



---

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРЯМОЙ СЕРОВОДОРОД ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ**

<https://doi.org/10.5281/zenodo.10409367>

**Қаршиев М.Т**

**Абдуллаев Б.М**

**Сайфуллаев Т.Х**

*Қаршинский инженерно-экономический институт*

**Мирзаев С.Ф**

*Қаршинский инженерно-экономический институт магистрант*

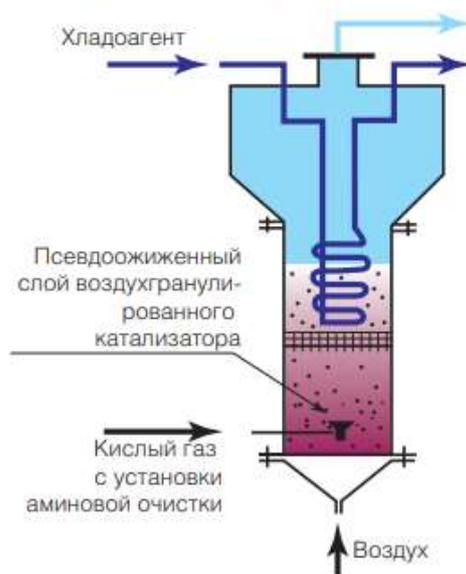
Попутные нефтяные газы, образующиеся при добыче сернистых нефтей, суммарный дебит которых по Волго-Уральской нефтегазоносной провинции составляет до 140 млн м<sup>3</sup>/год, являются существенным потенциальным ресурсом для теплоэнергоснабжения и предприятий нефтехимического синтеза [1]. Для примера можно сказать, что сегодня нефтехимический комплекс Республики Татарстан и России в целом испытывает дефицит в сырьевых ресурсах, в частности в этане – исходном сырье для производства этилена. В некачественно утилизируемых или просто сжигаемых попутных нефтяных газах содержится более 640 тыс. т этана [2].

Вовлечение таких газов в топливноэнергетический баланс позволит сэкономить до 1 млн т/год условного топлива. Однако высокое содержание сероводорода (1–6 % об.) исключает их использование в качестве углеводородного топлива, реализуемого населению, промышленным предприятиям и в качестве сырья для синтеза химических продуктов. Кроме того, используемое в настоящее время факельное сжигание таких газов приводит к загрязнению атмосферы токсичными ди- и триоксидом серы, серной кислотой, продуктами недожога углеводородов, канцерогенной сажей в количестве до миллиона тонн в год [3].

Транспортировка попутного нефтяного газа по трубопроводам к специализированным установкам сероочистки (НПЗ, ГПЗ) является экономически и технологически нецелесообразной, поскольку попутный нефтяной газ характеризуется исключительно малым дебитом (100–1000 нм<sup>3</sup>/час) и низким избыточным давлением (до 0,5 МПа). Для их транспортировки требуется создание цепи мощных компрессорных станций, использование специализированных легированных материалов для трубопроводов. В связи с этим необходимо создание установок очистки сернистых попутных нефтяных газов в местах добычи и, как следствие, использования компактных одностадийных технологий. В настоящее время

десятки законсервированных средне- и малodeбитных месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (Респ. Татарстан, Респ. Башкортостан, Респ. Коми, Самарская обл., Пермская обл. и т. д.) «ждут» надежную, апробированную технологию очистки попутного нефтяного газа [4].

#### Процесс прямого каталитического окисления сероводорода



По самым предварительным оценкам, вовлечение этих месторождений в активную эксплуатацию позволит получить дополнительно: - нефти – до 5 млн т/год; - топливного газа – до 1 млрд м<sup>3</sup>/год; - серы элементарной – до 10 тыс. т/год. Полученный углеводородный газ будет использован для газоснабжения прилегающих регионов, выработки электроэнергии в ГТУ и как сырье для газохимического синтеза. Сера может быть реализована в химической промышленности для производства серной кислоты, в автомобильной промышленности для производства шин, а также в качестве добавки к асфальтам в дорожном строительстве. Еще в 90-е гг. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН активно включился в решение проблемы очистки газов от сероводорода. Такая проблема до настоящего времени является актуальной для Российской Федерации в связи с освоением гигантских месторождений сернистых природных газов (Астраханское, Оренбургское газоконденсатные месторождения), вовлечением в переработку сернистых нефтей Поволжья. Предприятия, ведущие разведку, добычу, транспортировку и переработку такого углеводородного сырья, являются основным фактором загрязнения экосферы токсичными сернистыми соединениями (сероводород, диоксид серы, серная кислота), выбросы которых насчитывают миллионы тонн. Применяемый в настоящее время для утилизации сероводорода процесс Клауса включает факельное сжигание

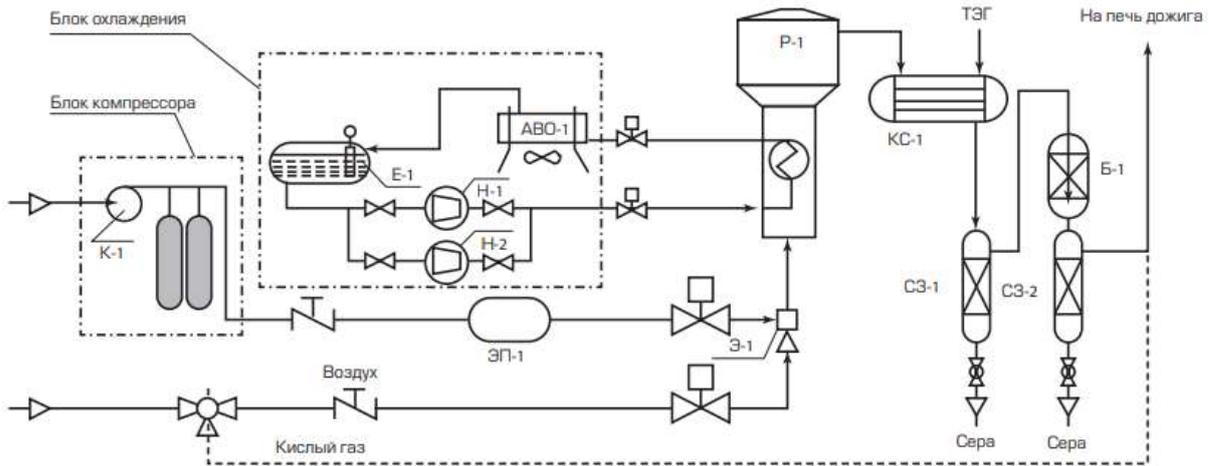


сероводорода на первой ступени с последующим взаимодействием  $H_2S$  и диоксида серы в трех последовательных каталитических конверторах. Установки с использованием процесса Клауса являются многостадийными, характеризуются высокими капитальными и эксплуатационными затратами, низкой экологической безопасностью, что связано с наличием в технологической цепи высокотемпературной печи – источника образования токсичных побочных компонентов. Кроме того, основное технологическое оборудование (Forster Wheeler, Petrofac и т. д.) и катализаторы (фирмы Axhens, Kaizer и т. д.) для процесса Клауса завозятся из-за рубежа, что делает такие производства чрезвычайно зависимыми от импорта.

Установки с использованием процесса Клауса эксплуатируются при расходе кислого газа не менее  $500 \text{ н м}^3/\text{час}$  в заводских условиях. В полевых условиях их применение невозможно в связи с многостадийностью, высокими капитальными и эксплуатационными затратами, а также с низкой экологической безопасностью. В Институте катализа под руководством академика В.Н. Пармона были начаты поиски альтернативных способов очистки сероводородсодержащих газов на основе одностадийного процесса прямого гетерогеннокаталитического окисления сероводорода до элементарной серы:  $H_2S + 0,5 O_2 \rightarrow S_r + H_2O + Q$ . Была реализована исследовательская программа, в рамках которой были изучены: влияние температуры и концентрации компонентов на кинетические параметры процесса прямого окисления сероводорода, окисление сероводорода в составе углеводородсодержащих смесей, кинетические параметры процесса окисления сероводорода для различных каталитических систем, элементарные стадии процесса. Была также исследована активность широкого круга оксидных нанесенных катализаторов в целевой реакции и установлено влияние структуры катализатора на формы образующегося продукта – элементарной серы. Полученные фундаментальные знания позволили предложить технические решения, сущность которых заключается в проведении процесса прямого каталитического окисления  $H_2S$  в реакторе с кипящим (псевдооживленным) слое катализатора (рис. 1). Технология позволяет пере-

**Технологическая схема процесса утилизации кислого газа в Бавлинском газовом цехе**

рис. 1



-рабатывать в одну стадию газы с содержанием сероводорода 10–95 %, что позволяет создавать компактные установки. Уникальность решений была подтверждена патентами Российской Федерации и ведущих зарубежных стран. Ученые Института катализа (заведующий лабораторией профессор З.Р. Исмагилов, старший научный сотрудник С.Р. Хайрулин) определили круг промышленных партнеров – предприятий нефтегазодобывающего и нефтегазоперабатывающего комплекса. В частности, в Институт катализа обратилась компания ОАО «Татнефть» с предложением о создании промышленной установки прямого окисления сероводорода для очистки сероводородсодержащих попутных нефтяных газов. ОАО «Татнефть» определила в качестве базового объекта для строительства промышленной установки Бавлинский газовый цех, где для утилизации сероводорода использовалось факельное сжигание, что в условиях постоянного увеличения штрафов за выбросы приводит к уменьшению рентабельности добычи нефти и топливного газа. ОАО «Татнефтехиминвестхолдинг» (генеральный директор – Р.С. Яруллин), как крупнейший экспертнокоординационный центр нефтегазохимического комплекса Республики Татарстан, определил генерального проектировщика по созданию первой промышленной установки каталитической очистки попутных нефтяных газов в Республике Татарстан. Им выступило ОАО «ТатНИИнефтемаш» (генеральный директор – А.Ф. Садыков). На базе технологического регламента на проектирование, выданного Институту катализа СО РАН, был разработан полный комплект конструкторской документации для создания установки: техническое задание, руководство по эксплуатации, программы и методики испытаний, эскизный проект, сборочные чертежи, чертежи деталей оборудования, входящих в состав установки С учетом специфики эксплуатации установки в полевых условиях была разработана микропроцессорная система контроля и управления, позволяющая проводить

процесс очистки в автоматическом режиме На предприятиях Республики Татарстан при авторском надзоре Института катализа изготовлено нестандартное оборудование, выполнен проект привязки (ОАО «ТатНИПИнефть»). Силами ОАО «Татнефть» осуществлен монтаж и пусконаладоч работы. Институт катализа обеспечил поставку партий катализатора.

Опытно-промышленные пуски, осуществленные в 2009–2010 гг., подтвердили правильность выбранных научно-технических решений и позволили модифицировать установку для эксплуатации в полевых условиях. Функционально установка сероочистки состоит из двух основных блоков: 1. Блок аминовой очистки, где происходит очистка попутного нефтяного газа до остаточного содержания сероводорода 20 мг/н м<sup>3</sup>. 2. Блок каталитической утилизации кислых газов с получением элементарной серы – УОС-80/58 (рис. 2, 3) Основным элементом технологической схемы является реактор прямого окисления сероводорода (рис. 4) представляющий собой цилиндрический аппарат, в нижней части которого расположена газораспределительная решетка, на которой размещается гранулированный сферический катализатор. Над решеткой в слое катализатора расположен теплообменник для отвода тепла экзотермической реакции окисления сероводорода.

Габариты рабочей зоны реактора выбираются таким образом, чтобы обеспечить режим устойчивого псевдооживления гранул катализатора при заданном расходе газовой смеси. Перед подачей кислого газа регенерации в реактор катализатор и вся система предварительно прогревается до 150–200 °С потоком воздуха, поступающего из электроподогревателя ЭП-1. После достижения указанной температуры в реактор под газораспределительную решетку подается сероводородсодержащий газ, а воздух в стехиометрическом соотношении к сероводороду подается компрессором К-1 непосредственно в нижние слои катализатора. Пусковой нагреватель ЭП-1 автоматически отключается. В реакторе Р-1 при контакте газовой смеси с гранулами катализатора при температурах 220–280 °С происходит реакция селективного окисления сероводорода (1). В теплообменник, размещенный в слое катализатора насосом Н1 из емкости Е-1 поступает хладагент – 1 ДЭГ, Продукты реакции (пары элементарной серы и воды) и компоненты исходной газовой смеси (диоксид углерода, азот воздуха, углеводороды) восходящим потоком газа выносятся в верхнюю (расширительную) часть реактора Р-1 и поступают в котел утилизатор КС-1 (рис. 5), представляющий собой кожухотрубный теплообменник, в межтрубное пространство которого поступает теплоноситель – триэтиленгликоль, подогретый в общепромышленной печи до

145 °С. При снижении температуры смеси до 130–150 °С происходит конденсация серы, которая отделяется от газовых компонентов в серозатворе СЗ-1 и стекает в серную яму. Газ поступает в барботер-каплеотбойник Б-1 (рис. 6), где происходит улавливание дополнительного количества серы, и через серозатвор СЗ-2 поступает на печь дожига. рис. 2

### Основные технические параметры установки окисления сероводорода (УОС-80/58) в Бавлинском газовом цехе

Наименование параметра	Значение
Дебит кислого газа после установки аминовой очистки на блок прямого окисления, $\text{нм}^3/\text{час}$	до 80
Концентрация $\text{H}_2\text{S}$ в кислом газе, об. %	до 65 %
Расход воздуха на Р-1, $\text{нм}^3/\text{час}$	До 100
Рабочая температура в реакторе прямого окисления Р-1, 0С	280± 20
Диаметр реактора с псевдоожиженным слоем катализатора Р-1, м	
Высота реактора Р-1, м	3.5
Загрузка катализатора в реактор Р-1, кг	35
Выход серы, кг/час	До 70

рис. 3

### Результаты анализов газа после установки УОС 80/58

Дата проведения анализа	Место проведения анализа	Содержание сероводорода в исходном кислом газе, % об.	Содержание сероводорода в газе после установки УОС 80/58, % об.	Конверсия сероводорода (степень очистки), %
10.05.2011	ЦНИПР ОАО «Татнефть»	35,7	0,31	99,1
12.05.2011	ЦЗЛ МГПЗ	38,2	0,34	99,1
20.06.2011	ОАО «ВНИИУС»	56,0	0,01	> 99,5
28.07.2011	ЦНИПР ОАО «Татнефть»	32,4	0,23	99,3
28.10.2011	ЦНИПР ОАО «Татнефть»	32,4	0,23	99,3
29.01.2012	ЦНИПР ОАО «Татнефть»	44,3	0,12	> 99,5

Микропроцессорная система контроля и управления (МСКУ) регулирует протекание технологического процесса в заданных параметрах, отображает оператору их состояние, и сигнализирует об аварийных ситуациях (рис. 8). Основные технические параметры установки прямого окисления приведены в табл. 1. В мае 2011 г. специалистами ОАО «Татнефть» и Института катализа был осуществлен запуск установки в промышленную эксплуатацию.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сигэру О. Химия органических соединений серы / О. Сигэру. М.: Химия. 1975. 512 с.
2. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа / А.К. Мановян . М.: Химия. 2001. 568 с.
3. Бекиров Т.М. Первичная переработка природных газов/ Т.М. Бекиров. М.: Химия. 1987. 256 с.
4. Мурин В.И. Технология переработки природного газа и конденсата: Справочник: В 2 ч. / В.И. Мурин. М.: ООО Недра-Бизнесцентр. 2002. Ч.1. 517 с.
5. Rizayev, S. A., Abdullayev, B. M., & Jumaboyev, B. O. (2023). GAZLARNI KIMYOVIY ARALASHMALARDAN TOZALASH JARAYONINI TADQIQ QILISH. *Sanoatda raqamli texnologiyalar/Цифровые технологии в промышленности*, 1(1), 71-75.
6. Mengliqul o'g'li, A. B. (2022). NANOO 'LCHAMLI KATALIZATORLAR OLISH VA ULARNI OLEFINLARNI GIDROGENLASHDA QO 'LLASH. *O'ZBEKISTONDA FANLARARO INNOVATSIYALAR VA ILMIY TADQIQOTLAR JURNALI*, 2(14), 854-858.
7. Rizayev, S., & Abdullayev, B. (2022). ETILEN ASOSIDA BENZOL OLISH VA UNI SANOATDA ERITUVCHI SIFATIDA QO 'LLASH. *Journal of Integrated Education and Research*, 1(6), 99-102.
8. Абдуллаев, Б., & Анварова, И. (2022). ПОЛИЭТИЛЕН ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ЛИНИЯСИДА СОВУТУВЧИ ТИЗИМ ҚУРУЛМАЛАРИНИ ТАКОМИНЛАШТИРИШ. *Journal of Integrated Education and Research*, 1(6), 40-43.
9. Khudayorovich, R. D., Rizoovich, R. S., & Abdumalikovich, N. F. (2022). MODERN CATALYSTS FOR ACETYLENE HYDROCHLORATION. *Galaxy International Interdisciplinary Research Journal*, 10(2), 27-30.
10. Abdullayev, K. O. A. I. (2023). RESEARCH OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF A CATALYST SELECTED FOR THE PRODUCTION OF HIGH-MOLECULAR WEIGHT LIQUID SYNTHETIC HYDROCARBONS FROM SYNTHESIS GAS. *Химическая технология*, 14(10), 115.
11. Mengliqul o'g'li, A. B. (2022). NANOO 'LCHAMLI KATALIZATORLAR OLISH VA ULARNI OLEFINLARNI GIDROGENLASHDA QO 'LLASH. *O'ZBEKISTONDA FANLARARO INNOVATSIYALAR VA ILMIY TADQIQOTLAR JURNALI*, 2(14), 854-858.
12. ANALYSIS OF THE CAUSES OF ACCIDENTS IN GAS PIPELINES TRANSPORT, NATIONAL ECONOMY AND MAIN PIPELINES



13. Torayevich, K. M. (2023). DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF CATALYSTS ON THE CATALYTIC CHARACTERISTICS. *JOURNAL OF MULTIDISCIPLINARY BULLETIN*, 6(5), 8-15.
14. Torayevich, K. M. (2023). DEVELOPMENT OF HYBRID CATALYST AND SYNTHESIS OF LIQUID HYDROCARBONS BASED ON THEM. *JOURNAL OF MULTIDISCIPLINARY BULLETIN*, 6(5), 1-7.
15. Karshiev, M. T., Kh, S. T., & Abdullaev, B. M. (2023). PURIFICATION OF NATURAL GAS FROM CO<sub>2</sub> BY ADSORPTION METHOD. *JOURNAL OF MULTIDISCIPLINARY BULLETIN*, 6(5), 62-76.