железа, химизм процесса упрощенно можно описать следующими уравнениями [2, 3]:



После сорбции сероводорода при температуре 20°C образцы сорбентов содержат кристаллогидраты сульфатов марганца и железа, после алсорбции при 350°C — безводные фазы этих сульфатов. Выделены также высокодисперсные фазы сульфидов марганца и железа [4].

Кроме отмеченных элементов (Mn, Fe) в составе сорбента «ДИАС» присутствуют такие сорбционно-активные компоненты, как оксиды кальция и магния или оксид кремния, которые играют определенную роль в развитии сероемкости. Перечисленные оксиды придают сорбенту высокую пористость (до 60 %) и развитую поверхность пор (до 300 м²/г).

В результате сотрудничества с научными организациями были

Таблица 1

Температура процесса, °С	Сероемкость сорбента, % мас.	
	по H_2S и RSH	по SO_2
20	17	—
25	—	23 (до «проска»), 29 (полная)
150	30	—
350	42	—
460–470	—	Полное разложение с выделением серы (степень конверсии 99%)

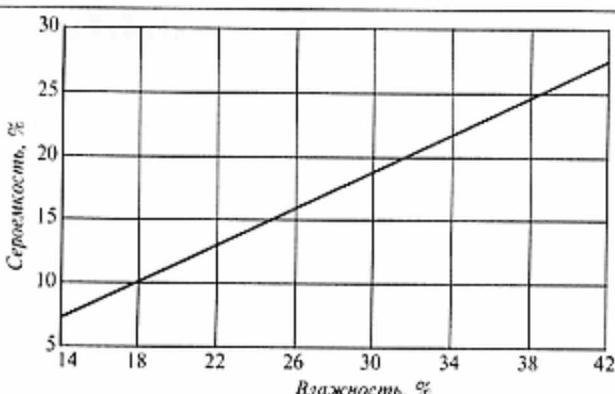


Рис. 1. Зависимость сероемкости сорбента «ДИАС» от влажности газа

изучены механизмы сероочистки разработанных железомарганцевых композиций, их сероемкость и другие актуальные аспекты промышленного применения.

Сероемкость сорбентов исследовали при очистке газов различного состава. Установлено, что их минимальная емкость по данным соединениям составляет 15–17% мас. до «проска», полная емкость — порядка 24–26% при 25°C. С повышением температуры до 350°C она увеличивается до 40–42% мас. (табл. 1).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что до «проска» сероемкость на реальных газовых потоках составляет 15–20% мас. по сероводороду, меркаптанам и диоксиду серы. Установлено, что с увеличением влажности она повышается (рис. 1).

Следует отметить, что с увеличением температуры процесса от 100 до 300°C скорость насыщения сорбента увеличивается в 1,7 раза. При этом степень очистки газа составляет 99%, степень сульфа-

тизации металлов, содержащихся в сорбенте, включая марганец, достигает 50%.

В рамках исследования было проанализировано влияние температуры процесса адсорбции на сероемкость сорбентов серии «ДИАС» и серийно выпускаемых. В результате сравнения установлено,

что сорбенты серии «ДИАС» по сероемкости превосходят наиболее широко используемый серийный серопоглотитель: в 10 раз при температурах процесса 20–150°C и в 3–4 раза при температурах процесса 200–400°C (рис. 2).

Институтом катализа СО РАН рекомендованы следующие технологические параметры использования сорбирующих систем производства ООО «НПО «Диомар»: температура процесса — 25–400°C, объемная скорость подачи сырья — 400–1000 ч⁻¹.

Технология очистки газов с использованием твердых нерегенерируемых сорбентов серии «ДИАС» отличается простотой аппаратурного оформления и простотой ведения процесса, не требует эксплуатационных затрат. Как правило, она осуществляется в статическом слое сорбента без применения постоянно работающих механизмов и насосно-компрессорного оборудования.

Твердые сорбирующие системы с точки зрения технологии и экономики процесса рекомендованы к использованию на

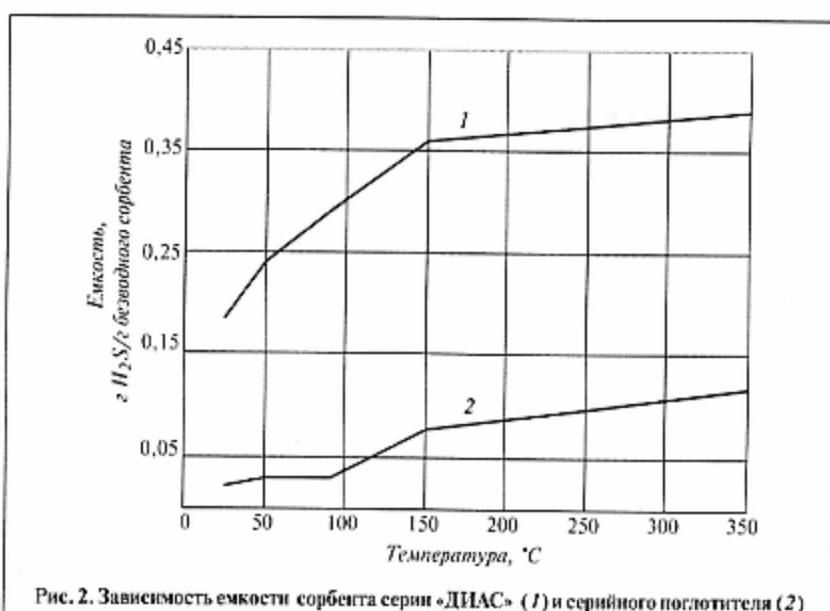


Рис. 2. Зависимость емкости сорбента серии «ДИАС» (1) и серийного поглотителя (2) по сероводороду от температуры процесса адсорбции

Экология

Таблица 2

Показатели	Твердые сорбенты «ДИАС»	Жидкие поглотители Red-Ox*	Клаус-системы*
Очищаемый газ	Кислотный; природный	Кислотный; природный	Кислотный
Чувствительность к отклонениям параметров эксплуатации	Не чувствительны	Чувствительны	Чувствительны
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0–900	—	—
Расходы			
текущие, руб/кг серы	0	8,5	Очень высокие
на оборудование	Средние	Выше среднего	Очень высокие
Экономическая целесообразность применения в зависимости от содержания серы в углеводородном газе	< 150 кг/сут.	150–20 000 кг/сут.	> 20 000 кг/сут.

*При использовании технологии аминовой очистки или Клауса требуется доочистка «хвостов» ввиду неполной конверсии процесса.

установках очистки производительностью по сере до 150 кг/сут. [5, 6].

Твердые сорбенты серии «ДИАС» на основании результатов технико-экономического анализа процессов сероочистки углеводородных газов, по-видимому, можно реко-

мендовать для использования преимущественно в системах сероочистки производительностью по сере до 150 кг/сут. [1, 6] (табл. 2).

В результате применения твердых сорбентов серии «ДИАС» появляются возможности: направлять очищенный ПНГ в

систему действующих газопроводов; использовать его в качестве дополнительного источника энергии для собственных нужд нефтедобычи; значительно улучшить экологическую обстановку в районах интенсивной эксплуатации нефтяных месторождений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. — М.: Мир. — Т. 2. — 1972. — 871 с.
2. Агаев Г. А., Настека В. И., Сенцов З. Д. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов. — М.: Недра, 1996. — С. 50.
3. Машкина А. В. Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы. — Новосибирск: Наука, 1977. — С. 32–57.
4. Машкина А. В. Катализ реакций органических соединений серы. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. — С. 20.
5. Технология переработки природного газа и конденсата. Справочник. — М.: Недра. — Т. 1. — 2002. — С. 250.
6. Семенова Т. А., Лейтес И. Л., Аксельрод Ю. В. и др. Очистка технологических газов. — М.: Химия, 1977. — С. 287.