

УДК 546.221.1:621.43.068.4:665.612.2

Технология очистки попутного нефтяного газа от H₂S Desulfox

Desulfox Associated Petroleum Gas H₂S Treatment Procedure



А.Г. Ахмадуллина

А.Г. Ахмадуллина, к.х.н.

Р.М. Ахмадуллин, к.х.н.

Х.Э. Харлампиди

Д.А. Леонтьев

/ИТЦ «AhmadullinS – Наука и Технологии»,

г. Казань

ahmadullins@gmail.com

Тел./факс 8-843-269-25-28/

A.G. Ahmadullina, PhD

R.M. Ahmadullin, PhD

Kh.E. Kharlampidi

D.A. Leontiev

/«AhmadullinS - Science and Technology R&D

Center», Kazan/

Рассмотрена проблема очистки попутного нефтяного газа от сероводорода. Показаны достоинства и недостатки существующих абсорбционных способов очистки ПНГ от сероводорода, представляющих наибольший интерес для практического применения в промышленных условиях. Представлена альтернативная новая экологичная и экономичная технология Desulfox, позволяющая в промышленных условиях проводить селективную очистку попутных нефтяных газов от сероводорода с использованием гетерогенного катализатора для регенерации абсорбционных растворов с выделением элементарной серы. Настоящая технология исключает образование токсичных щелочных стоков и не требует строительства дорогостоящей установки Клауса для переработки сероводорода.

Ключевые слова: попутный нефтяной газ (ПНГ), очистка ПНГ от сероводорода, абсорбция, гетерогенный катализатор, фталоцианиновый катализатор КСМ-Х, хемосорбент, метилдиэтаноламин, диэтаноламин, технология Desulfox.

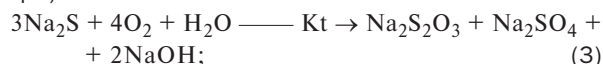
The authors consider the issue of associated petroleum gas treatment from H₂S and discuss the absorbing methods of this treatment that present the greatest interest for its field application. The paper illustrates the disadvantages of these methods related to the application of a set of catalysts that faces the problems with its carry-over and consumption during the process of petroleum gas sulfur treatment. The authors also present the ways to eliminate these disadvantages and inform on the new ecological and economic process – Desulfox that enables conducting the selective treatment of associated petroleum gas from H₂S with the use of heterogeneous catalyst. This procedure excludes the formation of toxic alkaline effluents and does not require the construction of costly Claus units to oxidize H₂S and to get elemental sulfur.

Key words: Associated petroleum gas (APG), H₂S treatment of APG, absorption methods of APG treatment from H₂S, heterogeneous catalyst, KSM-Kh polymer-based phthalocyanine catalyst, chemisorbent, methyl-diethanolamine, diethanolamine, Desulfox process.

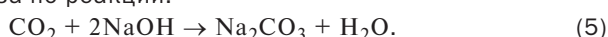
Большинство существующих методов очистки газов от сероводорода основано на использовании аминовых абсорбентов с выделением поглощенного сероводорода при нагревании аминовых растворов до 120–170 °С. При этом возникает проблема утилизации концентрированного сероводорода, выделяющегося при термической регенерации аминов, трудно решаемая в промышленных условиях. В этой связи на промыслах зачастую используют очистку ПНГ водными растворами щелочи (Сульфурекс, Серокс-Газ-1) [1], связывающими сероводород в сульфиды и гидросульфиды натрия по реакциям:



Сульфиды и гидросульфиды натрия затем окисляют при нагревании до 80 °С в менее токсичные сульфат и тиосульфат натрия обработкой насыщенного сульфидами щелочного раствора воздухом по реакциям (в присутствии или в отсутствии катализатора):



Значительная часть щелочи расходуется при этом на связывание содержащегося в ПНГ углекислого газа по реакции:



Основным недостатком данных способов очистки является сокращение срока службы щелочного абсорбента за счет образования и накопления в нем нерегенерируемых сульфатов, тиосульфатов и карбонатов щелочных металлов, что приводит к повышенному расходу щелочи на очистку ПНГ и образованию сернисто-щелочных стоков, утилизация которых осуществляется смешением с подтоварной водой установки подготовки нефти и закачкой далее в систему ППД. В скважинах из сульфатов и тиосульфатов натрия под воздействием сульфат-редуцирующих бактерий может вновь образоваться сероводород, провоцирующий сероводородную коррозию оборудования.

Наибольший интерес для промысловых условий представляют абсорбционные способы очистки ПНГ от сероводорода, сопровождающиеся окислением поглощенного сероводорода в безвредную элементарную серу. К таким процессам относятся технологии с применением водно-щелочных растворов солей ванадия (Стретфорд, Сульфолин), комплексных солей железа (Lo-Cat, Sulferox), фталоцианинов кобальта (Серокс-Газ), мышьяково-содовый процесс, а также окислительно-восстановительные системы на основе хинолина, антрахинона, Fe-нафтохинона [1].

В основе указанных процессов лежат окислительно-восстановительные реакции солей металлов переменной валентности или хинонов, входящих в состав водного содощелочного раствора катализаторного комплекса (КТК), с поглощенным сероводородом. Под воздействием сероводорода, являющегося сильнейшим восстановителем, окисленная форма иона металла каталитически активного компонента или хинон восстанавливаются с одновременным окислением сероводорода в элементарную серу. Содощелочной раствор восстановленной формы КТК вместе с серой поступает далее в регенератор, где с помощью кислорода воздуха катализатор вновь переходит в окисленную форму и возвращается в абсорбер для поглощения и окисления сероводорода из ПНГ. В регенераторе элементарная сера флотируется воздухом из щелочного раствора КТК и в виде серной пены вы-

водится с верхней части регенератора в сепаратор, откуда направляется на фильтрование. Сера с фильтра поступает на складирование, а фильтрат вместе с регенерированным раствором КТК возвращается в абсорбер для поглощения сероводорода из ПНГ и его окисления в элементарную серу.

Недостатком описанных процессов являются многокомпонентность и сложность состава катализаторного комплекса и его гомогенная форма, приводящая к непрерывным потерям растворенного КТК с отфильтрованной серой. Кроме того, процесс поглощения H_2S сопровождается конкурентной абсорбцией CO_2 , а также побочным образованием кислородсодержащих продуктов окисления сероводорода – тиосульфатов натрия, уменьшающих поглощательную способность раствора КТК по сероводороду за счет снижения pH раствора. Это приводит к необходимости выведения части водно-щелочного раствора КТК из системы и замены его балансовым количеством свежего раствора КТК с образованием сернисто-щелочных стоков, загрязненных токсичными солями тяжелых металлов. С учетом этого процесс, разработанный фирмой «Бритиш Газ», включает кроме традиционных блоков абсорбции-регенерации и фильтрации серы еще и установку по выведению солей из поглотительного раствора, значительно усложняющую схему очистки ПНГ и делая ее малопривлекательной.

Таким образом, использование вышеописанных процессов жидкофазного окисления сероводорода водно-щелочными растворами каталитически активных солей металлов переменной валентности требует приготовления и постоянной подпитки раствора КТК дорогостоящими солями тяжелых металлов и другими дефицитными органическими комплексообразователями, что усложняет эксплуатацию этих процессов в промысловых условиях.

В этой связи представляет интерес возможность использовать для окисления сероводорода в элементарную серу взамен гомогенного гетерогенный катализатор, не подверженный уносу и расходованию в процессе сероочистки ПНГ, что исключает загрязнение выделяемой элементарной серы и сточных вод токсичными солями тяжелых металлов. Для этой цели нами предлагается применить фталоцианиновый катализатор КСМ-Х на полимерном носителе [2], хорошо зарекомендовавший себя в процессах демеркаптаннизации сжиженных углеводородных газов на НПЗ [3].

Катализатор КСМ-Х (рис. 1) изготовлен в виде блочной стереорегулярной насадки с развитой геометрической поверхностью, улучшающей массообменные процессы между регенерируемым абсорбентом, газом-окислителем и поверхностью

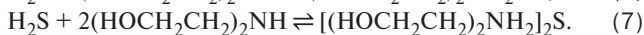
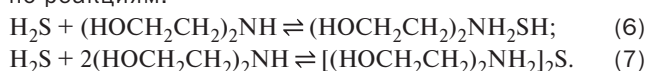


Рис. 1. Гетерогенный катализатор КСМ-Х

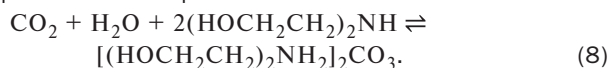
катализатора. Он эффективен, удобен в эксплуатации и при транспортировке, обладает длительным сроком службы – не менее 8 лет, что является особенно привлекательным для работы в промышленных условиях.

Активные компоненты этого катализатора прочно закреплены на полимерном носителе, что обеспечивает их устойчивость к воздействию кислот, щелочей, алифатических и ароматических углеводородов при температурах до 100 °С и их нерастворимость в щелочи и углеводородных средах.

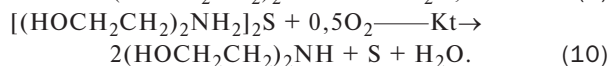
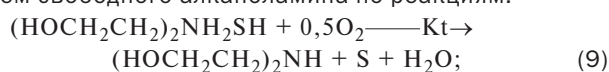
Для селективного извлечения сероводорода из ПНГ в качестве жидкого хемосорбента предложено [4] применять метилдиэтаноламин, а при необходимости удаления помимо сероводорода диоксида углерода – диэтаноламин, абсорбирующие сероводород по реакциям:



При использовании диэтанолamina в качестве хемосорбента параллельно протекает более медленная обратимая реакция абсорбции углекислого газа, входящего в состав углеводородного газа, по реакции с образованием карбамата амина:

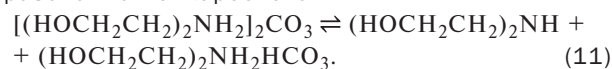


В регенераторе в присутствии фталоцианинового катализатора КСМ-Х и воздуха происходит окислительная регенерация сульфида и гидросульфида алканолamina с образованием элементарной серы и выделением свободного алканолamina по реакциям:



Образовавшиеся при поглощении углекислого газа карбаматы аминов – нестойкие соединения,

медленно разлагающиеся в слабощелочной среде с образованием бикарбонатов:



Для регенерации поверхности гидрофобного гетерогенного катализатора КСМ-Х окисление поглощенного амином сероводорода ведут в присутствии углеводородного растворителя – керосиновой или дизельной фракции, нерастворимых в водной среде. Углеводородный растворитель очищает поверхность КСМ-Х путем удаления с него образующейся элементарной серы и ускоряет регенерацию амина, приводя к существенному увеличению скорости окисления сероводорода на поверхности гидрофобного полимерного катализатора КСМ-Х в элементарную серу благодаря высокой растворимости в нем воздуха (0,215 г/кг).

На рис. 2 представлена технологическая схема переработки ПНГ.

ПНГ с сероводородом поступает в куб тарельчатого или насадочного абсорбера А-1. В верхнюю часть абсорбера поверх тарелок из емкости Е-1 насосом Н-02А/Б подается регенерированный водный раствор 40%-ного метилдиэтанолamina с температурой 40 °С. В процессе взаимодействия ПНГ со стекающим вниз раствором амина происходит хемосорбция содержащегося в нем сероводорода по реакциям (6), (7).

Очищенный от сероводорода ПНГ проходит далее вверх через отстойную зону абсорбера А-1, снабженную металлическим каплеотбойником, поступает в отстойник С-1 с коалесцирующей насадкой для отделения от унесенных капель раствора амина и направляется далее за границу установки.

Насыщенный сероводородом раствор метилдиэтанолamina выводится с куба отстойной зоны абсорбера А-1 и насосом Н-01А/Б направляется в теплообменник Т-1, где нагревается до рабочей температуры 50÷60 °С, смешивается по ходу движения с углеводородной фракцией и затем поступает через распределительное устройство в кубовую часть регенератора Р-1. В линию подачи насыщенного сероводородом амина перед входом в регенератор Р-1 подается технологический воздух. Смесь воздуха, регенерируемого раствора амина и углеводородной фракции проходит прямотоком вверх через насадочные слои катализатора КСМ-Х, загруженного одним слоем по высоте колонны Р-1.

На поверхности катализатора КСМ-Х происходит окисление воздухом связанного раствором амина сероводорода до элементарной серы с регенерацией свободного амина.

Смесь отработанного воздуха с регенерированным раствором амина, углеводородной фракцией и образовавшейся элементарной серой отводится с верха регенератора Р-1 в сепаратор С-2. Отработанный

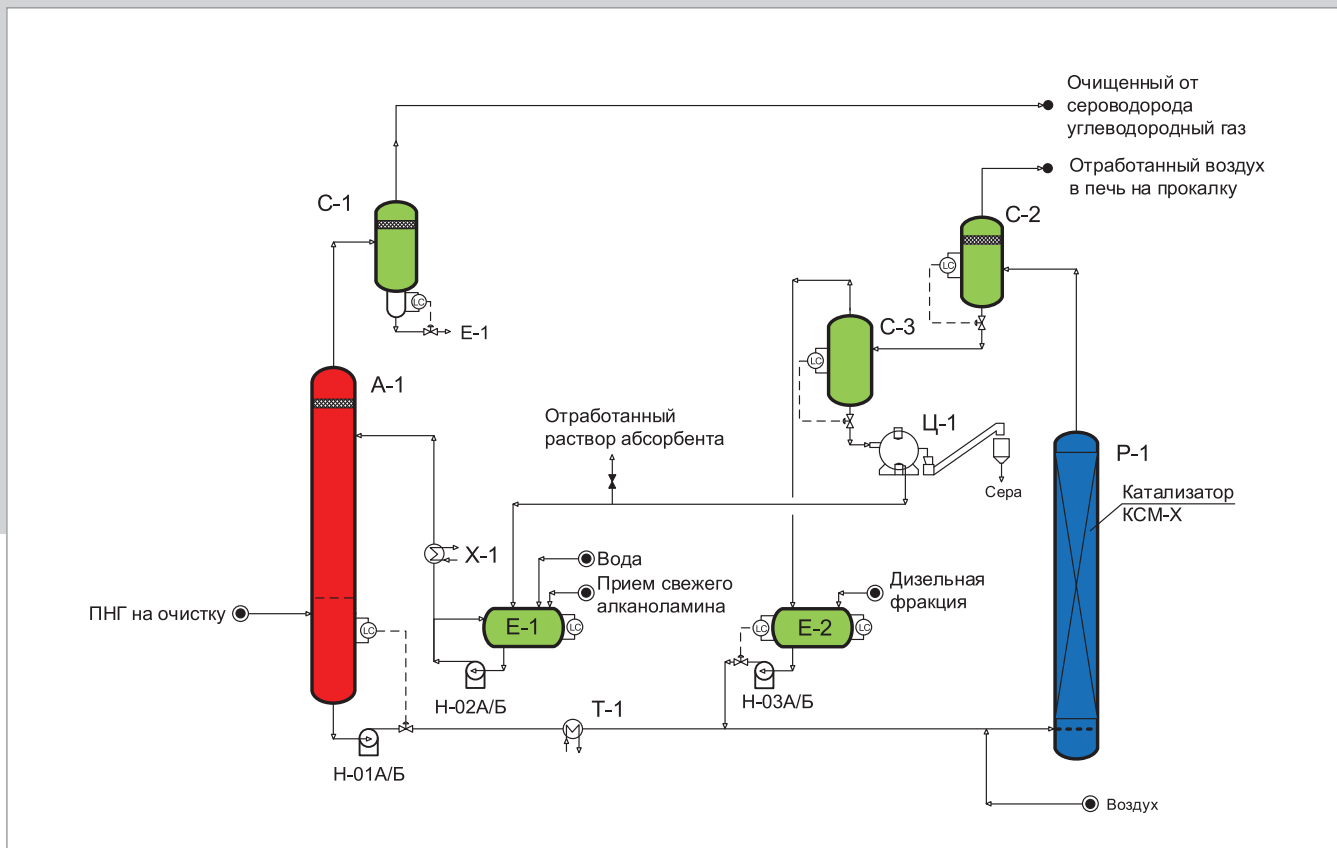


Рис. 2. Принципиальная схема очистки ПНГ от сероводорода Desulfox с применением в качестве хемосорбента метилдиэтаноламина

воздух с верха сепаратора С-2 через каплеотбойник поступает в топку ближайшей печи на прокалику.

Дегазированный водный раствор амина с углеводородной фракцией и элементной серой с низа емкости С-2 подается в гравитационный отстойник С-3. Отстоявшаяся в С-3 углеводородная фракция по уровню раздела фаз направляется с верха С-3 в емкость хранения Е-2. Водный раствор амина с элементной серой с низа С-3 поступает в центрифугу Ц-1 для отделения элементной серы от раствора амина. Отделенный от серы регенерированный раствор амина сливается в емкость Е-1, откуда насосом Н-02А/Б подается в холодильник Х-1 для охлаждения до 40 °С и возвращается в абсорбер А-1.

Выделяемая в процессе окисления сера подвергается фильтрованию на центрифуге с автоматиче-

ской выгрузкой осадка. Отфильтрованная на центрифуге Ц-1 элементная сера с остаточной влажностью не более 2 % масс. отгружается потребителю.

Таким образом, разработана новая экологичная и экономичная технология Desulfox [4], позволяющая в промышленных условиях проводить селективную очистку попутных нефтяных газов от сероводорода водными растворами аминов с каталитической регенерацией сероводородсодержащих алканоламинов с образованием безвредной элементной серы путем окисления воздухом при низких температурах в присутствии гетерогенного катализатора. При этом исключается образование токсичных щелочных стоков и необходимость строительства дорогостоящей установки Клауса для окисления сероводорода в элементную серу.

Литература

1. Мазгаров А.М., Корнетова О.М. Технологии очистки попутного нефтяного газа от сероводорода: учеб.-метод. пособие. – Казань, 2015.
2. Патент РФ № 2529500. Катализатор для окисления сернистых соединений / А.Г. Ахмадулина, Р.М. Ахмадуллин, С.И. Агаджанян. – 2014.
3. Сероочистка нефтепродуктов и обезвреживание стоков на

- полимерном катализаторе КСМ / Р.М. Ахмадуллин, А.Г. Ахмадулина, С.И. Агаджанян, А.Р. Зарипова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 6. – С. 10–16.
4. Патент РФ № 2689572. Способ регенерации алканоламинов при очистке углеводородных газов от сероводорода / Р.М. Ахмадуллин, А.Г. Ахмадулина, Л.Ш. Хамидулина, Г.А. Хакимова. – 2019.