

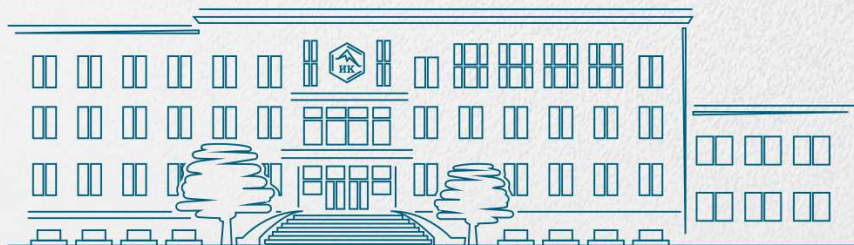


ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА

*Ярмарка инновационных
разработок «Экология и управление
отходами»*

Каталитические технологии переработки сероводорода в элементарную серу для предприятий нефтепереработки и нефтехимии

Хайрулин С.Р., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н.

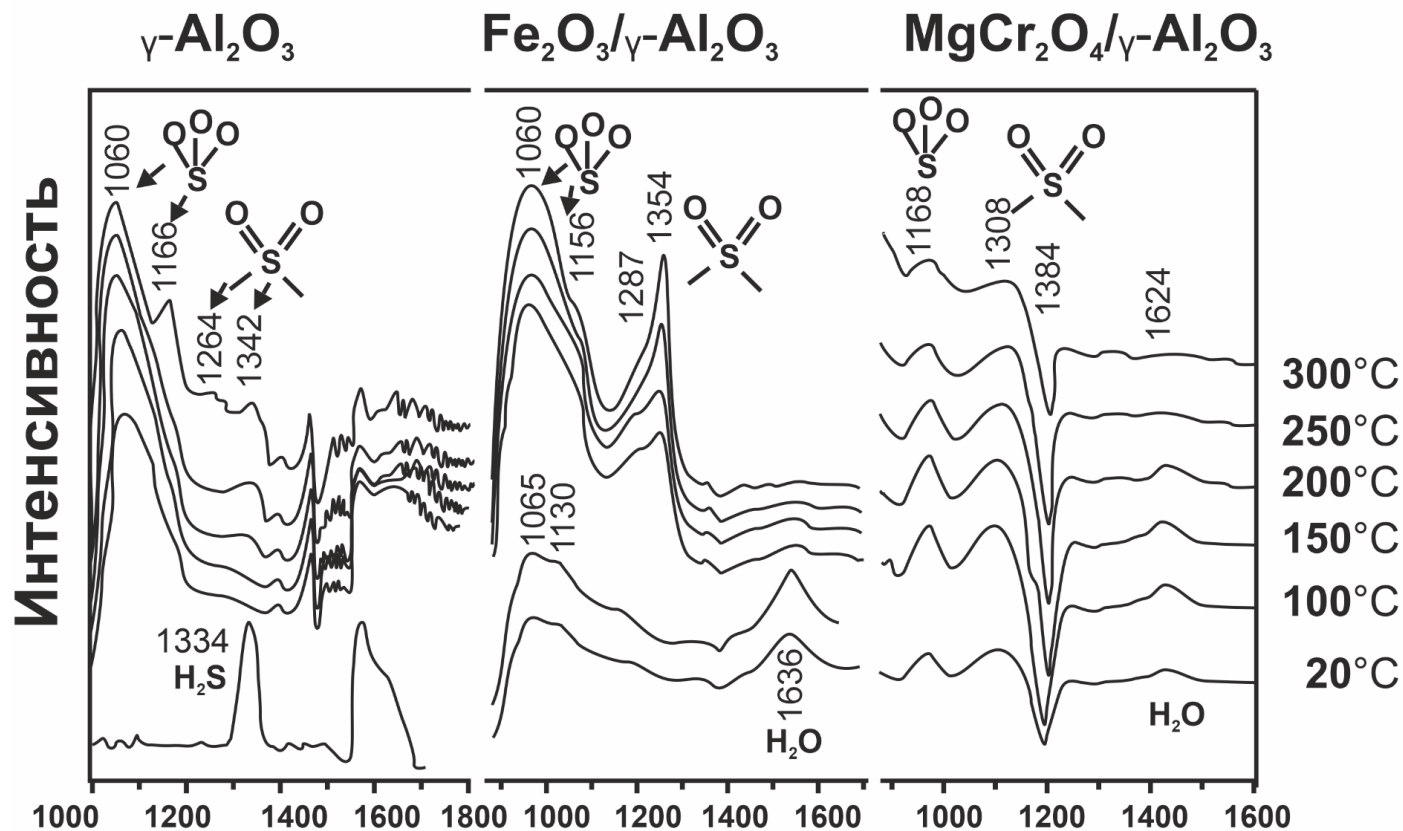


Прямое каталитическое окисление сероводорода



- *Реакция проводится в «мягких условиях»
($T=200 - 300^\circ\text{C}$)*
- *Одностадийный непрерывный процесс ведет к образованию целевого нетоксичного продукта – элементарной серы*

Исследование механизма реакции окисления H_2S методом ИКС

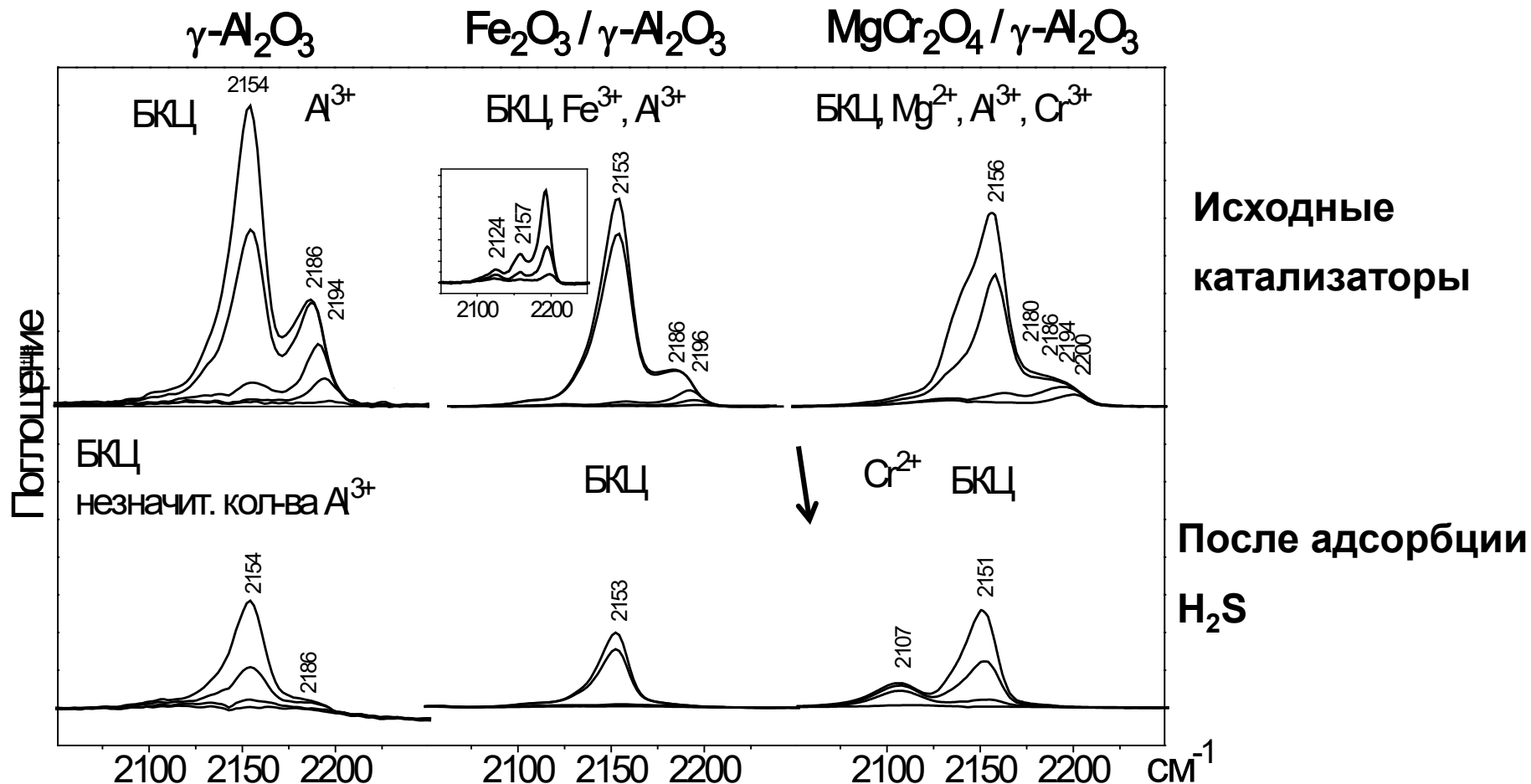


Адсорбция H_2S приводит к образованию двух типов поверхностных сульфатных соединений

Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. et al. 11th ICC, 1996, Baltimore, USA

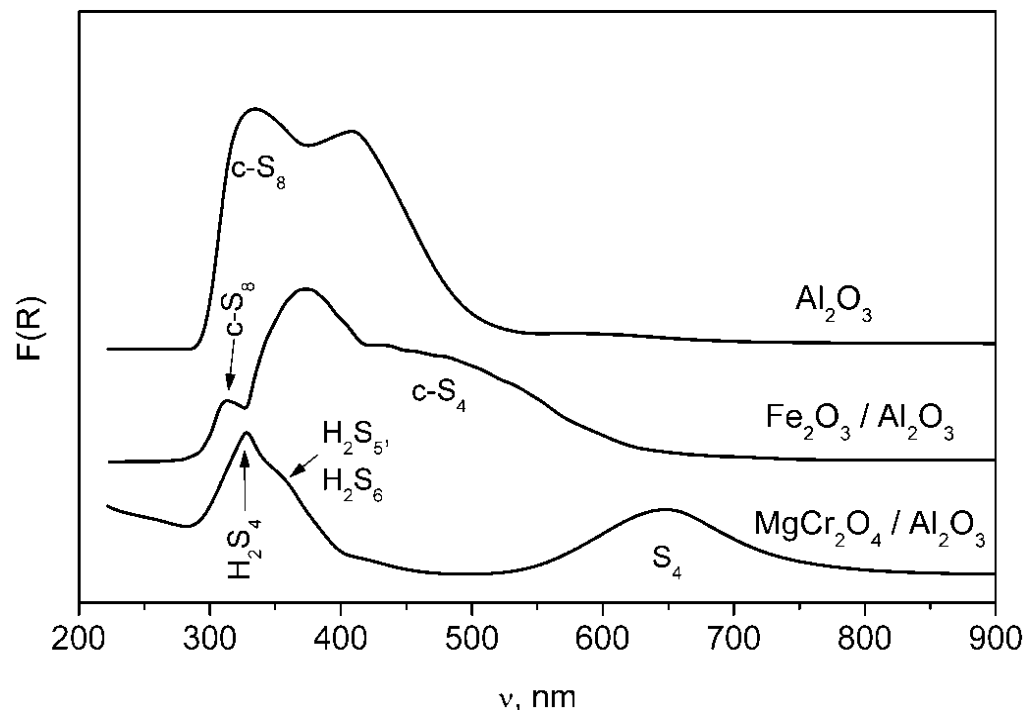
Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. et al. Chem. Sus. Dev., 1999, 7, 4, 375-396

Кислотные свойства катализаторов по данным ИКС (адсорбция CO)



Адсорбция H_2S и образование промежуточных соединений происходит с участием **Льюисовских кислотных центров**

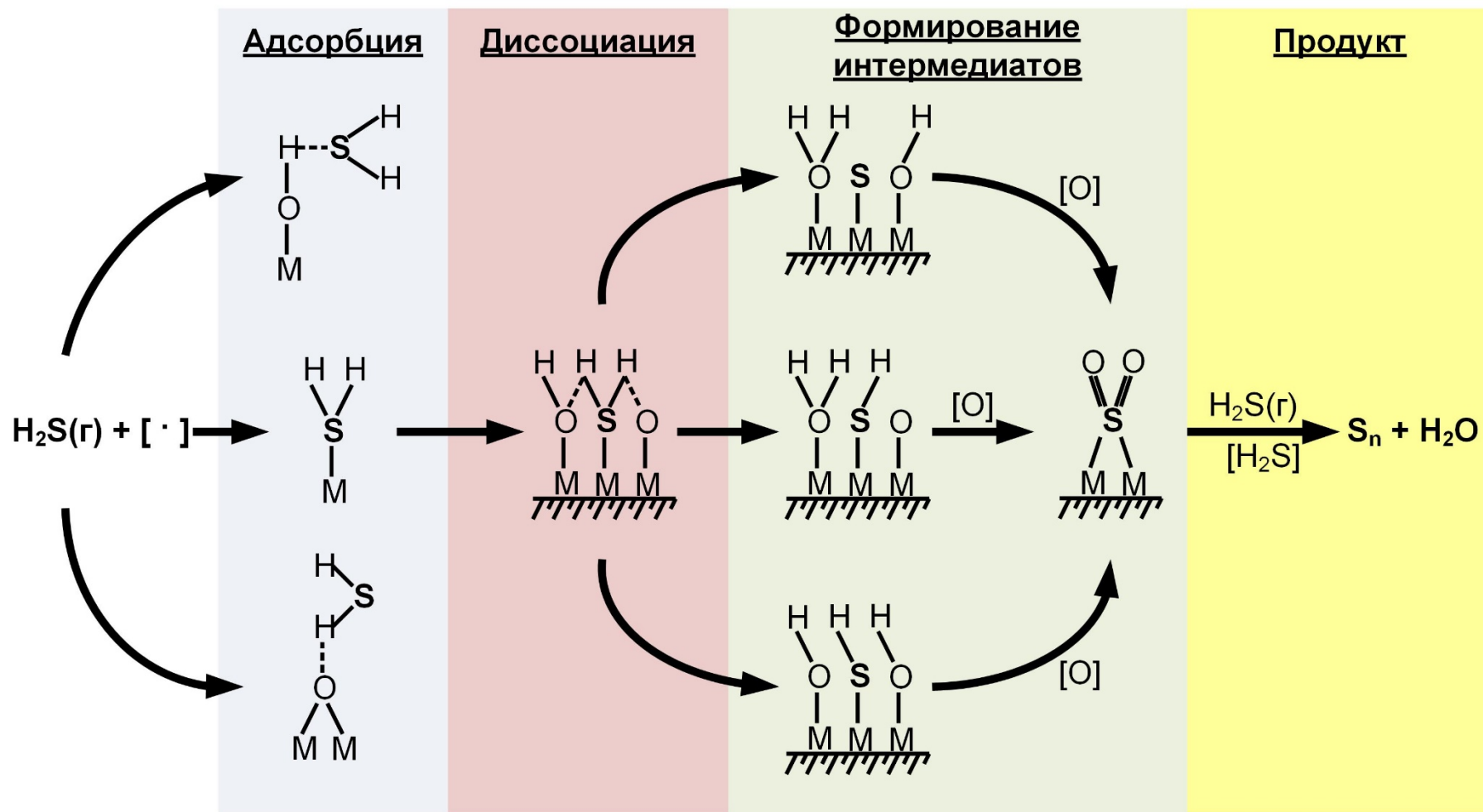
ЭСДО спектры элементной серы, образующейся на поверхности катализаторов при взаимодействии с H_2S



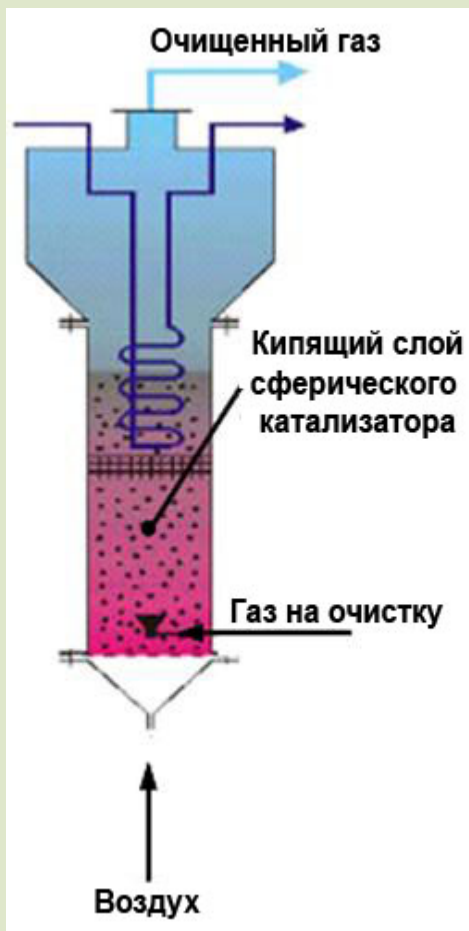
На поверхности железоксидного катализатора образуется элементная сера преимущественно в циклических формах, тогда как на магнийхромовом катализаторе – в линейных. Образование того или другого типа элементной серы зависит от природы катализатора и от строения его активного центра.

Ismagilov Z.R. et al. *2nd World Congr. on Environmental Catalysis, Florida, USA. Extended Abstracts, (1998) pp. 92-93*

Механизм окисления H_2S на оксидных катализаторах



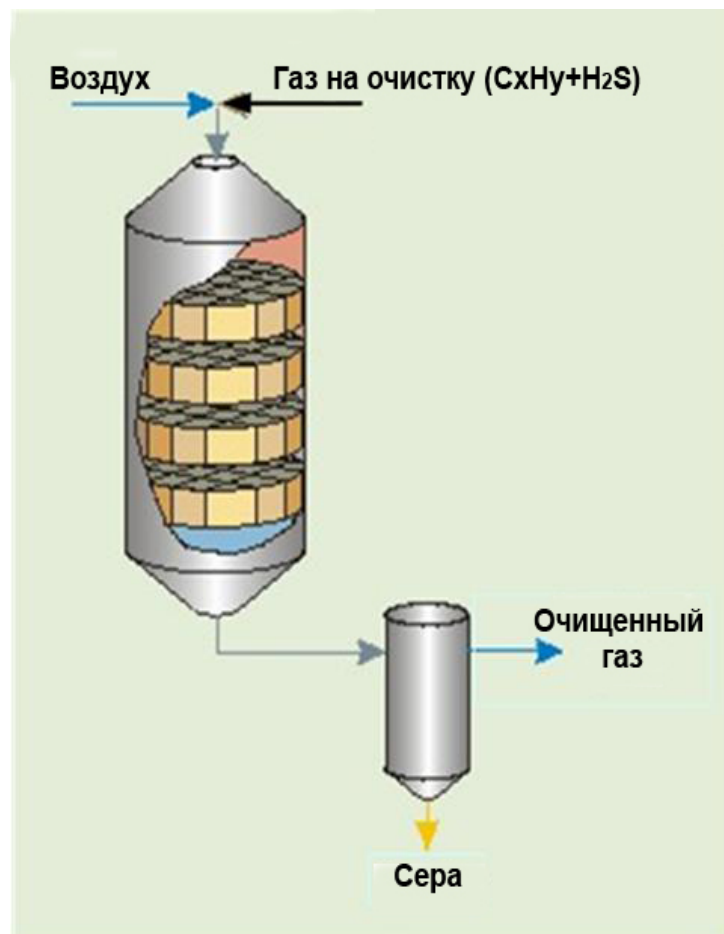
Инженерная концепция технологии



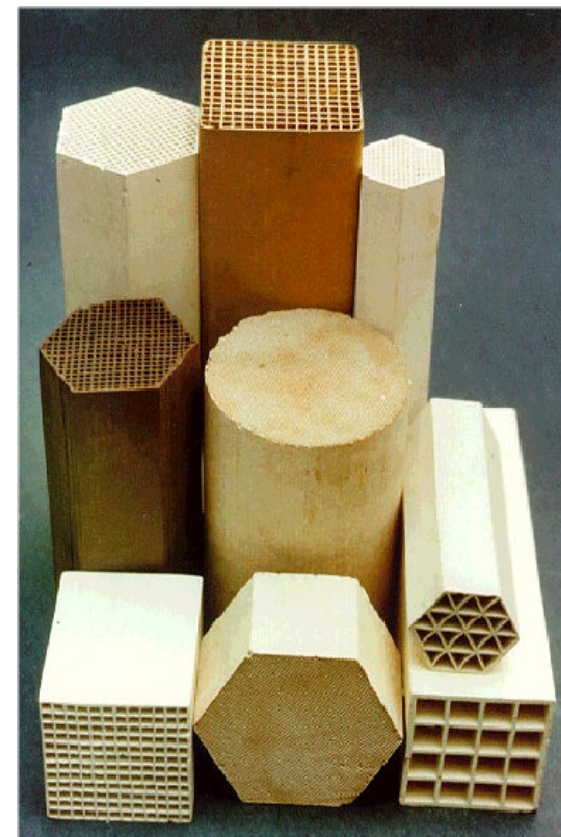
Переработка высоконцентрированных газов ($C_{H_2S} = 10-95\%$)

Ismagilov Z.R., Zamaraev K.I., Parmon V.N., Khairulin S.R. et al. *US Patent No 4.886.649*

Инженерная концепция технологии



Гранулированный катализатор



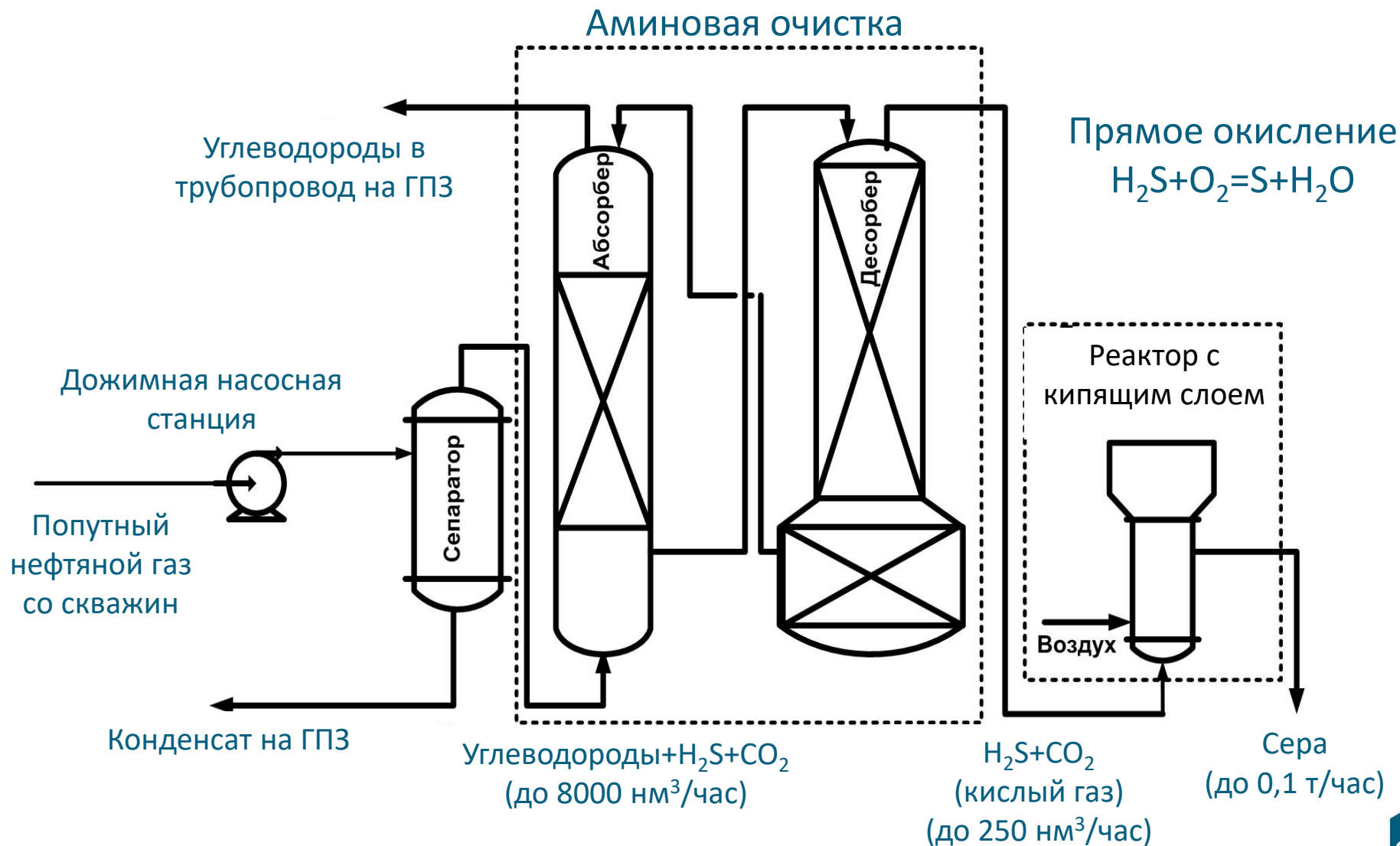
Блочный катализатор сотовой структуры

Очистка низкоконцентрированных газов
($C_{H_2S} = 0,1-10\%$) Исмагилов З.Р. и др.. Патент РФ № 2144495

Бавлинский газовый цех ПАО «Татнефть»

Очистка попутного нефтяного газа.

Аминовая очистка+прямое окисление



2013 год

Пуск промышленной установки очистки попутного нефтяного газа Бавлинский газовый цех. ПАО «Татнефть»

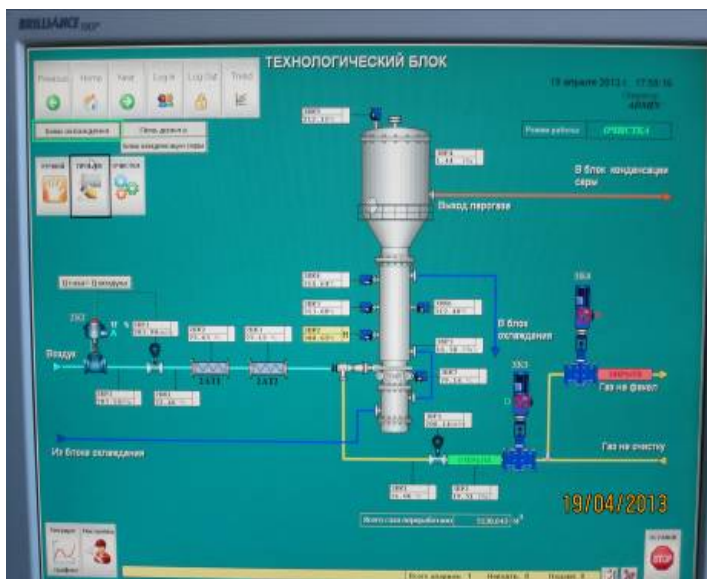


Мощность по кислому газу до 250 нм^3 /час.

Содержание сероводорода – 30-65 об.%

Запущена в эксплуатацию в 2013 году

Промышленная установка прямого окисления сероводорода



Полученная сера

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «ГЕОЛАБ»

ПРОТОКОЛ №1 ОТ 12.11.2018г. ИСПЫТАНИЙ СЕРЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ

Нормативная документация

ГОСТ 127.1-93. Сера. Технические условия.

ГОСТ 127.2-93. Сера. Методы испытаний.

Объекты исследований.

- образец серы технической (без шифра)

Средства измерений.

- весы электронные НТР-220СЕ (Shinko Denshi, Япония);

- масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP Qc (ThermoFisher

Scientific, Германия).

Испытательное и вспомогательное оборудование.

- сушильный шкаф SNOL 58/350 (AB "UMEGA", Литва);

- муфельная печь SNOL 8,5/1100 (AB "UMEGA", Литва);

- печь микроволнового разложения Mars 6 (CEM Corporation, США).

Результаты испытаний:

Наименование показателя	Норма					Результат измерения
	Сорт 9998	Сорт 9995	Сорт 9990	Сорт 9950	Сорт 9920	
Массовая доля серы, % не менее	99,98	99,95	99,9	99,5	99,2	99,99
Массовая доля золы, % не менее	0,02	0,03	0,05	0,2	0,4	менее 0,001
Массовая доля орг.веществ, %, не более	0,01	0,03	0,06	0,25	0,05	0,01 ± 0,001
Массовая доля кислот, %, не более	0,0015	0,003	0,004	0,01	0,02	0,00012 ± 0,00003
Массовая доля мышьяка, %, не более	0,0000	0,0000	0,000	0,000	0,03	менее 0,0001
Массовая доля селена, %, не более	0,000	0,000	0,000	0,000	0,04	менее 0,001
Массовая доля воды, %, не более	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,025 ± 0,001
Механические загрязнения	не допускается					отсутствуют

Заключение.

В соответствии с результатами испытаний, исследуемый образец серы технической соответствует сорту 9998.

Главный инженер проекта
НИЦ «ГеоЛаб» ИГиНГТ КФУ



А.Е. Чемоданов

Полученная сера превосходит
нормативы, определенные
ГОСТ127.1-93

Компактность установки прямого окисления сероводорода.



ИТОГИ РАБОТЫ УСТАНОВКИ В БАВЛИНСКОМ ГАЗОВОМ ЦЕХЕ

май 2011 по настоящее время

- Произведено 1 200 млн. м³ очищенного газа для поставки потребителям
- 9000 тонн сероводорода переработано в элементарную серу
- Предотвращен выброс в атмосферу 20000 тонн диоксида серы и серной кислоты
- Одностадийная технология и компьютерное управление обеспечивают устойчивую работу при переменных параметрах кислого газового сырья (например, содержание сероводорода)

2015 год

Промышленная установка очистки ПНГ прямым каталитическим окислением. Заинский район, Татарстан



Каталитический реактор

В настоящее время создается установка утилизации сероводорода процесса гидрокрекинга для ООО «НОВАТЭК - Усть-Луга». Технология прямого каталитического окисления сероводорода была выбрана по результатам Закрытых Конкурсных торгов, как наиболее оптимальная по сравнению с технологиями конкурентов – WSA – компании Haldor Topsoe, THIOPAQ – компаний UOP LLC, Shell Global Solutions B.V. and Paques B.V.

Текущее состояние дел:

- Разработан базовый проект технологии
- Разработана рабочая конструкторская документация
- Изготовлены аппаратные единицы, смонтированные в блоки
- Блоки установки доставлены на площадку заказчика

***Контракт на создание
установки подписан 08.2018***



Реакторный блок

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН



Блок каплеуловителя

<http://catalysis.ru>



Блок охлаждения



Блок сепаратора

Заключение

1. Разработана простая одностадийная технология очистки попутных газов от сероводорода
2. Создана и эксплуатируется установка очистки попутного нефтяного газа.
Бавлинский газовый цех Управления Татнефтегазпереработка ПАО «Татнефть»
3. Разработаны и находятся в стадии пуско-наладки:
 - 3.1 Установка очистки газов отдувки высокосернистой нефти.
УПВСН «Кутема» Черемшанский район. Республика Татарстан
 - 3.2 Установка прямого окисления сероводорода в составе попутных нефтяных газов. *ДНС 3010. Заинский район. Республика Татарстан*
 - 3.3 Установка прямого окисления для замены процесса Клауса. *МТУ-0,5 (мини-НПЗ). Республика Казахстан*
 - 3.4 Прямое окисление сероводорода в составе попутных нефтяных газов.
Установка подготовки нефти при ДНС 3010. Заинский район. Республика Татарстан
4. Технология в комбинации с аминовой очисткой обеспечивает:
 - Производство топливного газа и серы в соответствии с требованиями ГОСТ (газ топливный ГОСТ 5542-87, сера техническая – ГОСТ 127.1-93).
 - Расширение диапазона эксплуатации по сравнению с процессом Клауса
 - Уменьшение капитальных и операционных затрат по сравнению с процессом Клауса
 - Существенное улучшение экологических показателей .

Период окупаемости установок – 1 -2 года.

Предложения по работе с предприятиями Республике Беларусь

Создание промышленных установок утилизации
сероводорода

*Потенциальные потребители в Республике
Беларусь*

Предприятия нефтепереработки и нефтехимии:

ОАО «Мозырский НПЗ»

ОАО «Нафтан»

*Установки поставляются со всей разрешительной
документацией предусмотренной ТР ТС*