

ПЕРОКСИДНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАЧАГАНАК

© 2022 г. Д. Мукталы^{1,*}, Ж. К. Мылтыкбаева¹, А. В. Акопян², М. Б. Смайыл¹

¹ *Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, 050038 Казахстан*

² *Моск овоксий государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия*

*E-mail: dinara.muktaly@mail.ru

Поступила в редакцию 25 февраля 2022 г.

После доработки 11 июля 2022 г.

Принята к публикации 16 августа 2022 г.

В работе проведено окислительное обессеривание газового конденсата месторождения Карачаганак Казахстана. Исследовано влияние условий процесса окисления на остаточное содержание серы в газовом конденсате. Установлено, что окисление при температуре 60°C в присутствии пероксида водорода и катализатора молибдата натрия позволяет снизить содержание общей серы в газовом конденсате на 91%. Показано, что процесс окислительного обессеривания не оказывает существенного влияния на физико-химические характеристики газового конденсата.

Ключевые слова: газовый конденсат, пероксид водорода, сырье, окислительное обессеривание

DOI: 10.31857/S0028242122060119, **EDN:** NQTUUC

Тенденция к росту потребления различных видов топлив как в Казахстане, так и других странах и жесткие экологические требования к качеству выпускаемых топлив, особенно к содержанию серы, делает все более актуальным решение проблемы процесса обессеривания моторных топлив. К ресурсам для производства моторных топлив могут быть отнесены газовые конденсаты. Газовый конденсат – ценное нефтехимическое сырье. В его составе содержится смесь выкипающих в широких температурных пределах различных углеводородных фракций, схожих по составу с моторными топливами [1] и состоящих гл. обр. из предельных углеводородов. В настоящее время использование газового конденсата в качестве сырья для нефтехимии [2], а также в качестве смесового компонента моторных топлив [3] является наиболее перспективным.

На качество всех видов углеводородного сырья, в том числе газового конденсата, негативно влияет содержание серы, так как серосодержащие соединения являются активными каталитическими

ядами для многих процессов нефтепереработки и коррозионно агрессивны. Количество меркаптанов в сернистых соединениях газового конденсата выше по сравнению с сернистыми соединениями нефтей; при этом до 70% меркаптанов составляют легкие меркаптаны C₁–C₂. Так, в газовом конденсате месторождения Карачаганак сера в виде меркаптанов составляет 0.16 мас. % [4]. Поэтому предварительное снижение содержания серы в газовом конденсате позволит повысить качество целевых продуктов, а также значительно снизит нагрузку на катализаторы последующих процессов его переработки. Важно отметить, что на сегодняшний день отсутствуют технологии, позволяющие снижать содержание серы в сыром газовом конденсате.

В настоящее время для обессеривания углеводородного сырья широко используется процесс гидроочистки, однако данный процесс требует высоких капитальных и эксплуатационных затрат [5, 6]. В связи с этим приоритетной задачей современной нефте- и газопереработки остается повышение качества выпускаемой продукции и

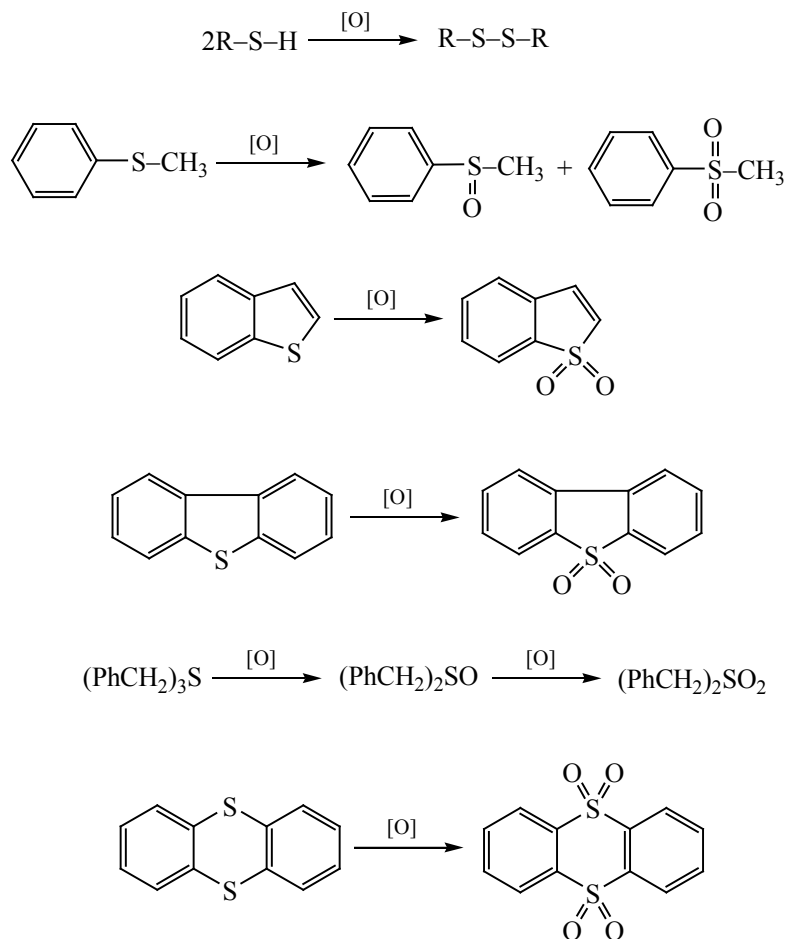


Рис. 1. Образование продуктов окисления сернистых соединений.

совершенствование процессов переработки углеводородного сырья. Таким образом, поиск новых безводородных нетрадиционных методов удаления серы из углеводородного сырья и моторных топлив является актуальным. Одним из таких методов является окислительное обессеривание [7–10], которое проводится в отсутствие водорода при атмосферном давлении и небольшой температуре (до 80 °C), что позволяет существенно снизить стоимость процесса. В этом случае серосодержащие соединения окисляются в легкоотделяемые сульфоны и сульфоксиды, которые могут быть сепарированы из углеводородной среды методами адсорбции или экстракции. Примеры реакций окисления серосодержащих соединений нефти различных классов приведены на рис. 1.

В настоящей работе проводили окислительное обессеривание газового конденсата отечественного

месторождения – Карачаганак пероксидом водорода в присутствии пероксокомплексов переходных металлов – вольфрама, ванадия и молибдена, а также проводили исследование влияния процесса окислительного обессеривания на физико-химические свойства очищаемого сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования в настоящей работе был использован стабильный газовый конденсат, полученный из месторождения Карачаганак Казахстана с содержанием общей серы в исходном газовом конденсате 8320 ppm, а в холостой пробе после адсорбции до процесса окисления – 7540 ppm.

В работе были использованы следующие реактивы : молибдат натрия ($Na_2MoO_4 \cdot H_2O$, ч.д.а.,

Таблица 1. Физико-химические характеристики газового конденсата после холостой адсорбции

Характеристика	Фактические значения
Плотность при 20°C, кг/м ³	841
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	1.85
Удельная теплота сгорания, кДж/кг	45856
Температура фильтруемости, °C	-3.1
Температура застывания, °C	-5.4
Температура начала перегонки, °C	20
Температура 50% перегонки, °C	173
Температура 95% перегонки, °C	369
Сера, ppm	7540
Элементный состав, %:	
C	82.40
H	16.34
N	0.44
S	0.62

от фирмы «Sigma Aldrich»), ванадат аммония (NH₄VO₃, «Sigma Aldrich»), вольфрамат натрия (Na₂WO₄·2H₂O, «Sigma Aldrich»), пероксид водорода (H₂O₂, 37%-ный, от фирмы «Лаборфарма»), силикагель АСКГ, вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Физико-химические характеристики газового конденсата до и после обессеривания были определены в Лаборатории исследования и комплексного анализа горючих ископаемых и продуктов их переработки Казахского Национального Университета имени аль-Фараби.

Фракционный состав газового конденсата был определен в соответствии с ГОСТом 2177-99 на аппарате АРН-ЛАБ-02, предназначенного для определения состава нефтяных фракций.

Определение серы в составе газового конденсата производился по ГОСТу Р 51947-2002 или ASTM D 4294-98 на аппарате Спектроскан S.

Определение теплоты сгорания газового конденсата производили на автоматизированном калориметре модели В08МА «К».

В соответствии со стандартом ISO 9001 определение температуры фильтруемости, застывания газового конденсата проводили на аппарате ИНПН «КРИСТАЛЛ».

Элементный состав газового конденсата был определен на элементном анализаторе «Vario

MICRO Cube», производства фирмы «Elementar Analysensysteme GmbH».

Процесс окисления газового конденсата пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов осуществляли следующим образом: в термостатированный реактор добавляли 20 мл газового конденсата, затем навеску катализатора из мольного соотношения Me (металл) : S = 1 : 100 [11] и добавляли рассчитанное количество раствора пероксида водорода исходя из мольного соотношения H₂O₂ : S = (2 : 1)–(6 : 1). Смесь перемешивали в течение 4 ч при 20–80°C, затем после окончания процесса окисления реакцию смесь промывали дистиллированной водой (20 мл × 2). Органическую фазу отделяли на делительной воронке, далее газовый конденсат пропускали через адсорбент (объемное соотношение адсорбент : конденсат = 1 : 3) для отделения продуктов окисления сераорганических соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты физико-химических исследований газового конденсата очищенный адсорбентом до процесса окисления (холостая адсорбция) приведены в табл. 1.

По своим физико-химическим свойствам (плотность, теплота сгорания, температуры застывания

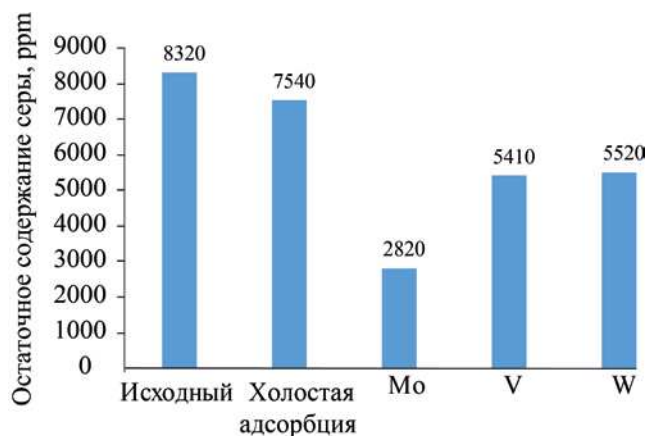


Рис. 2. Сравнение каталитической активности солей металлов при окислении сернистых соединений газового конденсата месторождения Карачаганак. Условия реакции: 4 ч, 40°C, мольное соотношение $H_2O_2 : S = 2 : 1$ и $Me : S = 1 : 100$.

и фильтруемости) газовый конденсат схож с нефтяными дизельными топливами [7].

На первом этапе исследовали каталитическую активность солей различных переходных металлов в окислительном обессеривании газового конденсата. В качестве катализаторов были выбраны соли, способные образовывать пероксокомплексы в присутствии пероксида водорода. Для извлечения продуктов окисления серосодержащих соединений использовали метод адсорбции на силикагеле марки АСКГ. Исходный газовый конденсат также пропускали через силикагель (на рис. 2 обозначено как холостая адсорбция). Данные по остаточному содержанию серы в присутствии различных катализаторов приведены на рис. 2.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что наибольшую активность в реакциях окисления серосодержащих соединений газового конденсата проявляет молибдат натрия, общее количество серы снизилось на 62,6%. Поэтому для дальнейших исследований по обессериванию газового в качестве катализатора использовался молибдат натрия.

На рис. 3 приведена зависимость остаточного содержания серы при варьировании количества пероксида водорода в окислительной смеси.

Согласно полученным результатам основное количество сернистых соединений удается окис-

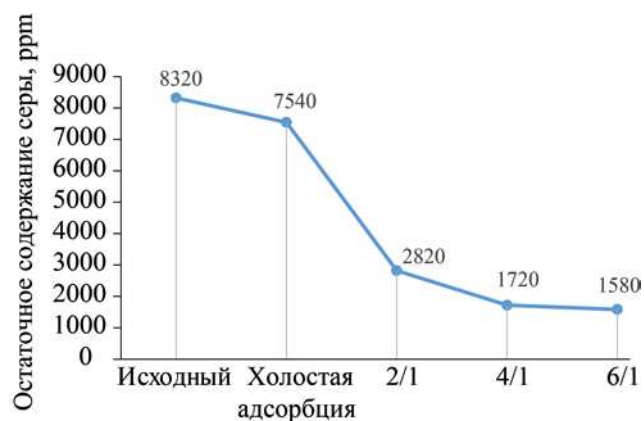


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания серы в газовом конденсате от количества добавленного пероксида водорода. Условия реакции: 4 ч, 40°C, соотношение $Mo : S = 1 : 100$.

лить при двухкратном мольном избытке пероксида водорода. Дальнейшее увеличение количества пероксида водорода до мольного соотношения 4 : 1 позволяет улучшить получаемые результаты, что, по-видимому, может быть связано с присутствием в газовом конденсате меркаптановой серы, для полного окисления которой требуется трехкратный избыток пероксида водорода.

Также было изучено влияние температуры на процесс окислительного обессеривания газового конденсата. Зависимость остаточного содержания серы от температуры реакционной среды приведена на рис. 4.

Как показывают данные приведенные на рис. 4, при увеличении температуры до 60°C содержание серы снижается практически в 11 раз, что обусловлено ростом скорости окисления сернистых соединений. Дальнейшее повышение температуры до 80°C приводит к незначительному росту остаточного содержания серы по сравнению с данными, полученными при 60°C. Данный факт, по-видимому, связан с увеличением скорости разложения пероксида водорода при повышении температуры, а также увеличением скорости побочных реакций окисления углеводородных компонентов. Таким образом, определены оптимальные условия проведения процесса окисления газового конденсата (4 ч, 60°C, $Me = Mo$, соотношение $Mo : S = 1 : 100$ и $H_2O_2 : S = 4 : 1$ (по молям). Физико-химические

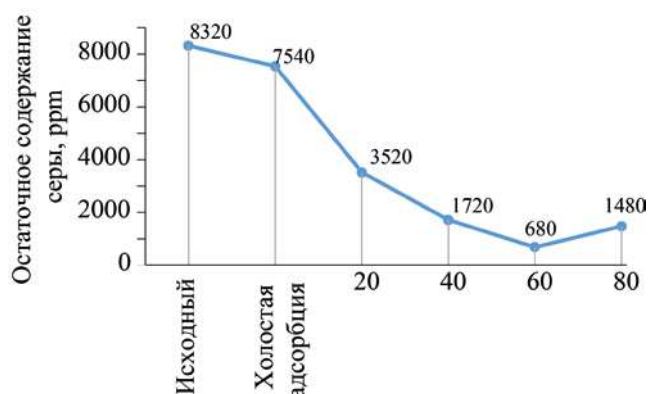


Рис. 4. Влияние температуры на остаточное содержание серы в газовом конденсате. Условия реакции: 4 ч, соотношение $H_2O_2 : S = 4 : 1$ и $Mo : S = 1 : 100$.

характеристики очищенного газового конденсата в присутствии пероксида водорода и молибденосодержащих солей представлены в табл. 2.

Как видно из полученных данных, процесс окислительного обессеривания позволил снизить температуры предельной фильтруемости и застывания с -3.1 до $-8.2^\circ C$ и с -5.4 до $-10.1^\circ C$ соответственно, что может быть следствием извлечения относительно тяжелых углеводородных компонентов газового конденсата. В исследуемых образцах очищенного газового конденсата температуры 50%-ной и 90%-ной перегонки составляют 171 и $365^\circ C$, соответственно.

Плотность газового конденсата после процесса окислительного обессеривания не изменилась. Общее содержание серы снизилось на 91% с 7540 ppm до 680 ppm. Анализ элементного состава показал, что после проведения процесса окисления количество азота снизилось в 2 раза.

ВЫВОДЫ

В работе впервые проводили окислительное обессеривание газового конденсата и сравнительную оценку комплекса свойств исходного и очищенного газового конденсата по целому спектру параметров. Подобраны оптимальные условия ($P_{атм}$, $T = 60^\circ C$, 4 ч, $H_2O_2 : S = 4 : 1$ (мольн.), $Mo : S = 1 : 100$ (мольн.)) для селективного окисления соединений серы газового конденсата месторождения Карачаганак. Из исследуемых соединений переходных металлов (Mo, V, W) наиболее высокую каталитическую активность показывают пероксокомплексы на основе молибдена. При окислительном обессеривании газового конденсата общее содержание серы снижается на 91%, что позволяет переводить газовый конденсат в класс с меньшим содержанием серы. Важно отметить, что уже при комнатной температуре удастся снизить содержание серы более чем в два раза, что также является новым результатом. Показано, что процесс очистки практически не влияет на физические свойства газового конденсата, а также его фракци-

Таблица 2. Физико-химические характеристики газового конденсата после окислительного обессеривания (в сравнении с исходным конденсатом)

Показатели	Газовый конденсат после холостой адсорбции	$P_{атм}$, $T = 60^\circ C$, 4 ч, $H_2O_2 : S = 4 : 1$ (мольн.), $Mo : S = 1 : 100$ (мольн.)
Плотность при $20^\circ C$, $кг/м^3$	841	840
Температура фильтруемости, $^\circ C$	-3.1	-8.2
Температура застывания, $^\circ C$	-5.4	-10.1
Температура начала перегонки, $^\circ C$	20	27.8
Температура 50% перегонки, $^\circ C$	173	171
Температура 95% перегонки, $^\circ C$	369	365
Сера, ppm	7540	680
Элементный состав, %:		
C	82.40	83.10
H	16.34	16.5
N	0.44	0.21
S	0.62	0.07

онный состав. Впервые показано, что в процессе окислительного обессеривания реального углеводородного сырья содержание азота снижается в два раза, что является очень важным аспектом.

Снижение остаточного содержания серы в сочетании с сохранением основных физико-химических характеристик газового конденсата открывает возможности для дальнейших исследований окислительного обессеривания с целью возможного практического применения данного метода для получения более ценного сырья.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках проекта AP09058524 «Исследование и разработка процесса получения высококачественных моторных топлив из стабильного газоконденсатного углеводородного сырья Казахстана» 2021–2023 гг.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мукталы Динара, PhD, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1139-5488>;

Мылтыкбаева Жаннур Каденовна, к.х.н, доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4336-3920>

Акопян Аргам Виликович, к.х.н, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6386-0006>

Смайыл Мади, PhD-докторант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8170-1367>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ерохов В.И., Ревонченков А.М.* Применение газового конденсата в качестве моторного топлива // Транспорт на альтернативном топливе. 2010. № 5(17). С. 56–58.
2. *Парфенова Н.М., Григорьев Е.Б., Косякова Л.С., Шафиев И.М.* Углеводородное сырье Южно-Киринского месторождения: газ, конденсат, нефть // Научно-технический сборник: Вести газовой науки. 2016. № 4. С. 133–144.
3. *Глазунов А.М., Мозырев А.Г., Гуров Ю.П., Запорожан Д.В.* Газовый конденсат как источник получения дизельного топлива // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2018. № 1. С. 106–12.
4. *Мазгаров А.М., Корнетова О.М.* Сернистые соединения углеводородного сырья: учебное пособие. Казань, 2015. 14 с.
5. *Акопян А.В., Поликарпова П.Д., Плотников Д.А., Есева Е.А., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А.* Обессеривание светлых дистиллятов путем окисления и ректификации газового конденсата // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6, С. 781–787, <https://doi.org/10.1134/S0028242119070037> [*Акопян А.В., Поликарпова П.Д., Плотников Д.А., Есева Е.А., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А.* Desulfurization of light distillates by oxidation and rectification of gas condensate // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 6. P. 608–614 <https://doi.org/10.1134/S0965544119060033>].
6. *Zhang, L., Long, X., Li, D., & Gao, X.* Study on high-performance unsupported Ni–Mo–W hydrotreating catalyst // Catalysis Communications. 2011. V. 12. № 11. P. 927–931. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.004>
7. *Parisa Aminirad, Seyed Abolhasan Alavi, Mohammad Reza Jafari Nasr.* Gas condensate desulfurization by oxidation method in the presence of nanoclay and chitosan adsorbent: an experimental study // Intern. Transaction J. of Engineering, Management, & Applied Sciences & Technologies. 2019. № 10. P. 1–13. <https://doi.org/10.14456/ITJEMAST.2019.178>
8. *Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K., Muktaly D., Nysanova B., Anisimov A.V., Akopyan A.V.* Peroxide oxidative desulfurization of a diesel fuel // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. V. 52. № 4. P. 677–680. <https://doi.org/10.1134/S0040579518040139> [*Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Мукталы Д., Нысанова Б.Ж., Анисимов А.В., Акопян А.В.* Пероксидное окислительное обессеривание дизельного топлива // Химическая технология. 2017. Т. 18. № 4. С. 162–166].
9. *Акопян А.В., Есева Е.А., Арзыаева Н.В., Таланова М.Үн., Поликарпова П.Д.* Oxidative desulfurization of straight-run naphtha fraction using heterogeneous catalysts with two types of active sites // Petrol. Chemistry. 2022. V. 62. № 1. P. 94–100 <https://doi.org/10.1134/S0965544122010169>
10. *Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonnier C.* Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review // Catalysts. 2018. V. 8. № 9. P. 344–369. <https://doi.org/10.3390/catal8090344>
11. *Мукталы Д.* Исследование процесса обессеривания дизельных фракций нефти и «угольной нефти». Дисс. на соискание PhD. Алматы, 2018. 59 с.