

## ОЧИСТКА ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА ОРЕНБУРГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. М. МАЗГАРОВ, А. В. НЕЯГЛОВ, Э. Ш. ТЕЛЯКОВ, А. Г. АХМАДУЛЛИНА, Б. Н. МАТЮШКО, В. А. ФОМИН

Освоение Оренбургского газоконденсатного месторождения выдвинуло ряд проблем, связанных, в первую очередь, с очисткой газа, широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) и стабильного конденсата от меркаптановой, сульфидной и дисульфидной серы.

Для переработки стабильного конденсата и ШФЛУ Оренбургского ГПЗ на Салаватском НХК запланировано строительство специального комплекса [1]. По этому проекту предусматривается смешение депропанализированной широкой фракции со стабильным конденсатом и очистка этой смеси от сернистых соединений на установке гидроочистки. Однако процесс гидроочистки требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат. Приведенные затраты на очистку 1 т бензина на Салаватском НХК составляет 2,67 руб.

Если для очистки широкой фракции от меркаптанов имеется разработанный ВНИИУС и испытанный в промышленных условиях на примере *n*-пентана эффективный процесс [2] (приведенные затраты 0,54 руб/т), то по очистке от сульфидов, дисульфидов и тиофенов в настоящее время, кроме гидроочистки, нет других промышленных способов. В литературе отсутствуют также данные по распределению сульфидов, дисульфидов и тиофенов в углеводородных фракциях.

Было проведено исследование по распределению сернистых соединений в углеводородных фракциях Оренбургского газоконденсата на лабораторной установке [3]. Оказалось, что дисульфиды и тиофены концентрируются в гексановой и более тяжелых фракциях, а сульфиды распределяются во фракциях, начиная с *n*-бу-

тана. В связи с этим изучали возможность получения на Оренбургском ГПЗ ШФЛУ с минимальным содержанием углеводородов  $C_5-C_8$  и выше путем изменения режима работы установки получения этого продукта.

По проекту ШФЛУ на Оренбургском ГПЗ производится на установке № 90 извлечением из очищенных от сероводорода газов стабилизации и стабильного конденсата (пределы выкипания от  $-35$  до  $+230^\circ C$ ). Установка № 90 спроектирована по двухколонной схеме: первым аппаратом является абсорбционно-отпарная колонка (АОК), используемая для абсорбции углеводородов  $C_3-C_5$  из газов стабилизации (абсорбент — стабильный конденсат) и деэтанализации насыщенного абсорбента, вторым — стабилизационная колонна, в которой ШФЛУ отделяется от насыщенного абсорбента. В табл. 1, 2 приведены основные характеристики колонн и их проектные режимы работы.

Ниже приводится состав ШФЛУ Оренбургского ГПЗ, полученной по проектной схеме на установке № 90 Оренбургского ГПЗ в декабре 1974 г.:

| Компоненты   | Содержание, вес. % |
|--|--------------------|
| Метан . . . . .                                      | 0,13               |
| Этан . . . . .                                       | 1,67               |
| Пропан . . . . .                                     | 20,87              |
| Изобутан . . . . .                                   | 10,6               |
| <i>n</i> -Бутан . . . . .                            | 23,63              |
| Изопентан . . . . .                                  | 17,57              |
| <i>n</i> -Пентан . . . . .                           | 18,46              |
| $C_6$ и выше . . . . .                               | 5,28               |
| Сероводород . . . . .                                | 0,005              |
| Сера сульфидная, дисульфидная и тиофеновая . . . . . | 0,22               |
| Сера меркаптановая . . . . .                         | 1,57               |
| в том числе:   |                    |
| а) $SC_2H_5SH$ . . . . .                             | 0,37               |
| б) $SC_3H_7SH$ . . . . .                             | 0,94               |
| в) $SC_4H_9SH$ . . . . .                             | 0,26               |

ТАБЛИЦА 1

Основные характеристики колонного оборудования установки № 90

| Характеристика | Аппарат               |              |
|----------------|-----------------------|--------------|
|                | АОК                   | стабилизатор |
| Высота, м      | 30                    | 25           |
| Диаметр, м     | 2,0                   | 2,6/3,2      |
| Тип тарелок    | Решетчатые провальные | Клапанные    |
| Число тарелок  | 31                    | 30           |

Индивидуальный состав меркаптанов и сульфидов был исследован на газо-жидкостном хроматографе с селективным кулонометрическим детектором проточного типа [4]. Длина стеклянной хроматографической колонки 4 м, внутренний диаметр 0,4 см, температура колонки  $25^\circ C$ , скорость движения газа-носителя (воздуха) 0,3 м/с. В качестве электролита ис-

ТАБЛИЦА 2

## Проектные режимы работы оборудования установки № 90

| Основные параметры        | Аппарат |              |
|---------------------------|---------|--------------|
|                           | АОК     | стабилизатор |
| Давление, ат . . . . .    | 5       | 14           |
| Температура, °С           |         |              |
| верхней колонны . . . . . | 35      | 127          |
| питания . . . . .         | 40      | 160          |
| куба . . . . .            | 83      | 210          |
| райберов . . . . .        | 90      | 230          |

пользовали раствор 0,01 н. иодистого калия, который подавали со скоростью 0,01 мл/с.

Как видно из приведенных данных, содержание общей серы в широкой фракции составляет 1,795 вес. %, и на долю меркаптанов приходится более 85% от общей серы.

Исследование процесса разделения ШФЛУ Оренбургского ГПЗ на лабораторной установке ВНИИУС показало, что после облегчения ШФЛУ до остаточного содержания  $C_5$  не выше 10 вес. % дисульфиды и тиофены в ней отсутствуют, а содержание сульфидов снижается до 0,02 вес. %.

Для определения возможности работы установки на режиме, обеспечивающем получение облегченной ШФЛУ (содержание  $C_5$  менее 10 вес. %) с пониженной концентрацией сульфидной серы, провели расчет процесса стабилизации на ЭВМ «М-222». В основу была принята программа расчета абсорбционно-ректификационных процессов методом релаксации [5]. Эксперимент, проведенный в широком диапазоне изменения параметров процесса, показал, что стабилизатор может обеспечить требуемое разделение при следующих режимах работы: давление 14,5 ат, температура верхней части колонны 75°C, температура нижней части колонны 180°C, температура в рефлюксной емкости 45°C, флегмовое число 2. Определяющим параметром процесса является температура куба стабилизации.

Зависимости отбора широкой фракции и отбора углеводородов  $C_4$  от температуры нижней части стабилизатора при различном содержании углеводородов и  $C_5$  представлены на рис. 1.

При температуре куба стабилизатора 180°C отбор бутанов достигает 85 вес. % от их потенциального содержания в сырье. Отбор пропана при этом составляет 90 вес. %, а содержание пентанов в ШФЛУ не превышает 10 вес. %. Технологической схемой предусматривается возможность эксплуатации установки как в режиме работы с постоянным протоком абсорбента, так и при его циркуляции. Учитывая, что

основное количество сернистых соединений поступает в ШФЛУ из стабильного конденсата, используемого в АОК в качестве абсорбента, было рекомендовано эксплуатировать установку № 90 по схеме работы с циркуляцией абсорбента в узле абсорбции — стабилизации. Проведенный в январе 1975 г. опытный пробег установки подтвердил возможность получения ШФЛУ с содержанием петанов менее 10 вес. %. Состав этой фракции приводится ниже:

| Компоненты                                  | Содержание, вес. % |
|---|--------------------|
| Метан . . . . .                             | 0,02               |
| Этан . . . . .                              | 0,34               |
| Пропан . . . . .                            | 43,40              |
| Изобутан . . . . .                          | 18,11              |
| <i>n</i> -Бутан . . . . .                   | 32,34              |
| Изопентан . . . . .                         | 2,30               |
| <i>n</i> -Пентан . . . . .                  | 0,97               |
| $C_6$ и выше . . . . .                      | 0,23               |
| Сероводород . . . . .                       | 0,01               |
| Сера сульфидная (диметилсульфиды) . . . . . | 0,01               |
| Сера меркаптановая . . . . .                | 0,56               |
| Сера тиофеновая и дисульфидная . . . . .    | Отсутствует        |

Как видно из приведенных данных, с уменьшением содержания  $C_5$  и выше в широкой фракции, наряду с сульфидной, дисульфидной и тиофеновой серой, уменьшается также и содержание меркаптановой серы. Это объясняется тем, что этилмеркаптан ( $T_R=35^\circ C$ ) на 80—85%

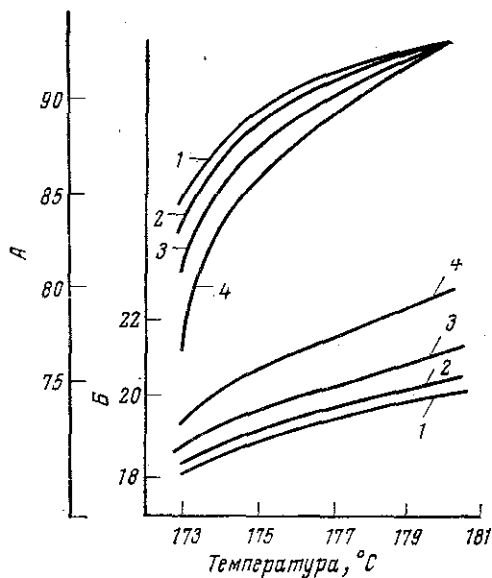


Рис. 1. Зависимость отбора  $\Sigma C_4$  от потенциала в широкой фракции А и общего отбора широкой фракции Б от температуры нижней части колонны при различном содержании  $\Sigma C_5$  в широкой фракции:

1 —  $\Sigma C_5 = 7\%$ ; 2 —  $\Sigma C_5 = 10\%$ ; 3 —  $\Sigma C_5 = 17\%$ ; 4 —  $\Sigma C_5 = 25\%$ .

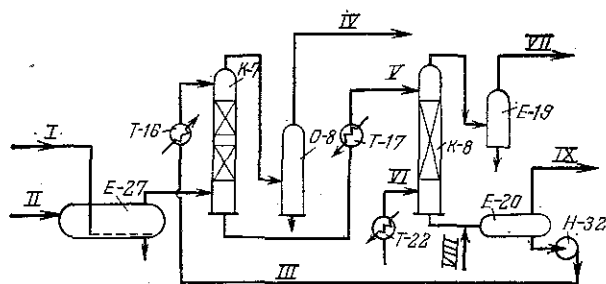


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема процесса демеркаптанизации ШФЛУ:

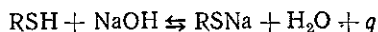
I — неочищенная ШФЛУ; II — раствор едкого натра; III — регенерированный КТК; IV — очищенная ШФЛУ; V — КТК с меркаптидами натрия; VI — воздух на регенерацию; VII — отработанный воздух; VIII — гексановая фракция; IX — гексановая фракция с дисульфидами.

перегоняется с *n*-пентаном и остается в стабильном конденсате.

Для очистки облегченной ШФЛУ от меркаптанов по способу ВНИИУС [2] на ЦГФУ Салаватского НХК была реконструирована установка трикалийфосфатной очистки. На рис. 2 приведена технологическая схема установки.

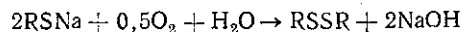
Широкая фракция легких углеводородов Оренбургского ГПЗ подвергается в Е-27 защелачиванию 10—15%-ным раствором NaOH для очистки от сероводорода. Очищенная от сероводорода широкая фракция с температурой 15—20°C поступает в нижнюю часть экстрактора К-7, колонна которого загружена двумя слоями из колец Рашига 25×25×3 мм высотой по 4,5 м. В верхнюю часть колонны циркуляционным насосом Н-32 подается охлажденный в теплообменнике Т-16 до 30°C катализаторный комплекс (12—15 м³/ч), который является сплошной фазой. Катализаторный комплекс (КТК) содержит 0,1 вес. % катализатора (натриевой соли дисульфоталоцианина кобальта) с промотором, 15—20% едкого натра, 5—8% моноэтаноламина и 70—80% парового конденсата.

В колонне К-7 происходит экстракция меркаптанов по реакции:



Меркаптиды натрия количественно переходят в слой КТК, а очищенная от меркаптанов широкая фракция с верхней части колонны К-7 поступает в осветлитель 0-8 для отделения уно-

симого КТК и далее в 0-7 для смешения с сырьем ЦГФУ. Насыщенный меркаптидами КТК выводится из куба К-7 по уровню раздела фаз, проходит через теплообменник Т-17, где нагревается водяным паром до 40°C и поступает в колонну регенерации К-8. Колонна К-8 была реконструирована: демонтированы S-образные тарелки, а кольца Рашига 25×25×3 мм засыпаны одним слоем высотой 6 м. В куб колонны К-8 подается нагретый до 40°C в теплообменнике Т-22 технологический воздух в количестве 300—350 м³/ч. Колонна К-8 работает под заливом в режиме эмульгирования, при этом в условиях 40°C и давлении 2—4 ат происходит регенерация щелочи по реакции:



Отработанный воздух с верхней части колонны К-8, пройдя сепаратор-каплеотбойник Е-19, направляется в печь П-2 на сжигание. Катализаторный комплекс с дисульфидами из куба К-8 поступает в сепаратор дисульфидов Е-20; где дисульфиды отмываются от КТК гексановой фракцией (1 т/ч). Из Е-20 верхний слой (гексановая фракция с дисульфидами) попадает в осветлитель и оттуда насосом откачивается на гидроочистку. Нижний слой в Е-20, регенерированный КТК, циркуляционным насосом Н-32 по уровню раздела фаз снова подается на орочение экстрактора К-7.

Содержание меркаптановой серы в широкой фракции после очистки составляет менее 0,001 вес. %, а углеводородов в отработанном воздухе не превышает 0,1 объемн. %. Ожидаемый срок службы катализаторного комплекса — 3—4 месяца.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Барашков Р. Я., Гореченкова Н. А., Емельянов М. М. и др. «Нефтепереработка и нефтехимия», 1974, № 7, с. 18.
2. Мазгаров А. М., Ахмадуллина А. Г. и др. «Нефтепереработка и нефтехимия», 1975, № 5, с. 28.
3. Мазгаров А. М., Воробьев Н. Р., Неягов А. В. и др. «Нефтепереработка и нефтехимия» 1975, № 10, с. 24.
4. Кричмар С. И., Степаненко В. Е. «ЖАХ», 1969, № 12, с. 1874.
5. Константинов Е. Н., Кузнециков В. А. и др. «Газ. пром.», 1973, № 5, с. 11.