

Концептуальная модель каталитической сероочистки попутного нефтяного газа

А. В. Светкин
АО «Зарубежнефть»
Москва, Россия
Asvetkin@nestro.ru

Е. А. Бегишева
Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт имени академика А.П. Крылова
Москва, Россия
EBegisheva@vniineft.ru

Л. А. Тюрина
МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
tjurinala@mail.ru

Аннотация. В докладе рассматриваются вопросы разработки и апробации в ходе опытно-промышленных испытаний (ОПИ) концепции каталитической сероочистки/демеркаптанизации углеводородов, как ключевого этапа для запуска в промышленную эксплуатацию новой концепции сероочистки, направленной на сокращение операционных затрат АО «Зарубежнефть».

Ключевые слова: попутный нефтяной газ, сероводород, меркаптаны, сероочистка, катализ

I. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы сероочистки углеводородов связана с постоянным ростом добычи сернистой нефти и газа в условиях высокого уровня затрат на действующие процессы сероочистки.

АО «Зарубежнефть» ведет работы, направленные на повышение энергоэффективности добычи сернистого сырья и использованию сернистого ПНГ.

Цель настоящей работы состояла в разработке и апробации в ходе опытно-промышленных испытаний (ОПИ) концепции каталитической сероочистки/демеркаптанизации углеводородов, как одностадийного процесса для повышения эффективности использования ПНГ.

Концепция каталитической сероочистки основана на селективном прямом окислении сероводорода в серу, меркаптанов в дисульфиды непосредственно в потоке очищаемого газа или ПНГ. Данный подход призван решить в одну стадию совокупность проблем сероочистки, включая очистку газа от сероводорода и меркаптанов по требованиям нормативов, утилизацию сероводорода в серу, меркаптанов в дисульфиды, обеспечение экологических стандартов на атмосферные выбросы серосодержащих экотоксикантов. Следует отметить, что в рамках действующих технологий решение перечисленных технических проблем требует сочетания целого ряда многостадийных процессов с общим числом стадий до 8–11 в зависимости от степени утилизации сероводорода в серу. Сравнительный анализ базовых технологий с альтернативным решением представлен на рис. 1 [1]

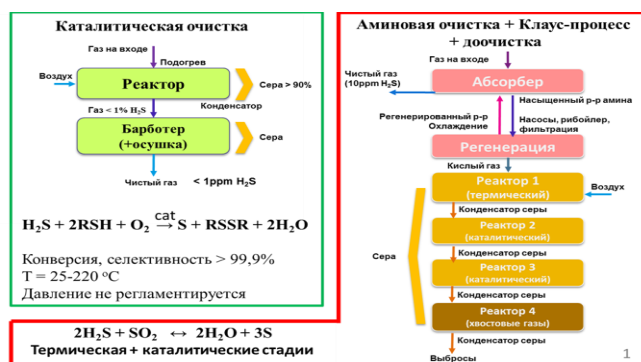


Рис. 1. Базовые технологии и альтернативы проекта

По результатам ОПИ установлено, что остаточное содержание сероводорода и меркаптанов может быть снижено вплоть до 1 мг/м³. Конверсия сероводорода и меркаптанов превышает 99,99%. По этим основным характеристикам сероочистки технология тестовой мобильной установки сероочистки превышает показатели других технологий.

Область применения результатов – промышленная сероочистка ПНГ в целях упрощения сероочистки/демеркаптанизации и, как результат, сокращение совокупной стоимости владения технологией.

Следует отметить, что мобильная установка сероочистки при этом обеспечивает дополнительные технические возможности для оптимизации затрат на основе адаптации концепции каталитической сероочистки к условиям конкретных производственных объектов.

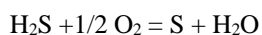
Таким образом, подтверждение эффективности концепции каталитической сероочистки в ходе ОПИ следует считать ключевым этапом для промышленного использования новой технологии. Прежде всего, для повышения экономических характеристик подготовки сернистого ПНГ к использованию в условиях промыслов.

II. ОПИСАНИЕ ПРОЕКТА

Метод каталитической очистки ПНГ от сероводорода, предлагаемый МГУ им. Ломоносова, является принципиально новой технологией, по сравнению с существующими технологиями очистки газа от

серосодержащих компонентов с применением катализаторов Российской разработки.

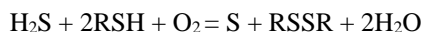
Сероочистка сырья осуществляется путем окисления сероводорода в присутствии катализатора и кислорода воздуха по реакции:



Катализатор обеспечивает конверсию сероводорода в серу при температуре не ниже 25°C.

Процесс осуществляется путем пропускания объемов ПНГ через раствор катализатора в неводном растворителе и окислением серосодержащих компонентов кислородом воздуха.

При наличии меркаптанов в составе ПНГ очистка от H₂S и RSH протекает одновременно по реакции:



Конверсия сероводорода в серу > 99,9% при селективности 100%. В случае меркаптанов реакция (1) обеспечивает также 100%-ную селективность конверсии меркаптанов в дисульфиды при выходе дисульфидов > 99,9%. Причем впервые в процесс вовлекаются тяжелые меркаптаны.

В результате каталитическая сероочистка обеспечивает в одну стадию решение всей совокупности технических задач в области сероочистки:

1. Очистку газа от сероводорода
2. Очистку газа от меркаптанов
3. Утилизацию сероводорода в серу
4. Утилизацию меркаптанов в дисульфиды
5. Обеспечение нормативных требований по атмосферным выбросам серосодержащих экотоксикантов.

Следует отметить, что действующие технологии сероочистки для решения задач, перечисленных в пунктах 1–5 выше, предусматривают использование целого набора процессов. На каждом из этапов 1–5 число технологических стадий составляет не менее двух.

Однако при утилизации сероводорода в серу, в силу обратимости реакции Клауса, число технологических стадий может быть от трех до пяти в зависимости от требований по степени утилизации сероводорода в серу. А также в зависимости от допустимого объема атмосферных выбросов диоксида серы.

Сравнение химизма концепции каталитической очистки с действующей технологической базой сероочистки приведено в табл. 1 [2].

ТАБЛИЦА 1 Этапы, стадии и химизм действующих процессов сероочистки и каталитической очистки

Стадия	Действующие технологии сероочистки	Каталитическая сероочистка
	Процесс/химизм	
	Этап 1. Выделение H ₂ S аминоспиртом	1. H ₂ S+2RSH+O ₂ = S+RSSR+H ₂ O
1	H ₂ S + RNH ₂ = RNH ₂ (H ₂ S) _{abs}	
2	RNH ₂ (H ₂ S) _{abs} = H ₂ S + RNH ₂	
	Этап 2. Демеркаптанализация MEROX	
3	RSH + NaOH → NaSR	
4	2 RNa + 1/2 O ₂ → RSSR	

Стадия	Действующие технологии сероочистки	Каталитическая сероочистка
	Процесс/химизм	
	Этап 3. Клаус-процесс утилизации H ₂ S в газах регенерации аминоспирта	
5	H ₂ S + 1/2 O ₂ → H ₂ O + SO ₂	
6	2H ₂ S + SO ₂ ↔ 2H ₂ O + S	
	Этап 4. Доочистка хвостовых газов Клаус-процесса	
7	H ₂ S + 1/2 O ₂ = H ₂ O + S	
	Этап 5. Технологический дожиг H ₂ S	
8	H ₂ S + 3/2 O ₂ = SO ₂ + H ₂ O	

Как видно из табл. 1, каталитическая очистка отличается простотой реализации при улучшении качества очистки сырья. Данный подход позволяет заменить набор этапов аминовой очистки, MEROX – и Клаус-процессов одной стадией прямого селективного окисления сероводорода и меркаптанов в потоке очищаемого сырья (1) каталитической очистки. При этом остаточное содержание сероводорода и меркаптанов может быть обеспечено на уровне, превышающем качество очистки в рамках действующих технологий [4].

III. ОПИ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПНГ

Для ОПИ каталитической сероочистки/демеркаптанализации создана тестовая мобильная установка сероочистки ПНГ. Всё оборудование выполнено во взрывозащищенном исполнении, с комплектом разрешительной документации, обеспечивающим возможность работы на опасных производственных участках.



Рис. 2. Внешний вид тестовой мобильной установки каталитической сероочистки ПНГ на базе 20-футового контейнера

Установка включает узел подачи и нагрева ПНГ, систему подачи воздуха, смеситель ПНГ и воздуха, блок абсорберов сероочистки, систему нагрева и поддержания температуры в абсорберах и блок-боксе, трубопроводную обвязку, запорно-регулирующую арматуру, системы автоматического пожаротушения, освещения, вентиляции, контроля загазованности, поточного контроля содержания сероводорода в газе, автоматическую систему управления.

Общий вид технологического оборудования показан на рис. 3, основное технологическое оборудование на рис. 4.

Установка рассчитана на очистку от сероводорода, меркаптанов в абсорберах, отличающихся по конструкции и рабочим характеристикам барботажного процесса.



Рис. 3. Общий вид оборудования тестовой мобильной установки сероочистки ПНГ

Опытно-промышленные испытания каталитической очистки на тестовой мобильной установке проводились с расходом газа на очистку от 4 до 25 $\text{nm}^3/\text{ч}$ при давлении ПНГ 0,4 МПа и температуре 25–50°C.

Концентрация сероводорода на входе в установку составляла от 20,1 $\text{г}/\text{м}^3$ до 22,5 $\text{г}/\text{м}^3$, концентрация меркаптанов 500–800 $\text{мг}/\text{м}^3$.

Газ, поступающий на вход тестовой установки сероочистки, последовательно проходит через каплеотбойник, редуктор давления, нагреватель газа, запорно-регулирующую арматуру (ЗРА) и контрольно-измерительные приборы (КИП).

Далее к потоку ПНГ добавляется стехиометрическое количество кислорода воздуха. Для получения газ-воздушной смеси гомогенного состава использован статический смеситель. Система подачи воздуха включает воздушный компрессор, ЗРА, КИП (рис. 4).



Рис. 4. Система подачи воздуха: воздушный компрессор, ЗРА, КИП

С выхода смесителя сырье сероочистки поступает на вход основного технологического оборудования, абсорберов сероочистки (рис. 4).



Рис. 5. Основное технологическое оборудование: блок абсорберов каталитической сероочистки

Абсорберы – аппараты вертикального типа, заполненные раствором катализатора. Установка включает 3 абсорбера, обеспечивает возможность подачи сырья на очистку последовательно или параллельно в абсорберы сероочистки. В абсорберах установлены уровнемеры, контролирующие уровень реакционного раствора.

Температура в абсорберах сероочистки поддерживается не ниже 25°C, контролируется системой автоматики с отключением подачи газа на очистку при понижении температуры ниже требований регламента каталитической очистки. Также предусмотрены блокировки по давлению, расходу сырья, соотношению реагентов, загазованности. Состав смеси газ-воздух поддерживается автоматически с прекращением подачи газа при отклонении от норм технологического регламента.

Система автоматики установки обеспечивает поддержание условий безопасной работы с помощью автоматических управляющих и защитных устройств, предусмотренных для автоматического аварийного отключения и перевода установки в безопасный режим при отклонениях от заданных параметров. [1][2]



Рис. 6. Панель управления установкой сероочистки газа во взрывозащищенном исполнении

В ходе пропускания газа через раствор катализатора в неводном растворителе сероводород превращается в серу, а меркаптаны в дисульфиды по реакции (1). С выхода абсорбера выходит очищенный газ и поступает на анализ в поточный газоанализатор. Кроме того, предусмотрены

пробоотборники для отбора проб на анализ газа в лабораторных условиях.

Очистка газа в абсорберах проводилась при варьировании состава катализатора, концентрации катализатора, состава растворителя, расхода газа.

Так, расход газа на очистку менялся от 4 до 25 $\text{нм}^3/\text{ч}$. Очистка газа была реализована либо в одном абсорбере, либо в нескольких последовательных абсорберах, заполненных раствором катализатора с разной концентрацией.

Концентрация катализатора менялась от 1 до 100%.

Установлено снижение содержания сероводорода и меркаптанов до $< 1 \text{ мг}/\text{м}^3$.

Результаты сероочистки/демеркаптанизации газа с исходным содержанием сероводорода 20–22,5 $\text{г}/\text{м}^3$ и меркаптанов 0,5–0,8 $\text{г}/\text{м}^3$ приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА II РЕЗУЛЬТАТЫ СЕРООЧИСТКИ/ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ ГАЗА

Параметр	Ед. измерения	Показатель			
		10	10	25	4
Расход ПНГ на очистку	$\text{нм}^3/\text{ч}$	10	10	25	4
Время работы	ч	0,5	1,5	3	14
Сероводород	Вход	20100			22500
	Выход	86,1	0,7	<1	<1
Меркаптаны	Вход	500			800
	Выход	17,4	17	1-2	1-2
Концентрация катализатора в растворе	%	1,1	3,03	6,06	29

Конверсия сероводорода и меркаптанов, как видно из таблицы, зависит от концентрации катализатора, производительности процесса по газу.

Как и следует ожидать, с ростом концентрации катализатора, конверсия сероводорода увеличивается и может превысить 99,9%, конверсия меркаптанов 94,8%.

При увеличении концентрации катализатора до 30% конверсия сероводорода и меркаптанов приближается к 100%.

В течение 14,5 ч работы тестовой мобильной установки сероочистки при концентрации катализатора 30% остаточное содержание сероводорода составляло $< 1 \text{ мг}/\text{м}^3$, RSH 1 – 2 $\text{мг}/\text{м}^3$.

Таким образом, создана мобильная малогабаритная установка каталитической сероочистки/демеркаптанизации ПНГ с комплектом документации для работы на месторождениях, опасных производственных объектах.

Технологический блок мобильной установки представляет собой блок абсорберов, заполненных раствором катализатора прямого окисления сероводорода и меркаптанов в серу и дисульфиды соответственно.

Установлена эффективность концепции каталитической сероочистки/демеркаптанизации ПНГ с обеспечением остаточного содержания сероводорода и меркаптанов до $< 1 \text{ мг}/\text{м}^3$ по результатам опытно-промысловых испытаний на месторождении с содержанием сероводорода и меркаптанов в сырье 1,6%.

Таким образом, промысловые испытания каталитической сероочистки/демеркаптанизации подтвердили характеристики процесса, установленные на предыдущих этапах лабораторных исследований, в

очистке сырья производственного объекта в процессе с производительностью по газу до 25 $\text{нм}^3/\text{ч}$.

Задачи следующего этапа масштабирования технологии состояли в установлении технических характеристик процесса в очистке сырья производственного объекта с расходом газа до 2000 $\text{нм}^3/\text{ч}$.

На рис. 7 приведено фото установки сероочистки.



Рис. 7. Абсорбер каталитической сероочистки на площадке ОПР

Основное оборудование каталитической очистки ПНГ показано на рис. 7.

Абсорбер сероочистки представляет аппарат колонного типа без насадки. Вход сырья предусмотрен через распределительное устройство, систему перфорированных труб.

В абсорбер загружали раствор катализатора в органическом растворителе. Концентрация катализатора составляла 14–21%.

Газ на сероочистку поступал с третьей ступени сепарации после компримирования до 0,35 МПа. Температура газа 30–34°C. Принципиальная технологическая схема сероочистки приведена на рис. 8.

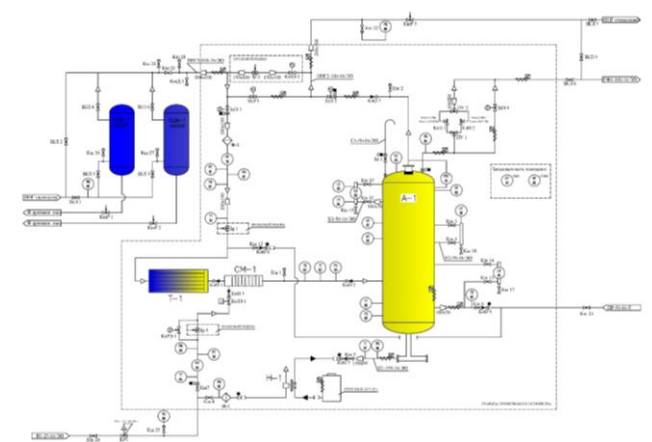


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема установки каталитической сероочистки ОПР

На входе абсорбера к потоку ПНГ в смесителе добавлялся воздух. Смесь газ-воздух поступала в нагреватель газа. Сероочистка протекала в процессе барботажа газа через раствор катализатора. Сера, продукт реакции, накапливалась в растворе.

В ходе ОНР расход газа на очистку менялся от 600 до 2088 $\text{м}^3/\text{ч}$. Концентрация сероводорода изменялась от 4800 до 6072 ppm. В указанных условиях установлен стабильный уровень очистки сырья до остаточной концентрации сероводорода 0 ppm.

Контроллер сероочистки показан на рис. 9.

Объем очищенного газа составил 214 000 м^3 .

В ходе ОНР контролировались основные технологические характеристики по расходу газа, температуре, уровню раствора, концентрация сероводорода на входе и выходе абсорбера сероочистки.



Рис. 9. Арматурный блок установки каталитической сероочистки

В заключении следует отметить, что ОНР каталитической сероочистки подтвердили технические характеристики технологии, установленные в результате трех этапов предыдущих этапов лабораторных испытаний на двух производственных объектах АО «Зарубежнефть». Включая итоги ОПИ на мобильной установке сероочистки в контейнерном исполнении [6].

Впервые в условиях месторождения показана одновременная очистка газа от сероводорода и меркаптанов на установке сероочистки производительностью 2000 $\text{м}^3/\text{ч}$ с остаточным содержанием сероводорода до 0 ppm. Конверсия сероводорода в серу превышает 99,9% при селективности окисления сероводорода в серу 100%.

ОПИ каталитической очистки стали результатом целенаправленной работы АО «Зарубежнефть» по масштабированию и подготовке к промышленной эксплуатации новой технологии сероочистки, создаваемой в сотрудничестве с учеными МГУ имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Aмоса М., Мохаммед И., Яро С. Sulphide scavengers in oil and gas industry - A review. *Nafta* 2010, 61,85–92.
- [2] Мазгаров А.М., Корнетова О.М. «Технологии очистки попутного нефтяного газа от сероводорода». Казань, КФУ, 2015 г.
- [3] Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. Технологии переработки природного газа и газового конденсата. Оренбург, ИПК «Газпромнефть» ООО «Оренбурггазпромсервис, 2002 г. 432 с.
- [4] El-Gendy, N.S.; Speight, J.G. Handbook of Refinery Desulfurization; Taylor & Francis: Boca Raton, FL, USA, 2015. Processes 2019, 7, 160 14 of 15.
- [5] Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия. 1992. 272 с.
- [6] Патент РФ 2649442. Установка, способ и катализатор очистки газообразного углеводородного сырья от сероводорода и меркаптанов
- [7] Патент США 10,144,001 B2. Device, process, and catalyst intended for desulfurization / demercaptanization / dehydration of gaseous hydrocarbons.
- [8] Kohl A.L., Nielsen R.B. Chapter 2—Alkanolamines for Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide Removal. In *Gas Purification*, 5th ed.; Gulf Professional Publishing: Houston, TX, USA, 1997; pp. 40–186
- [9] Mathias P.M., Jaspersen L.V., VonNiederhausen D., Bearden M.D., Koech P.K., Freeman C.J., Heldebrant D.J. Assessing anhydrous tertiary alkanolamines for high-pressure gas purifications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 17562–17572
- [10] Хайрулин С.Р., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Прямое гетерогенно-каталитическое окисление сероводорода в элементную серу. *Химическая пром.* 1996. № 4. С. 265–268
- [11] Исмагилов З.Р., Хайрулин С. Р., Керженцев М.А., Голованов А.Н., Голованов А.А., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Тахаутдинов Ш.Ф., Закиев Ф.А. Реактор с кипящим слоем катализатора для процесса прямого окисления сероводорода в элементарную серу. Создание опытно-промышленной установки на Бавлинской УСО. Катализ в промышленности. Спец. выпуск. 2004. С. 50–55