

УДК 665.658.2+66.074.37

## ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРНИСТЫХ НЕФТЕЙ

Сираева И.Н.

*Уфимский государственный авиационный технический университет, г.Уфа  
e-mail: siirina@mail.ru*

**Аннотация.** *Рассмотрены особенности переработки сернистых нефтей, становление исследований в области технологии очистки отходящих газов процесса Клауса, успехи ученых Башкортостана.*

**Ключевые слова:** *нефть, сернистые соединения, процессы очистки*

В последнее время проблема переработка сернистых нефтей, газовых конденсатов и сероводородсодержащих газов приобретает особую значимость, поскольку увеличивается доля нефтей и конденсатов, содержащих соединения активной серы – меркаптаны, диалкилдисульфиды, сероводород, что делает проблему загрязнения окружающей среды более актуальной. В Башкортостане с 30-х годов прошлого века ведутся систематические работы по исследованию и промышленному освоению технологий переработки сернистой и высокосернистой нефти. Внедрены процессы подготовки и обессоливания нефти, способы очистки бензина от сернистых соединений, методы защиты оборудования и аппаратуры от коррозии и др. [1].

Немаловажное значение в решении экологических проблем переработки сернистых нефтей принадлежит процессу получения элементарной серы из сероводорода, который является неотъемлемой частью практически любого нефтеперерабатывающего производства. При эксплуатации установок получения серы технологи сталкиваются с рядом проблем. Как известно [2 - 5], одним из основных процессов переработки сероводорода в серу является процесс Клауса, широкое промышленное внедрение которого началось с 50-х годов в связи с разработкой газовых и нефтяных месторождений, содержащих в своем составе сернистые соединения, как неорганические, так и органические.

Выбор промышленной схемы процесса Клауса в первую очередь определяется содержанием сероводорода в кислых газах, подлежащих переработке, а также наличием в них посторонних компонентов, таких, как углеводороды и  $\text{CO}_2$ . При содержании сероводорода в кислом газе более 50 % используют классическую схему процесса. Выходящие с установок Клауса отходящие газы обычно содержат в зависимости от эффективности работы и качества обрабатываемого сырья 1 - 2 % об. сероводорода, до 1 % об. диоксида серы, до 0,4 % об. серооксида углерода, до 0,3 % об. сероуглерода, капельную и паровую серу (1-8 г/м<sup>3</sup>), а также

по 1 - 1,5 % об. водорода и оксида углерода, до 15 % об. углекислоты, около 30 % об. водяных паров и азот.

Несмотря на многочисленные усовершенствования, этот метод сохраняет свои принципиальные недостатки: является многостадийным и экономически оправдан только для установок с большой производительностью по сере (переработка больших количеств газа с высоким содержанием сероводорода). На термической стадии процесса образуется значительное количество сероуглерода и серооксида углерода, которые уходят с хвостовыми газами, что приводит к большим потерям серы.

Промышленные процессы очистки отходящих газов, исходя из сложившейся в мировой практике оценки и классификации, подразделяются на способы:

- основанные на продолжении реакции Клауса и являющиеся дополнением к основным установкам, обеспечивающие общую степень извлечения серы до 99 %;

- доочистки (окислительные или восстановительные), осуществляемые через превращение всех сернистых компонентов в  $\text{SO}_2$  или  $\text{H}_2\text{S}$ , обеспечивающие общую степень извлечения серы до 99,9 %.

Одной из проблем, связанной с доочисткой отходящих газов, является низкое давление очищаемых газов, не позволяющее применять реактора с насыпным слоем катализатора без дополнительного оборудования (дымососы, компрессора кислых газов и т.п.).

Учеными ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ» (бывший БашНИИ НП) впервые в Башкортостане разработана технология доочистки отходящих газов процесса Клауса на блочных катализаторах сотовой структуры. Установка спроектирована и в 1993 г. пущена в эксплуатацию для процесса получения элементарной серы на «Ново-Уфимский НПЗ» [6].

Суть процесса заключается в следующем. Отходящие газы с конденсатора-генератора установки получения элементарной серы направляют в топку-подогреватель установки доочистки, где подогреваются до температуры 260 - 280 °С за счет смешения отходящих газов с топочными газами. В качестве топлива в топке-подогревателе используется высококонцентрированный сероводородсодержащий газ. На выходе из топки-подогревателя в газовую смесь вводится воздух, расход которого устанавливается в зависимости от результатов анализа на содержание сероводорода в отходящем газе.

В последующем газовая смесь направляется в каталитический реактор, в котором расположены поддоны с блочным катализатором сотовой структуры, специально разработанным для этого процесса. Выходящие из реактора газы, содержащие пары и жидко-капельную серу с температурой 270 - 290 °С, проходят через трубное пространство конденсатора-холодильника, где охлаждаются до температуры 150 °С, что обеспечивает переход газообразной серы в жидкую. Из

конденсатора серы технологический газ проходит через сероотбойник для разделения газа и жидкой серы, которая по серопроводу направляется в серозатор и далее в серопровод установки производства элементарной серы.

На всех температурных режимах наблюдалось снижение концентрации сероводорода, причем, не происходило увеличения концентрации диоксида серы в отходящих газах. Степень конверсии сероводорода достигает 80 - 92 %. Опыт эксплуатации установки доочистки отходящих газов процесса получения элементарной серы из сероводорода на блочных катализаторах сотовой структуры показал, что разработанная технология эффективна и высокоселективна по отношению к сероводороду.

В последующем на Уфимском НПЗ была пущена новая установка получения элементарной серы [7]. В процессе пуска и эксплуатации был выявлен существенный недостаток новой схемы, который заключался в подаче технологического газа в середину каталитических конверторов между двумя слоями катализатора. Неконтролируемое разделение потока приводило к прохождению технологического газа преимущественно через верхний слой катализатора и, соответственно, несоблюдению температурного режима нижнего слоя катализатора и значительному выносу катализатора из верхнего слоя. Это, в свою очередь, вызывало закупорку катализатором нижнего вывода технологического газа из конвертора и нижних трубок котла-утилизатора, быструю их коррозию и выход из строя котла-утилизатора в целом. Кроме того, несовершенство проектной конструкции каталитических конверторов приводило к существенному отклонению температурного режима работы каталитических слоев от оптимального (регламентного) при пониженных нагрузках установки, особенно в холодное время года. В этих случаях для поддержания необходимого теплового режима увеличивалась подача воздуха в топке-подогревателе, что вызывало "пережог" сероводорода, и соответственно отклонение соотношения  $H_2S/SO_2$  в технологическом газе от оптимального.

Для устранения этих недостатков было предложено изменить технологическую обвязку каталитических конверторов так, чтобы технологический газ проходил через слой катализатора сверху вниз. Результаты реализации этого предложения подтвердили его преимущество – температурную стабильность работы конверторов независимо от загрузки, отсутствие уноса катализатора с технологическим газом. Применение двух слоев катализатора с промежуточным свободным пространством по сравнению с одним суммарным слоем ведет к улучшению перемешивания реагентов в потоке, уменьшению застойных зон в слое катализатора и соответственно достижению более высокой степени конверсии. Большое содержание углеводородов в перерабатываемом газе ведет к образованию в термической зоне сероуглеродных соединений, таких как сероокись углерода и сероуглерод. Эти соединения мало подвергаются дальнейшей переработке и поэтому могут выбрасываться в атмосферу.

В результате проведенных работ по реконструкции новой установки получения элементарной серы, реализации мероприятий по доведению состава сырьевого газа до необходимых требований была обеспечена стабильная работа установки получения элементарной серы независимо от загрузки по сырью и достигнуто существенное увеличение производства элементарной серы при практически той же производительности установки и завода в целом. Все проведенные мероприятия привели к значительному снижению выбросов диоксида серы в окружающую среду. Концентрация диоксида серы в газах после печи дожигания достигла 2000 - 2500 мг/м<sup>3</sup> при норме 9451 мг/м<sup>3</sup>.

Однако новые требования на экологические нормы выброса серосодержащих газов поставили задачи их дополнительной очистки. Поэтому была спроектирована (1999 г.) и пущена в эксплуатацию установка доочистки отходящих газов с применением метода прямого окисления. Установка позволила значительно улучшить качество отходящего газа и дополнительно получать до 6 - 8 т/сут элементарной серы.

Дальнейшие исследования легли в основу разработки технологии утилизации сероводорода в элементарную серу для НПЗ [8]. Установка рассчитана на производительность 3000 нм<sup>3</sup>/ч по сероводородсодержащему газу со степенью утилизации сероводорода в серу 98 - 99 %. Установка производства элементарной серы мощностью 65 тыс. тонн серы в год пущена в 2005 г. на ОАО «Уфанефтехим».

Таким образом, на ряде нефтеперерабатывающих заводов Башкортостана имеется положительный опыт решения экологических проблем эксплуатации установок получения серы, который позволяет значительно снизить выбросы сернистых соединений в атмосферу и тем самым улучшить экологическую обстановку в республике.

### Литература

1. Мовсумзаде Э.М., Муртазин М.Б. Очерки по истории развития нефтяной промышленности Урало-Поволжского региона. Уфа: ГИИТЛ "Реактив", 1995. 118 с.
2. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. 272 с.
3. Исмагилов Ф.Р., Хайруллин С.Р. и др. Перспективы утилизации сероводорода на НПЗ путем прямого гетерогенного окисления в серу. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. 64 с.
4. Эльмурзаев А.А., Исмагилов Ф.Р. Схема регулирования и контроля гетерогенно-каталитического процесса прямого окисления сероводорода в серу // Вестник Астраханского государственного технического университета. 2005. № 6 (29). С. 116 - 119.

5. Касюк Ю.М., Дружинин О.А., Анисимов С.Н., Пахомов С.С., Мельчиков Д.А., Хандархаев С.В., Твердохлебов В.П., Бурюкин Ф.А., Голованов И.В. Проектные и технические решения по строительству установки утилизации сероводородсодержащего газа в ОАО «Ачинский НПЗ ВНК» // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2009. № 4. С. 12 - 15.

6. Подшивалин А.В., Теляшев Э.Г., Хайруллин С.Р., Исмагилов З.Р., Сайфуллин Н.Р., Навалихин П.Г. Опыт промышленной реализации технологии доочистки отходящих газов процесса получения элементарной серы на блочных катализаторах сотовой структуры // Нефтепереработка и нефтехимия. 1996. № 7 - 8. С. 19 - 22.

7. Сухоруков А.М., Юрьев Б.Л., Перышкин В.А., Глухов А.В., Шайхутдинов Ф.Х., Шамсудинов И.Н., Везиров Р.Р., Подшивалин А.В. Опыт эксплуатации и реконструкции установок получения элементарной серы // Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. № 4. С. 26 - 29.

8. Подшивалин А.В. Современная технология производства элементарной серы // Нефтегазовое дело. 2006. Т. 4. № 1. С. 231 - 234.

URL: <http://www.ngdelo.ru/2006/1/231-234.pdf> (дата обращения 10.12.2010).

## FEATURES OF PROCESSING SULPHUROUS OILS

I.N. Siraeva

Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Russia

*e-mail: siirina@mail.ru*

**Abstract.** *Features of processing sulphurous oils, becoming of researches in the field of technology of departing gases clearing of Claus process, Bashkortostan scientists' successes are considered.*

**Keywords:** *oil, sulphurous connections, processes of clearing*

### References

1. Movsumzade E.M., Murtazin M.B. Ocherki po istorii razvitiya neftyanoi promyshlennosti Uralo-Povolzhskogo regiona (Essays on the history of oil industry of the Ural-Volga region). Ufa: GINTL "Reaktiv", 1995. 118 p.
2. Grunval'd V.R. Tekhnologiya gazovoi sery (Gaseous sulfur technology). Moscow: Khimiya, 1992. 272 p.
3. Ismagilov F.R., Khairullin S.R. et al. Perspektivy utilizatsii serovodoroda na NPZ putem pryamogo geterogennogo okisleniya v seru (Prospects for utilization of hydrogen sulfide in refineries by direct heterogeneous oxidation of sulfur). Moscow: TsNIITeneftkhim, 1991. 64 p.
4. El'murzaev A.A., Ismagilov F.R. Skhema regulirovaniya i kontrolya geterogenno-kataliticheskogo protsessa pryamogo okisleniya serovodoroda v seru (Adjustment and checking scheme of heterogeneous catalytic process of direct hydrogen sulfide oxidation into sulphur), *Vestnik Astrakhanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta - Bulletin of Astrakhan State Technical University*, 2005, Issue 6 (29), pp. 116 - 119.
5. Kasyuk Yu.M., Druzhinin O.A., Anisimov S.N., Pakhomov S.S., Mel'chakov D.A., Khandarkhaev S.V., Tverdokhlebov V.P., Buryukin F.A., Golovanov I.V. Proektnye i tekhnicheskie resheniya po stroitel'stvu ustanovki utilizatsii serovodorod-soderzhashchego gaza v OAO «Achinskii NPZ VNK» (Design and construction solutions for hydrosulphuric gas utilisation unit at the Achinskiy NPZ VNK Open Society), *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompanii - World of oil products. The Oil companies' bulletin*, 2009, Issue 4, pp. 12 - 15.
6. Podshivalin A.V., Telyashev E.G., Khairullin S.R., Ismagilov Z.R., Saifulin N.R., Navalikhin P.G. Opyt promyshlennoi realizatsii tekhnologii doochistki ot khodyashchikh gazov protsessa polucheniya elementarnoi sery na blochnykh katalizatorakh sotovoi struktury (Industrial technology implementation experience in waste gases purification process of obtaining elemental sulfur in the block catalysts with cellular structure), *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 1996, Issue 7 - 8, pp. 19 - 22.

7. Sukhorukov A.M., Yur'ev B.L., Peryshkin V.A., Glukhov A.V., Shaikhutdinov F.Kh., Shamsudinov I.N., Vezirov P.P., Podshivalin A.V. Opyt ekspluatatsii i rekonstruktsii ustanovok polucheniya elementarnoi sery (Units of obtaining elemental sulfur: operating experience and reconstruction), *Neftepererabotka i neftekimiya*, 1998, Issue 4, pp. 26 - 29.

8. Podshivalin A.V. Sovremennaya tekhnologiya proizvodstva elementarnoi sery (Up-to date technology of elemental sulfur production), *Neftegazovoe delo*, 2006, Vol. 4, Issue 1, pp .231 - 234. <http://www.ngdelo.ru/2006/1/231-234.pdf>