

Т. Х. Рахимов (нач. отд.)<sup>1</sup>, К. Г. Абдулминев (д.т.н., проф.)<sup>2</sup>, А. Р. Набиева (к.т.н., доц.)<sup>2</sup>

## ВАРИАНТЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт нефти и газа «Петон»,  
отдел моделирования технологических процессов

450078, г. Уфа, пр. Салавата Юлаева, 60/1; тел. (347)2868709, e-mail: rahimov\_sal@mail.ru

<sup>2</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра технологии нефти и газа  
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2420837, e-mail: alben90@mail.ru

T. Kh. Rakhimov<sup>1</sup>, K. G. Abdulminev<sup>2</sup>, A. R. Nabieva<sup>2</sup>

## OPTIONS FOR SULFUR COMPOUNDS EXTRACTON FROM HYDROCARBON FEED

<sup>1</sup> Technological Engineering Holding PETON

58, Prospect S. Yulaeva Str., 450071, Ufa, Russia; ph. (347)2868709, e-mail: rahimov\_sal@mail.ru

<sup>2</sup> Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia, ph. (347)2420837, e-mail: alben90@mail.ru

Рассмотрены способы совершенствования стабилизации углеводородного сырья с последующим концентрированием и выделением из него сернистых соединений для дальнейшего производства на их основе товарной продукции. Проведен анализ исходного сырья, потенциального содержания в нем исходных компонентов и возможных вариантов рациональной его переработки. С помощью компьютерного моделирования просчитаны различные варианты концентрирования серосодержащих соединений в углеводородных фракциях и дана им технико-экономическая оценка. Предложенные варианты позволяют решать задачи максимального извлечения меркаптанов из углеводородного сырья позволяют повысить конкурентоспособность сернистых соединений, как на внутреннем, так и на зарубежном рынках, а также снижения количества вредных выбросов в атмосферу.

**Ключевые слова:** абсорбция; газовый конденсат; концентрирование; меркаптаны; нефть; одоранты; ректификация; стабилизация; углеводородная фракция.

При переработке углеводородного сырья, такого как природный газ, газовый конденсат и нефть, получают большой ассортимент продуктов, который должен соответствовать требованиям ГОСТ, в том числе по содержанию сернистых соединений. В связи с этим появляется необходимость очищать сырье от соедине-

Different improving methods of hydrocarbon feed stabilization with following concentration and extraction of sulfur compounds for further production of commercial products on their basis reviewed. The analysis of the feedstock, potential content of initial components and possible rational processing options performed. Using computer modeling different options of sulfur compounds concentration in hydrocarbon fractions were calculated and technical and economical evaluation was given for them. The proposed options allow to solve problems of maximum mercaptan extraction from hydrocarbon feed, allow to increase the competitiveness of sulfur compounds in domestic and foreign markets, and also decrease the amount of harmful emissions into the atmosphere.

**Key words:** absorption; concentration; gas condensate; hydrocarbon fraction; mercaptans; odorants; oil; rectification; stabilization.

ний серы и ее производных. Серосодержащие соединения в газообразном сырье и легкой части газового конденсата и нефти представлены сероводородом, меркаптанами, сульфидами и дисульфидами. В большинстве случаев серосодержащие соединения нефти не находят квалифицированного применения и подвергаются утилизации, превращаясь в элементарную серу. Чаще всего смесь серосодержащих соеди-

Дата поступления 30.04.20

нений и углеводородов сжигают на факелах, сбрасывая продукты сгорания в атмосферу, что наносит вред окружающей среде.

Стабилизация углеводородного сырья и концентрирование серосодержащих соединений в узких углеводородных фракциях дает возможность получать помимо целевых продуктов (товарный газ, сжиженные углеводородные газы (СУГ) и др.) индивидуальные меркаптаны – ценное сырье для нефтехимии. Выбор оптимальных вариантов извлечения сернистых соединений из углеводородного сырья позволяет повысить конкурентоспособных сернистых соединений как на внутреннем, так и на зарубежном рынках.

## Материалы и методы

Содержание в нестабильном газоконденсате и нефти тех или других компонентов сернистых соединений в первую очередь зависит от месторождения. Немаловажную роль также играет способ первичной стабилизации углеводородного сырья в промыслах. Содержание легкой, наиболее агрессивной части меркаптанов, например, в случае стабилизации нефти и конденсатов на промыслах в режиме депропаннизации существенно выше, чем в режиме дебутанизации<sup>1</sup>. В статье приведены результаты исследований вариантов извлечения сернистых соединений на нефте- и газоперерабатывающих заводах на примере нестабильного газового конденсата Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения и Оренбургской нефти в соотношении 30:70. Компонентный состав смеси нестабильного конденсата с нефтью представлен в табл. 1.

Анализ состава сырья проводили согласно ГОСТ Р 50802-95 и ГОСТ Р 53367-2009 с помощью хроматографа с пламенно-ионизационным и пламенно-фотометрическим детекторами<sup>2, 3</sup>.

## Результаты и их обсуждение

Одним из эффективных вариантов выделения серосодержащих соединений из углеводородного сырья является их предварительное концентрирование с последующим выделением отдельных составляющих<sup>4, 5</sup>. Нами предложен метод концентрирования меркаптанов в процессе стабилизации нестабильного газоконденсата в смеси с нефтью с целью извлечения не только легких меркаптанов и сероводорода, но и тяжелых меркаптанов. Метод предполагает использование двухступенчатой ректифика-

ции в двух последовательно работающих ректификационных колоннах. Первая ректификационная колонна применяется для стабилизации сырья при одновременном удалении с верха колонны вместе со смесью легких углеводородов сероводорода и метилмеркаптана.

Таблица 1

**Состав смеси нестабильного конденсата с нефтью**

| Наименование компонентов  | Смесь нестабильного конденсата с нефтью, % мас. |
|---------------------------|-------------------------------------------------|
| Метан                     | 0.264                                           |
| Этан                      | 0.384                                           |
| Пропан                    | 1.250                                           |
| Изобутан                  | 0.896                                           |
| n-Бутан                   | 2.387                                           |
| Изопентан                 | 2.534                                           |
| n-пентан                  | 3.022                                           |
| Гексан и выше             | 86.975                                          |
| Метанол                   | 0.012                                           |
| Сероводород               | 1.128                                           |
| Диоксид углерода          | 0.0703                                          |
| Сероокись углерода        | 0.0034                                          |
| Сероуглерод               | 0.0004                                          |
| Метилмеркаптан            | 0.092                                           |
| Этилмеркаптан             | 0.175                                           |
| Изопропилмеркаптан        | 0.239                                           |
| n-Пропилмеркаптан         | 0.067                                           |
| 2-метил-2-пропилмеркаптан | 0.020                                           |
| 2-метил-1-пропилмеркаптан | 0.007                                           |
| 1-метил-1-пропилмеркаптан | 0.184                                           |
| 1-бутилмеркаптан          | 0.033                                           |
| Диметилсульфид            | 0.044                                           |
| Метилэтилсульфид          | 0.078                                           |
| Диметилдисульфид          | 0.0059                                          |
| Диэтилсульфид             | 0.0307                                          |
| Метилэтилдисульфид        | 0.0049                                          |
| Диэтилдисульфид           | 0.0036                                          |
| 2-этилтиофен              | 0.0051                                          |
| Тетрагидротиофен          | 0.0038                                          |
| Итого                     | 100                                             |

Стабилизат, очищенный от метилмеркаптана и сероводорода в первой колонне, подается во вторую ректификационную колонну, где решается задача выделения с верха колоны углеводородных фракций, которые содержат в своем составе необходимые и выделяемые в дальнейшем меркаптаны, которые используются в качестве одорантов, или других реагентов<sup>6</sup>. Меркаптаны с температурой кипения 35.0 °С (этилмеркаптан), 52.5 °С (изопропилмеркаптан), 67.6 °С (нормальный пропилмеркаптан), 64.2–119 °С (изо- и нормальный бутилмеркаптан) могут быть извлечены путем фракционирования из углеводородных фракций нк–65 °С, 65–75 °С, 75–130 °С. В связи с этим при подготовке сырья для извлечения этилмеркаптана с верха второй колонны необходимо выделять углеводородную фракцию

нк–65 °С, для извлечения изо- и нормального пропилмеркаптана – фракцию нк–75 °С, а для выделения этил-, пропил и бутилмеркаптанов – фракцию нк–130 °С соответственно. В зависимости от спроса на меркаптаны для существующих схем переработки предлагается несколько вариантов их работы.

Для обеспечения гибкости функционирования второй ректификационной колонны при отборе различных углеводородных фракций может быть предложена система бокового отбора углеводородной фракции. Данная задача может быть решена, если предусмотреть несколько уровней ввода сырья и несколько уровней вывода бокового потока углеводородной фракции или же добавлением боковой отпарной секции. Например, при подготовке сырья для извлечения нормального пропилмеркаптана из второй ректификационной колонны боковым погоном отводят фракцию 65–75 °С, а с верха – углеводородную фракцию нк–65 °С.

Наличие нескольких уровней ввода сырья и выводов бокового отбора углеводородной фракции позволяет варьировать число контактных устройств в различных зонах второй ректификационной колонны – между верхом колонны и выводом бокового потока углеводородной фракции, между выводом бокового потока углеводородной фракции и вводом сырья, между вводом сырья и низом колонны.

Нами выполнены математическое моделирование и расчеты различных вариантов работы рассматриваемых схем. В табл. 2 для примера приведены результаты расчета второй ректификационной колонны при выделении одной из фракций нк–75 °С, нк–65 °С, нк–130 °С.

Предложенная схема позволяет обеспечить очистку смеси нестабильного конденсата с нефтью от сероводорода и метилмеркаптана, а также вырабатывать широкий ассортимент углеводородных фракций с концентрированием меркаптанов <sup>4</sup>.

С целью дополнительного извлечения сернистых соединений из газов стабилизации в схему можно дополнить блоком абсорбции. Блок абсорбции позволяет дополнительно выделить этил- и более тяжелые меркаптаны из газов предварительного выветривания и газов стабилизации первой ректификационной колонны. В качестве абсорбента можно использовать тяжелые остатки второй ректификационной колонны. В табл. 3 приведены результаты моделирования и расчета процесса при вводе газов стабилизации и выветривания на одну или разные тарелки абсорбционной колонны.

Как следует из табл. 3, при принятых условиях абсорбции в очищенном газе отсутствуют бутил- и пропилмеркаптаны, содержание метилмеркаптана уменьшилось на 55%, а этилмеркаптана более чем на 85% мас. Оптималь-

Таблица 2

**Результаты расчета ректификационной колонны К-2 при выделении одной из фракций нк–75 °С, нк–65 °С, нк–130 °С**

| Наименование параметров                          | Ректификационная колонна К-2 |                        |          |           |                          |          |           |
|--------------------------------------------------|------------------------------|------------------------|----------|-----------|--------------------------|----------|-----------|
|                                                  | Стабилизат                   | Углеводородная фракция |          |           | Остаток фракционирования |          |           |
| Выделяемая фракция                               | -                            | нк–65 °С               | нк–75 °С | нк–130 °С | нк–65 °С                 | нк–75 °С | нк–130 °С |
| Массовый расход, т/ч                             | 133.1                        | 11.3                   | 15.0     | 31.2      | 118.1                    | 121.7    | 101.8     |
| Массовый расход сероводорода и меркаптанов, кг/ч |                              |                        |          |           |                          |          |           |
| -H <sub>2</sub> S                                | -                            | -                      | -        | -         | -                        | -        | -         |
| -CH <sub>4</sub> S                               | -                            | -                      | -        | -         | -                        | -        | -         |
| -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S                 | 254                          | 254                    | 254      | 254       | -                        | -        | -         |
| -ΣC <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S                | 168                          | 5                      | 166      | 168       | 163                      | 2        | -         |
| -ΣC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S               | 240                          | -                      | 16       | 241       | 241                      | 224      | -         |

Таблица 3

**Результаты расчета при различных вариантах ввода сырья в абсорбционную колонну**

| Наименование параметров             | Газы выветривания | Газы стабилизации | Общий газ на абсорбцию | Абсорбент | Общий ввод сырья на одну тарелку |                      | Раздельный ввод сырья на две тарелки |                      |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------|-----------|----------------------------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|
|                                     |                   |                   |                        |           | Очищенный газ                    | Насыщенный абсорбент | Очищенный газ                        | Насыщенный абсорбент |
| Массовый расход, кг/ч               | 28780             | 25882             | 54662                  | 25000     | 39505                            | 40157                | 44491                                | 35170                |
| Массовый расход меркаптанов, кг/ч   |                   |                   |                        |           |                                  |                      |                                      |                      |
| - CH <sub>4</sub> S                 | 19                | 73                | 92                     | -         | 41                               | 51                   | 67                                   | 25                   |
| - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S   | 79                | 98                | 177                    | -         | 25                               | 152                  | 25                                   | 152                  |
| - ΣC <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S  | 26                | 19                | 45                     | -         | -                                | 45                   | -                                    | 45                   |
| - ΣC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S | 15                | -                 | 15                     | 5         | -                                | 20                   | -                                    | 20                   |

ный расход абсорбента можно рассчитать по минимальной величине параметра, равного отношению прироста расхода абсорбента к приросту поглощаемого этилмеркаптана. Необходимо отметить, что абсорбционное извлечение серосодержащих соединений из газов выветривания позволяет не только увеличить ресурсы серосодержащих соединений, но и существенно снизить количество вредных выбросов в атмосферу.

### Литература

1. Ismagilov Z.R., Khairulin S.R., Kerzhentsev M.A., Mazgarov A.M., Vildanov A.F. Development of catalytic technologies of gases purification from hydrogen sulfide based on direct selective catalytic oxidation of  $H_2S$  to elemental sulfur // *Eurasian Chemico-Technological Journal*.— 1999.— V.1, №1.— Pp.49-56.
2. ГОСТ Р 050802-95. Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов.— М.: Изд-во стандартов, 1995.— 11 с.
3. ГОСТ Р 53367-2009. Газ горючий природный. Определение содержащих компонентов хроматографическим методом.— М.:Стандартинформ, 2009.— 28 с.
4. Патент РФ №2546668. Способ и установка стабилизации нестабильного газоконденсата в смеси с нефтью / Мнушкин И.А., Рахимов Т.Х. // Б.И.— 2015.— №10.
5. Патент РФ №2548955. Способ выветривания и стабилизации нестабильного газоконденсата в смеси с нефтью с абсорбционным извлечением меркаптанов / Мнушкин И.А., Рахимов Т.Х. // Б.И.— 2015.— №11.
6. Рахимов Т.Х., Абдульминев К.Г., Мнушкин И.А. Получение товарных сернистых соединений из газа, газоконденсата и нефти // Матер. Междунар. научно-прак. конф. «Нефтегазопереработка-2015».— Уфа, Институт нефтехимпереработки РБ, 2015.— С.54.

Таким образом, предложенные варианты извлечения серосодержащих соединений позволяют решать задачи максимального извлечения меркаптанов из углеводородного сырья. Выбор того или другого варианта извлечения серосодержащих соединений зависит от их потребности серосодержащих соединений на рынке, а также от технологических и технико-экономических показателей рассмотренных вариантов.

### References

1. Ismagilov Z.R., Khairulin S.R., Kerzhentsev M.A., Mazgarov A.M., Vildanov A.F. [Development of catalytic technologies of gases purification from hydrogen sulfide based on direct selective catalytic oxidation of  $H_2S$  to elemental sulfur]. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 1999, vol.1, no.1, pp.49-56.
2. GOST R 050802-95. *Neft'. Metod opredeleniya serovodoroda, metil- i etilmerkaptanov* [GOST R 050802-95. Oil. Method for determination of hydrogen sulfide, methyl and ethyl mercaptans]. Moscow, Izd-vo standartov Publ., 1995, 11 p.
3. GOST R 53367-2009. *Gaz goryuchii prirodnyi. Opredelenie soderzhashchikh komponentov khromatograficheskim metodom* [GOST R 53367-2009. Combustible natural gas. Determination of containing components by chromatographic method]. Moscow, Standartinform Publ., 2009, 28 p.
4. Mnushkin I.A., Rakhimov T.Kh. *Sposob i ustannovka stabilizatsii nestabil'nogo gazokondensata v smesi s neft'yu* [Method and installation for stabilization of unstable gas condensate mixed with oil]. Patent RF no.2546668, 2015.
5. Mnushkin I.A., Rakhimov T.Kh. *Sposob vyvetrivaniya i stabilizatsii nestabil'nogo gazokondensata v smesi s neft'yu s absorbtionnym izvlecheniyem merkaptanov* [Method for weathering and stabilizing unstable gas condensate mixed with oil with absorption recovery of mercaptans]. Patent RF no.2548955 RF, 2015.
6. Rakhimov T.H., Abdul'minev K.G., Mnushkin I.A. *Polucheniye tovarnykh sernistykh soyedineniy iz gaza, gazokondensata i nefti* [Obtaining commercial sulfur compounds from gas, gas condensate and oil]. Mater. Mezhdunar. nauchno-prak. konf. «Neftegazopererabotka-2015» [Mater. Int. scientific and practical. conf. «Neftegazopererabotka-2015»]. Ufa, INKhP RB Publ., 2015, p.54.