

МЕЖДУНАРОДНЫЙ
АКАДЕМИК
научный журнал



 **АКАДЕМИК**

МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ



Г.КАРАГАНДА
www.academic-journal.kz





“Международный научный журнал АКАДЕМИК”

№ 1 (109), часть 1, 2021 г.

Апрель, 2021 г.

Караганда

2021 г.

**МҰНАЙ ЖӘНЕ МҰНАЙ ФРАКЦИЯЛАРЫН
КҮКІРТСІЗДЕНДІРУ МЕН МЕРКАПТАНСЫЗДАНДЫРУДЫҢ
ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІН ЗЕРТТЕУ
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАЦИОННЫХ МЕТОДОВ
ОБЕССЕРИВАНИЯ И ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ НЕФТИ И
НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ
INVESTIGATION OF EXTRACTION METHODS OF
DESULFURIZATION AND DEMERCAPTANIZATION OF OIL
AND OIL FRACTIONS**

Н.А. УБАЙДУЛЛАЕВА,

*Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, х.э.к., аға оқытушы,
nurbala-76@mail.ru*

Д.Т. ӘМІРЖАНОВ,

*Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, магистрант,
amirzhanov92@mail.ru*

Н.Б. БЕРЕНИЯЗ

*Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, магистрант,
bereniya@bk.ru*

Аңдатпа. Бұл мақалада мұнай және мұнай фракцияларын күкіртсіздендіру мен меркаптансыздандырудың экстракциялық әдістері қарастырылған.

Мұнайдың күкірт қосылыстарын бөліп алу мен шоғырландырудың жаңа әдістерін жасау олардың құрамын, құрылымы мен қасиеттерін зерттеудің бір бөлігі болып табылады. Сондықтан органикалық күкірт қосылыстарын мұнайлардан және оның кез-келген фракцияларынан анықтау мен бөлудің тиімді кешенді схемасын құру маңызды мәселе болып табылады.

Күкірторганикалық қосылыстарды бөліп алудың ең сенімді және қол жетімді әдістері – әртүрлі тотықтырғыштармен тотығу, кремний гелі мен алюминий оксидінде адсорбция, күкірт қышқылды және сілтілік экстракция. Технологиялық іске асырудың қарапайымдылығымен, өнеркәсіпте жақсы дамыған экстракциялық принципке негізделген әдістер анағұрлым перспективалы.

Түйінді сөздер: күкіртсіздендіру, меркаптансыздандыру, мұнай фракциялары, экстракция, адсорбция, адсорбция.

Аннотация. В данной статье рассмотрены экстрационные методы обессеривания и демеркаптанизация нефти и нефтяных фракций.

Разработка новых методов выделения и концентрирования сернистых соединений нефти представляет собой часть исследования их состава, строения и свойств. Поэтому важной проблемой является создание эффективной комплексной схемы определения и выделения сераорганических соединений из нефтей и любых ее фракций.

Наиболее надежные и доступные способы выделения сераорганических соединений – окисление различными окислителями, адсорбция на силикагеле и оксиде алюминия, серноокислотная и щелочная экстракции. Более перспективны способы, основанные на экстракционном принципе, которые привлекают простотой технологического воплощения и хорошо отработаны в промышленности.

Ключевые слова: обессеривание, меркаптанизация, нефтяные фракции, экстракция, адсорбция, адсорбция.

Annotation. This article discusses the extraction methods of desulfurization and demercaptanization of oil and oil fractions.

The development of new methods for the isolation and concentration of petroleum sulfur compounds is an integral part of the study of their composition, structure and properties. Therefore, an important problem is the creation of an effective integrated scheme for the determination and isolation of organosulfur compounds from oil and any of its fractions.

The most reliable and available methods for the isolation of organosulphuric compounds are oxidation with various oxidizing agents, adsorption on silica gel and aluminum oxide, sulfuric acid and alkaline extraction. More promising are methods based on the extraction principle, which attract the simplicity of technological implementation and are well developed in industry.

Key words: desulfurization, mercaptanization, oil fractions, extraction, adsorption, adsorption.

Табиғи газдар мен әртүрлі кен орындарындағы мұнай құрамында нөлден ондаған пайызға дейін кең көлемде өзгеретін мөлшерде күкірт қосылыстары болуы мүмкін. Күкірттің массалық үлесі 10% - дан асатын мұнай кен орындары белгілі. Қазіргі уақытта игеріліп жатқан әлемдегі мыңдаған мұнай кен орындарының ішінде химиялық сипаттамалары сәйкес бірдей мөлшерде күкірт қосылыстары бар мұнай жоқ [1].

Күкірт қосылыстарының құрамы мұнай мен мұнай дистилляттарындағы көмірсутек құрамынан кем емес. Мұнай құрамында меркаптандар, сульфидтер, дисульфидтер және тиофендер табылды. Осы қосылыстардың әрқайсысы ондаған түрлі жеке заттар түрінде болуы мүмкін. Газдарда күкірт негізінен күкіртсутегі мен төмен молекулалы меркаптандардың (метил -, этил -

меркаптандар) құрамында болады, ал мұнайда ол әртүрлі кластарға жататын минералдарда да, органикалық қосылыстарда да кездеседі.

Күкірторганикалық қосылыстарды бөліп алудың ең сенімді және қол жетімді әдістері – әртүрлі тотықтырғыштармен тотығу, кремний гелі мен алюминий оксидінде адсорбция, күкірт қышқылды және сілтілік экстракция. Технологиялық іске асырудың қарапайымдылығымен, өнеркәсіпте жақсы дамыған экстракциялық принципке негізделген әдістер анағұрлым перспективалы.

Сондықтан экстракциялық әдістерді қарастыратын болсақ, экстрагенттердің қасиеттеріне сәйкес бұл әдістерді үш топқа бөлуге болады: қышқылдық, сілтілі экстракция және органикалық еріткіштермен экстракция[2].

Күкіртқышқылды экстракция-сульфидтердің салыстырмалы түрде әлсіз негізділігі және олардың конденсацияланған полициклоароматикалық қосылыстармен бірігу қабілеті салдарынан тек күкіртті ароматты концентраттардың алынуына әкелетініне қарамастан, мұнайдың төменгі және орта фракцияларынан сульфидтерді бөліп шығарудың ең көп таралған тәсілдерінің бірі. Сульфидтердің концентрациялану дәрежесін және оларды бір уақытта ішінара фракциялау арқылы алу тереңдігін арттыру үшін мұнай дистилляттарын H_2SO_4 концентрациясы біртіндеп артыра отырып, күкірт қышқылдының сулы ерітінділерімен өңдеу ұсынылды[3].

Сілтілі экстракция әдісі. Сілтілік ерітінділер негізінен меркаптандар мен күкіртсутегі сияқты аз қышқылды күкірт қосылыстарын алу үшін қолданылады. Бұл заттар сілтімен әрекеттесіп, суда еритін және онымен оңай шығарылатын тұздар түзеді. Сілтілік тазарту кезінде гидролиз болуына байланысты меркаптандарды толығымен жоюға қол жеткізу мүмкін емес. Меркаптандардың молекулалық массасы неғұрлым көп болса, мұнай өнімдерінен алу соғұрлым қиын болады. Мұнай фракцияларынан сілтілік тазарту кезінде 97,1% этилмеркаптанды және тек 33% изоамилмеркаптанды алуға болады. Меркаптандарды жақсы бөліп алу үшін сілтілік ерітіндіге метанол, этанол, пропион қышқылы, ароматты спирттер және т. б. қосылады. Тотығу катализаторлары ретінде мыс хлориді немесе кобальт, темір, ванадий және т. б. фталоцианин сульфидтері қолданылады. Бұл процестің гомогенді де, гетерогенді де дәстүрлі өнеркәсіптік нұсқалары көп мөлшерде су-сілтілі реагентті қажет етеді, бұл қосымша экологиялық проблемалар туғызады. Осыған байланысты сілтілі агентті азайтуға немесе қолданбауға мүмкіндік беретін бифункционалды катализаторлар үлкен қызығушылық тудырады. Осы типтегі катализаторлар-бұл RSH молекуласының иондалуын қамтамасыз ететін тасымалдаушы бетінде ортасы бар (көмір, шайырлар, металл оксидтері)

фталоцианинді металдар кешені (Co, Fe, Mn, V және т.б.) бар жүйелер. Мұндай катализаторлар жоғары белсенділікпен сипатталады, бірақ жұмыс кезінде олар тез өшеді. Бұл жұмыста кобальт фталоцианиннің сулы сілтілік ерітіндіден минералды оксид тасымалдағышына адсорбциялау арқылы, содан кейін артық сілтіні тазартылған сумен жуып, ауада кептіру арқылы дайындалған бифункционалды катализаторлар қолданылды. Процесс катализатор-меркаптан-оттегі аралық үштік кешенінің түзілуі арқылы жүреді. Зерттеулер барысында бірқатар тәжірибелер жүргізілді және реакцияның жанама өнімі - сульфоқышқыл катализатордың улануына негізгі үлес қосатыны дәл анықталды. Сондықтан катализатордың улану әсерін жүйеге сульфоқышқылды бейтараптандыратын қосылыстар, мысалы аммиак енгізу арқылы азайтуға болады[4].

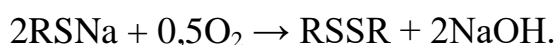
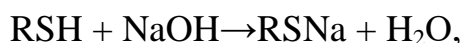
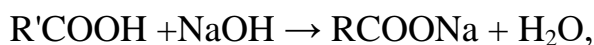
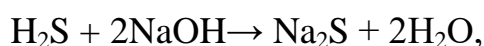
Меркаптандарды көмірсутекті шикізаттан сулы - спиртті-сілтілі экстракциямен бөліп алу, содан кейін алынған меркаптиттерді қайта экстракциялау әдісі ұсынылды. Алынатын меркаптандардың сапасын арттыру үшін көмірсутек ортасын гидразиннің 0,5-5% сулы ерітіндісімен алдын ала өңдейді және экстракция мынадай көлемдік арақатынаста жүргізіледі: экстрагент (2-4): 1 моль ара қатынасы кезінде фтал қышқылының диалкил эфирінің қатысуымен: эфир (1-150):1. Экстрагенттерден алынған меркаптандар су буымен айдау арқылы шығарылады. Әдісті қолданған кезде меркаптандардың шығуы 80%-дан 95% - ға дейін артады, шығындар 13,2%-дан 3%-ке дейін азаяды[2].

Сұйық мұнай өнімдерінен (мотор отындары, сұйытылған мұнай газы, алкил эфирлері) күкірт қосылыстарын бөліп алу үшін сілтілі экстракция әдісі жасалды. Бастапқы шикізат полисульфид түзуге жеткілікті мөлшерде құрамында сілті (NaOH), органикалық меркаптан (пропилмеркаптан) және сульфид (Na_2S) бар су ерітіндісімен байланысады. Тура айдалған керосинді демеркаптанизациялау процесі жасалды. Бұл жағдайда шикізат күкіртсутегі мен нафтен қышқылдарын алып тастап, сілтінің 1% ерітіндісімен сіңіріледі, содан кейін жуу кезінде өнімге енуі мүмкін натрий нафтенатының бөлшектері сүзіледі. Керосинге реакторға кірер алдында ауа АГ-3 маркалы белсендірілген көмірдегі металл полифталоцианині болып табылатын катализатордың қозғалмайтын қабаты арқылы енгізіледі. Процесс 20°C және меркаптандардың тотығуына қажетті O_2 минималды концентрациясында жүзеге асырылады[4].

Меркаптанды күкіртті агрессивті емес күкіртті қосылыстарға ауыстыра отырып, дизель отындарының фракцияларын каталитикалық күкіртсіздендіру процесі әзірленді. Мыс ұнтағы катализатор ретінде қолданылады, ал пропилен оксиді өндірісінің қалдықтары болып табылатын көмірсутектердің оттегі бар бөлігі катализатор ретінде әрекет етеді. Тазарту дәрежесі 99,5%.

Бүкілресейлік көмірсутегі шикізаты ғылыми-зерттеу институты (БКШҒЗИ Қазан қ.) жеңіл фракциялар мен газ конденсатын демеркаптанациялаудың жаңа технологиясын жасады. Әдістің мәні - меркаптандарды натрий гидроксиді қарсы ағыс ерітіндісімен экстракциялауға және одан әрі қарай оларды катализатор қатысында дисульфидтерге дейін ауамен сұйық-фазалық тотығуына байланысты. Катализатор ретінде кобальт фталоцианиннің күрделі қосылысы қолданылды. Бұл технологияны қолдану шикі мұнайдың меркаптан құрамын 20 ppm-нан төмен деңгейге дейін төмендетіп, меркаптанның иісі іс жүзінде жойылады.

Реакция химизмі[2]:



Жалпы түрде:



Органикалық еріткіштермен экстракция (сольвентті экстракция)- көмірсутекті жүйелерден күкіртті органикалық қосылыстарды зертханалық және тәжірибелік-өнеркәсіптік бөлудің маңызды тәсілдерінің бірі. Фенол мен фурфурол үлкен қызығушылық тудырады, олар төмен қайнаған дистилляттарды толығымен күкіртсіздендіреді. Алайда, бұл жағдайда күкірторганикалық қосылыстарымен алынатын құнды ароматты көмірсутектердің үлкен шығындары байқалады. Сонымен қатар, олар күкірторганикалық қосылыстарының белгілі бір класын селективті түрде ерітеді. Мысалы, фенол диалкилсульфидтер мен тиофендерден гөрі тиофандарды жақсы экстракциялайды. Ацетилацетонның ерігіштігі өте жоғары, бірақ селективті емес, сондықтан оны экстрагент ретінде қолдану температураны төмендетуді немесе су қосуды қажет етеді. Оны күкірторганикалық қосылыстарды төмен және жоғары молекулалықтарға бөлу үшін қолдануға болады. Анилинде, сірке ангидридінде тиоциклоалкандар мен арил радикалдары бар сульфидтердің ең жоғары ерігіштігі байқалады. Сонымен қатар, күкірт ангидридін ароматты көмірсутектерді жақсы ерітеді және көптеген мұнай өңдеу зауыттарының жартылай өнімі болып табылады. Сульфоксидтердің ең жақсы экстрагенттері-ацетонитрилдің сумен және этиленгликольмен қоспалары[5].

Органикалық еріткіштерді пайдалану кезінде мұнай өнімдерінің көмірсутектік бөлігінде үлкен шығындар болатынын ескеру қажет, сондықтан күкірторганикалық қосылыстарының толық шығарылуын қамтамасыз ету үшін реагенттермен бірнеше рет өңдеу қажет. Қойылған міндеттерге байланысты әр түрлі кезеңдерде ректификация, молекулалық дистилляция немесе комплексті түзу қолданылады.

Қорыта келе, басқа әдістерге қарағанда экономикалық жағынан тиімді, технологиялық жағынан қарапайымдылығымен өндірісте кең қолданыс тапқан, экологиялық талаптарға жауап беретін әдіс - сілтілердің сулы ерітінділерін қолдану, сілтілік экстракция.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Рябов В.Д. Химия нефти и газа: уч.пособие. – М.: Форум, 2009, 336с.
2. Бекиров Т.М. Первичная переработка природных газов. – М.: Химия, 1987, 256с.
3. Черножуков Н.И. [Теория очистки нефтепродуктов](#), 1932, 116с.
4. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. – М.: Химия, 2001, 568с.
5. Камьянов В.Ф. [Гетероатомные компоненты нефтей](#), 1983, 547с.

“Международный научный журнал АКАДЕМИК”

**№ 1 (109), часть 1, 2021 г.
Апрель, 2021 г.**

**В авторской редакции
мнение авторов может не совпадать с позицией редакции**

Международный научный журнал "Академик". Юридический адрес:
M02E6B9, Республика Казахстан, г.Караганда, ул.Университетская 21
E-mail: info@academic-journal.kz