

Әбілхайыров А.И., Ишмухамбетова Н.К., Насихатов Б.Б.

С.Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті
Атырау қ., Қазақстан Республикасы

a.abilkhayrov@mail.ru

КӨМІРСУТЕК ШИКІЗАТТАРЫН КҮКІРТСІЗДЕНДІРУ ЖОЛДАРЫ

Аңдатпа

Бұл жұмыста газдардың, мұнай мен газ конденсаттарының және мұнай өнімдерінің құрамындағы күкіртті сутегі мен меркаптандарды және басқа да күкіртті қосылыстарды жою каталикалық тотықтыру, шаймалау, вакуумдық, абсорбция, адсорбция, хемосорбция процестері қарастырылған.

Негізгі сөздер: көмірсутек, күкіртті сутегі, меркаптан, күкіртті органикалық қосылыстар, күкіртсіздендіру.

Шикізаттың жылдар өткен сайын өсіп келе жатқан тапшылығы, олардың құрамының өзгеруіне байланысты көмірсутектерді пайдалану әлеуетінің төмендеуі көмірсутек қорларын тиімді және кешенді пайдалану міндетін шешуге мүмкіндік беретін мұнай және газ өңдеудегі жаңа технологияларды әзірлеу және қолда бар технологияларды күкіртсіздендіру бағытында жетілдіру қажеттілігі жөнінде қорытынды жасауға алып келеді. Жылдар өткен сайын өсіп келе жатқан тапшылық жағдайында мұнай өндіру, бүкіл әлемде ұдайы өсіп келе жатқан жоғары күкіртті және ауыр тұтқыр мұнайдарды өңдеу көмірсутегі шикізатының тапшылығы мәселесін шешудегі негізгі кезеңдердің біріне айналады. Purvin & Gertz компаниясының талдау тобының бағалауы бойынша өндірілетін ауыр күкіртті мұнайдың әлемдік көлемі әрбір он жыл сайын орташа есеппен 1% - ға ұлғаяды [1]. Әлемдегі жеңіл күкіртті мұнай өндірудің болжамды көлемімен бірге өндірілетін күкіртті мұнай шикізатының жалпы көлемі әлемдік жер қойнауынан алынатын сұйық көмірсутектердің 60% - дан астамын құрайды [2].

Қазіргі уақытта құрамында күкіртті органикалық қосылыстар мен ауыр қалдық фракциялары бар көмірсутек шикізатын өндіру көлемінің өсуі әлемнің әр түрлі өңірлерінде байқалады, және болжамдық деректерге сәйкес, бұл үрдіс таяудағы 5-10 жылда айтарлықтай өсе түседі. Сапасы жоғары аз күкіртті жеңіл мұнай мен газ конденсатын өндіру деңгейінің төмендеуі, сондай-ақ өндіруі қиын құрамында күкіртті қосылыстары көп ауыр тұтқыр мұнай мен табиғи битумдардың кен орындарын игеруге мәжбүр етеді [3].

Газдардың, мұнай мен газ конденсаттарының құрамында күкіртті сутегі мен меркаптандардың жоғары мөлшері бар шикізатты өндіру, тасымалдау және қайта өңдеу кезінде көптеген мәселелер туындайды. Жабдықтың

коррозиясының жылдамдығының жоғары дәрежесі, өнімдердегі күкіртті қосылыстардың құрамы бойынша тұрақты қатаңдатылатын көрсеткіштерге қол жеткізудің қиындығы, экологиялық мәселелер, улы күкіртті органикалық қалдықтардың көп мөлшері-осы факторлардың барлығы жоғары күкіртті көмірсутекті шикізатты дайындау және өңдеу кезінде қатар жүреді [4]. Жоғарыда көрсетілген барлық жағымсыз құбылыстарды азайту үшін ең алдымен көмірсутек шикізатын одан әрі өңдеуге және пайдалануға қарамастан неғұрлым химиялық белсенді, улы күкіртті қоспаларды шикізат құрамынан алып тастау қажет.

Көмірсутек шикізаттарынан күкіртті қосылыстарды жоюға бағытталған технологиялар әртүрлі және оларды пайдалану, ең алдымен, шикізат түріне байланысты. Тиісінше, көмірсутекті газдарды күкірттен тазарту процестерін (табиғи, ілеспе және сұйытылған газ) және мұнай мен мұнай өнімдерін күкіртсіздендіру процесін бөліп көрсетуге болады.

Табиғи немесе ілеспе газдан бөліп алынған сұйытылған газдарды мотор отыны ретінде пайдалану көлемі артуда. Газ шикізатын қайта өңдеу және пайдалану технологиялары күкіртті қосындыларды, бірінші кезекте күкіртті сутегі мен тиолдарды алдын ала жоюды талап етеді. Сорбциялық процестерді шартты түрде екі топқа жатқызуға болады - абсорбциялық және адсорбциялық. Олардың әрқайсысы алынатын құрамды бөліктерді физикалық жұтып алу, сондай-ақ олардың химиялық байланыстыру әдістерін қамтиды. Классикалық адсорбциялық технологиялар (цеолиттерде, металл тотықты хемосорбенттер мен белсенді көмірлерде тазарту) соңғы жылдары елеулі өзгерістерге ұшыраған жоқ. Бұдан басқа, бұл процестер тазартылатын газдың құрамы мен көлемі бойынша неғұрлым қатаң шектеулерге ие.

Карбонаттар ерітіндісімен күкірт тазарту технологиялары құрамында негізгі күкіртті газ қосылыстарына (меркаптандардан басқа) қатысты натрий және калий карбонаттарының су ерітінділерінің хемосорбциялық белсенділігіне негізделген. Процесс сіңіргіштерге түрлі белсенді қоспаларды қосу арқылы жетілдіреді, оның сіңіргіштік қабілетін арттырады және оның коррозиялық белсенділігі мен көбіктенуін төмендетеді. Осы ерітінділердің күкіртті газ қосылыстарымен көміртегі оксидімен жанасқан кезде қайта қалпына келу кезінде оңай ыдырайтын қосылыстар пайда болады. Қолданыста ең көп таралғаны сақар-процесс. Бұл процесте сіңіргіш ретінде 25-35%-ды K_2CO_3 ерітіндісін, газды H_2S , CO_2 , COS және CS_2 -ден тазарту үшін қолданады. Сіңіру 110-115°C температурада және 2-8 МПа қысымда жүзеге асырылады. Қаныққан ерітіндіні қайта қалпына келтіру іс жүзінде сол температураларда (115-120°C), бірақ атмосфералық қысымға жақын төмен қысым кезінде (немесе тіпті вакуум астында) жүргізіледі.

Мұнайдан және газконденсаттан күкіртті сутегі мен меркаптандарды жою үшін "ВНИИУС" ААҚ-да жасақталған және Теңіз ГӨЗ-де, Орынбор ГӨЗ-де және Ресей мен ТМД елдерінің басқа да кәсіпорындарында сәтті енгізілген тотықтырып демеркаптанизациялау технологиясы неғұрлым тиімді

болып есептеледі [5-7]. ДМС сериясының ВНИИУС технологияларының артықшылықтары мұнай шикізатын төмен молекулалы меркаптандардың қалдық мөлшерін 20 ppm-нан төмен деңгейге дейін тұрақты терең тазарту болып табылады, бұл ретте сутегі өндірісінің кәсіпорында болуы талап етілмейді, технологияда қолданылатын процестер қысымы жоғары емес (10 атм-ға дейін), температура (65 °C-қа дейін).

Тотықтырып күкіртсіздендіру жалпы күкірттің құрамын төмендетуге бағытталған ең болашағы бар технологиялардың бірі болып табылады. Оның басты дәлелі бүкіл әлем зерттеушілері тарапынан осы процестерге аса назар аударуы және осы саладағы ең жаңа табыстары болып табылады. Мысалы, "Unipure" компаниясы (АҚШ) ASR сериялы технологияларды жасақтады, олардың негізінде күкіртті органикалық қосылыстарды мұнайдан және мұнай фракцияларынан тотығу әдісімен алып тастау жатыр. Компания "Lyondell Chemical Co." гидроасқын тотықты тотықтырғышты пайдаланып мұнай дистилляттарын тотықтырып күкіртсіздендіру (ODS процесі) технологиясын жасақтады. Технология күкірт қосылыстарының полярлығын өзгертуге негізделген, кейіннен оларды дәстүрлі тәсілдермен (шаймалау немесе адсорбция) бөліп алу. Бұл саладағы зерттеулер Жапонияда, Ресейде және басқа елдерде әртүрлі мұнай институттарында жүргізілуде [8].

Осы бағытта жүргізілетін көптеген ғылыми-зерттеу жұмысының мақсаты, көбінесе, мұнайдың отын фракцияларындағы (бензин, дизель отыны) жалпы күкірттің мөлшерін азайту болып табылады және тек аз ғана зерттеушілер шикі мұнайды (конденсатты) күкіртсіздендіру бойынша тапсырмалар қояды. Бұл бірінші кезекте техникалық-экономикалық себептерге байланысты болып келеді. Егер отындарды тотықтырып күкіртсіздендіру кейбір жағдайларда дәстүрлі сутегімен тазалаудың жақсы баламасы болып табылса, онда мұнайдың жалпы күкіртінің құрамы көп жағдайда тазартылған шикі мұнайдың бір тоннасына үлестік шығындардың жоғары деңгейлерінің себебінен экономикалық тұрғыдан тиімсіз болуы мүмкін. Бұл технологиялардың қолданылуының маңызды өлшемі әр түрлі кластағы күкіртті қосылыстардың құрамы болып табылады, ең алдымен меркаптан, сульфидтік және тотығуы қиын тиофендік күкірттің арақатынасы.

Зерттеушілердің жұмысында [9] мұнайды күкіртті қосылыстардан еріткіштермен шаймалау әдісімен тазарту әдісі ұсынылған. Еріткіштер ретінде диметилсульфоксид, ацетонитрил, диметилформамид, диметилацетамид қолданылуы мүмкін. Алайда, көрсетілген еріткіштердің шектеулі таңдамалылығымен бірге мұнайдағы шаймалағыштың жоғары ерігіштігі осындай жасақтауларды іс жүзінде қолдану үшін тежеуші факторлар болып тұр.

Қазіргі уақытта күкіртті сутегін кәдеге жарату мәселесі іс жүзінде шешілді. Каталитикалық гидротазалау қондырғыларынан күкіртті сутегінің ағыны толықтай Клаус қондырғысына жіберіледі. Клаус қондырғысының сызбасының ондаған модификацияланған нұсқалары (Procatalyse, BASF, Shell, OxyClaus және т.б.), Al_2O_3 және TiO_2 негізіндегі әртүрлі

катализаторлар, күкіртті сутегі және көмірсутектердің әртүрлі арақатынасы үшін әзірленген, бірақ негізінен ағынды бөлетін классикалық екі сатылы процесс жиі қолданылады. Күкіртті сутегі ағынының бір бөлігі пеште жағылады, нәтижесінде күкірт диоксиді, су және күкірт түзіледі. Барлық күкіртті сутекті SO_2 дейін жағу кезінде оттегінің жетіспеушілігінен күкірт пайда болады. Қалған күкірт сутегін жану өнімдерімен араластырады және катализатордың үстінен өткізеді, күкіртті сутегі SO_2 -мен әрекеттесіп элементтік күкірт түзеді, ол балқыма түрінде реактордан шығарылады. Көпшілік жағдайларда оны сұйық күйінде сақтайды және балқытылған күйінде тиейді.

Клаус қондырғысында шамамен 90 - 93% күкіртті сутегі элементтік күкіртке айналады. Газдар құрамындағы күкіртті қосылыстардың концентрациясын төмендету үшін 20-дан астам процесс негізінде арнайы қондырғылар қолданылады, олардың ішінен Сульфрен, Бивон және т. б. атап көрсетуге болады [10].

Мұнайгаз өңдеу зауыттарында күкіртті сутекті кәдеге жарату мәселесі іс жүзінде шешілсе де, органикалық дисульфидтерді-"дисульфид майын" кәдеге жарату мәселесі неғұрлым өткір тұр. Қазіргі таңда "дисульфид майын" кәдеге жарату мәселесі оны тазартылған тауарлық мұнаймен араластыру арқылы шешілуде, бұл жалпы күкірттің мөлшерін арттырып отыр. Бұл тауарлық мұнайының сапасына және оның құнына теріс әсер етеді. Қазіргі уақытта "дисульфид майы" қолданыстағы процестермен (каталитикалық гидротазалау немесе Клаус процесінде) толығымен кәдеге жаратылуы мүмкін емес. Бұл диалкилдисульфидтердің құрамында күкірттің көп мөлшері бар және олардың термотұрақтылық шегі төмен және олардың сутегімен тазарту қондырғыларының шикізатына аз мөлшерде қосылуы катализатордың тез белсенділігін жоғалтуына әкеледі.

Сонымен, газдардың, мұнай мен газ конденсаттарының және мұнай өнімдерінің құрамындағы күкіртті сутегі мен меркаптандарды және басқа да күкіртті қосылыстарды жою процестері болғанмен, олардың шикізат құрамындағы мөлшеріне, химиялық құрылымдарына, тазартылатын фракцияларға қойылатын талаптарға байланысты, әрбір жеке жағдайларды ескере отырып күкіртсіздендіру процесін зерттеу қажет.

Әдебиеттер тізімі:

1. Миролубов В.А. Сценарии энергетической политики до 2050 года: Европейский регион // Российский национальный комитет Мирового энергетического совета, 2008. - С.40
2. Литвинюк И.И. Экономические предпосылки развития нефтеперерабатывающей промышленности мира // Евразийский юридический журнал. - 2016. - №2 (93). - С. 84-87.
3. Бисенова Г.С., Буканова А.С., Буканова С.К. Қазақстан мұнай өңдеу зауыттары барысында, жол битумдарын өндіру технологиясын таңдау //

Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университетінің Хабаршысы.– Атырау, 2018. - №2(49). - 153-156 б.

4. Харлампи Х.Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // Соросовский образовательный журнал. Т.6. -2000. - №7 - С.42-46.

5. Дорогочинская. В.А., Шульженко Э.Д.и др. Нефтяное месторождение Тенгиз // Химия и технология топлив и масел. -1987.- №8 - С.27-29.

6. Жалыхова Н.М., Крилова С.М., Паинбристер Л.Новые нефти Прикаспийской впадины // Химия и технология топлив и масел .- 1986,- №12 С.9-11.

7. Айгистова С.Х., Садыков А.Н., Фазлиев Д.Ф.и др.Состав газоконденсатов астраханского и карачаганакского месторождений//Газовая промышленность. 1983. -№8.- С.30-31.

8. Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Сухов С.Н.и др. Новый процесс очистки нефтей и газо-конденсатов от низкомолекулярных меркаптанов // ХТПМ 1996. - № 6. - С.11-12.

9 Гайле А.А., Сайфиудинов Б.М., Колдобская Л.Л. и др. Многоступенчатая противоточная экстракция сераорганических соединений и аренов из высокосернистой дизельной фракции // Журнал прикладной химии. - 2010. - Т.83 , №3. - С.475 - 478.

10. Голубева И.А., Гареева А.Ш. Производство газовой серы на Оренбургском ГПЗ, анализ проблем и предлагаемые решения // НефтеГазоХимия 2019. - №1. - С. 44-47.

Аннотация

В данной статье рассмотрены процессы каталитического окисления, выщелачивания, вакуумной очистки, абсорбции, адсорбции, хемосорбции, удаления сероводорода, меркаптанов и других сернистых соединений из газов, нефтяных и газовых конденсатов и нефтепродуктов.

Ключевые слова: углеводороды, сероводород, меркаптан, сероорганические соединения, обессеривание.

Abstract

This article describes the processes of catalytic oxidation, leaching, vacuum cleaning, absorption, adsorption, chemisorption, removal of hydrogen sulfide, mercaptans and other sulfur compounds from gases, oil and gas condensates and petroleum products.

Key words: hydrocarbons, hydrogen sulfide, mercaptan, sulfur-organic compounds, desulfurization.