

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

Очистка углеводородных газов от серосодержащих соединений сорбентами на основе железомарганцевых композиций

В последнее время резко обострилась ситуация утилизации 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 факелах бюджет страны ежегодно теряет около 13,5 млрд. дол. США, не считая катастрофического ущерба, наносимого окружающей природной среде продуктами сгорания.

Одной из основных причин нерационального использования ПНГ во 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

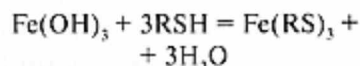
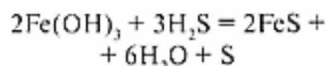
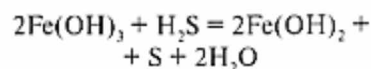
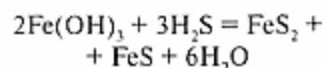
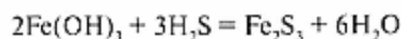
увеличить мощности по переработке ПНГ на 6 млрд. м³, ОАО «Газпромнефть» — обеспечить его переработку на 95%, а компании ТНК-ВР и «Роснефть» — достичь этого показателя уже к 2010 г. ОАО «Сургутнефтегаз» уже перерабатывает попутный газ в указанном объеме.

Наиболее экономически эффективна технология очистки ПНГ от соединений серы с использованием твердых сорбентов. Начиная с 2005 г. ООО «НПО «Диоамар» 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 адсорбции 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 и диоксид кремния, которые играют определенную роль в развитии сероёмкости. 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 ₂ S и RSH	по SO ₂
20	17	—
25	—	23 (до «проскока»), 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 «проскока», полная емкость — порядка 24–26% при 25°С. С повышением температуры до 350°С она увеличивается до 40–42% мас. (табл. 1).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что до «проскока» 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°С скорость насыщения сорбента увеличивается в 1,7 раза. При этом степень очистки газа составляет 99%, степень сульфа-

тации 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 установле-

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

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

Технология очистки газов с использованием твердых регенерируемых сорбентов серии «ДИАС» отличается простотой аппаратного 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

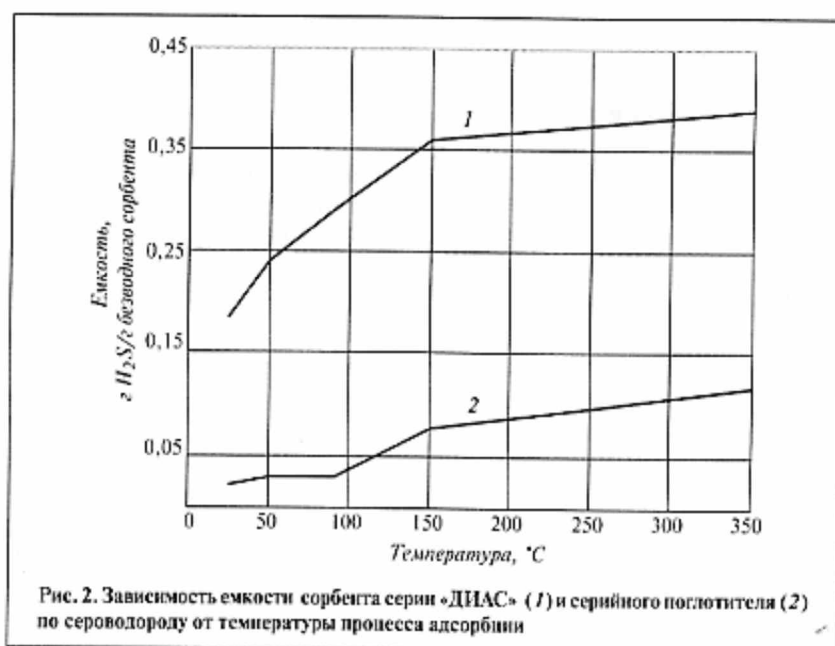


Рис. 2. Зависимость емкости сорбента серии «ДИАС» (1) и серийного поглотителя (2) по сероводороду от температуры процесса адсорбции

