

УДК 6.66.02

Плюсы и минусы технологий очистки нефти от сероводорода и меркаптанов

© А.Н. Никитина, Т.А. Подгорбунская

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. В последние годы увеличилась добыча объемов высокосернистых нефтей, вместе с тем ужесточились экологические нормы к качеству добываемой продукции скважин. В России на сегодняшний день является необходимым условие выполнения ГОСТ 31378-2009, согласно которому содержание сероводорода не должно превышать 20 и 100 ppm для видов 1 и 2 соответственно. В статье рассмотрены существующие технологии физической, физико-химической и химической очистки нефти от сероводорода и меркаптанов. К физическим методам очистки относят технологии, основанные на извлечении нежелательных компонентов за счёт ректификации. При химическом методе очистки в качестве реагентов, вступающих во взаимодействие с сероводородом и меркаптанами, используют щелочные растворы и водный раствор 1-гидрокси-2-[1,3-оксазетидин-3-ил]этана (ГОАЭ). Из рассмотренных технологий, на наш взгляд, наиболее перспективным является метод, основанный на совмещении химической и физической очистки. В данной технологии извлечение сероводорода и меркаптанов из нефти осуществляется за счёт двукратной ректификации с последующим взаимодействием сконденсированного вторичного концентрата с раствором ГОАЭ в аппарате колонного типа.

Ключевые слова: нефть, сероводород, меркаптаны, подготовка, очистка

Pros and Cons of Technologies for Cleaning Oil from Hydrogen Sulfide and Mercaptans

© Alyona N. Nikitina, Tatiana A. Podgorbunskaya

Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russian Federation

Abstract. In recent years, the high-sulphur oil production has increased, at the same time the environmental standards to the quality of well sour production have been tightened. In Russia, today it is a prerequisite for the implementation of GOST 31378-2009, according to which the hydrogen sulfide content should not exceed 20 and 100 ppm for species 1 and 2 respectively. The article discusses the existing technology of physical, physico-chemical and chemical purification of oil from hydrogen sulfide and mercaptans. Physical cleaning methods include technologies based on the extraction of undesirable components due to rectification. In the chemical purification method, alkaline solutions and an aqueous solution of 1-hydroxy-2-[1,3-oxazetidine-3-yl] ethane (GOADE) are used as reagents that interact with hydrogen sulfide and mercaptans. In our opinion, the most promising method of the technologies considered is the method based on the combination of chemical and physical purification. In this technology, the extraction of hydrogen sulfide and mercaptans from oil is carried out by double-rectification followed by the interaction of condensed secondary concentrate with the GOADE solution in the column-type apparatus.

Keywords: oil, hydrogen sulfide, mercaptans, preparation, purification

Сероводород и низшие меркаптаны являются соединениями серы, которые присутствуют не только в нефти, но и в других видах углеводородного сырья, таких как сжиженный и природный газ.

Эти соединения обладают следующими неблагоприятными свойствами:

- высокая коррозионная активность;
- токсичность;
- неприятный запах.

Меркаптаны являются вредными примесями к товарным продуктам, которые способствуют смолообразованию в крекинг-бензинах. Коррозионная активность приводит к разрушению нефтепро-

водов и нефтепромыслового оборудования.

За последнее время добыча объемов высокосернистых нефтей увеличилась, однако стоит отметить, что ужесточились экологические нормы к качеству добываемой продукции скважин. Так, в России условие выполнения ГОСТ 31378-2009 является обязательным. Согласно данному ГОСТу содержание сероводорода не должно превышать 20 и 100 ppm для видов 1 и 2 соответственно.

Таким образом, удаление сероводорода и низших меркаптанов из нефти необходимо, так как они являются нежелательными примесями.

К физико-химическим относят метод, основанный на гидроциклонировании нефти с последующим взаимодействием в бензосепараторе парогазовой смеси с 70%-м водным раствором 1-гидрокси-2-[1,3-оксазетидин-3-ил]этана общей формулой $C_4H_9O_2N$ (ГОАЭ).

Предварительно нагретую до 60 °С нефть обрабатывают в гидроциклоне (рис. 3). Конструкция данного аппарата

позволяет образовывать разрежение в центре вращения потока при пленочном режиме истечения газожидкостной смеси. В центр вращения потока устремляются кислые газы (сероводород, меркаптаны) и легколетучие углеводороды в виде паров, более тяжелые углеводороды (бутан, частично пентан и др.) за счет изменения коэффициентов фазового равновесия системы «газ (пар) – жидкость» образуют парогазовую смесь.

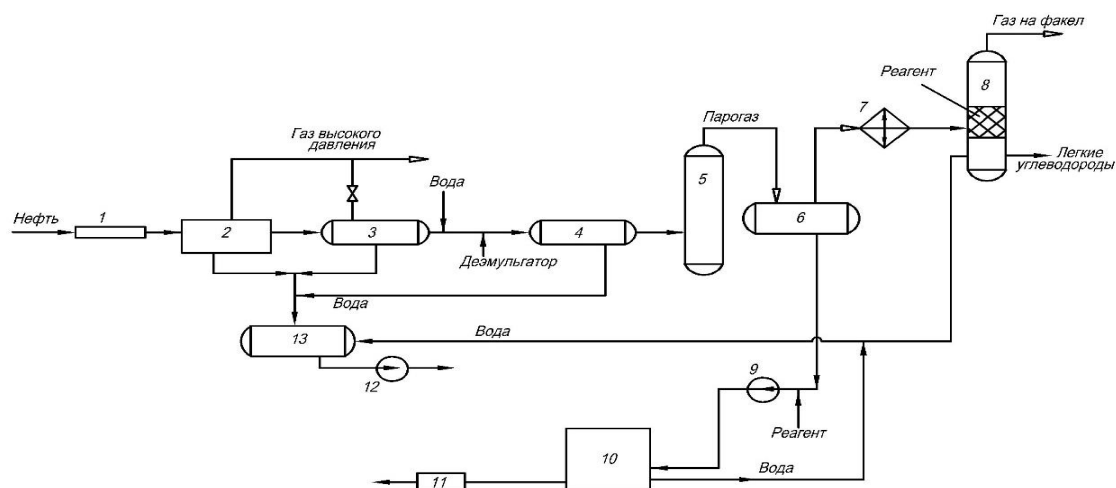


Рис. 3. Схема установки гидроциклонирования:
 1 – успокоительный коллектор, 2 – депульсатор, 3, 4 – сепаратор, 5 – обогреваемый гидроциклон, 6 – накопительная ёмкость (каплеуловитель), 7 – конденсатор-холодильник, 8 – бензосепаратор, 9, 12 – насосы откачки, 10 – резервуар

Для нейтрализации кислых газов (сероводорода и меркаптанов), содержащихся в парогазовой смеси, их направляют в бензосепаратор, предварительно охладив до температуры 15 °С и отделив в газосепараторе от более тяжелых углеводородных газов. Бензосепаратор снабжен массообменной объемной насадкой, которая постоянно смачивается нейтрализатором селективным в отношении сероводорода и меркаптанов. Нейтрализатор представляет собой смесь 70%-го водного раствора ГОАЭ [4].

Недостаток метода гидроциклонирования – необходимость очистки не только дистиллятной фракции, но и химической доочистки остатка – гидроциклонированной нефти.

Еще один физико-химический метод очистки основан на многоступенчатой сепарации и на отдувке нефти углеводородным газом с последующим взаимодействием при перемешивании с азотсодержащим и альдегидсодержащим реагентом и/или окислителем (рис. 4).

Первая стадия процесса – многоступенчатая сепарация и отдувка нефти очищенным от сероводорода газом сепарации нефти или природным газом, данная стадия проводится при повышенной температуре и давлении 0,1–0,6 МПа.

Вторая стадия – ввод в нефть при перемешивании азотсодержащего основного реагента (органический амин и/или аммиак) и альдегидсодержащего продукта (30–40%-й водометанольный формальдегид, параформальдегид и/или фурфурол) и/или окислителя (сжатый воздух или 20–50%-й водный раствор пероксида водорода), взятых в эффективных количествах. Полученную смесь выдерживают при температуре 10–70 °С и давлении 0,1–1,5 МПа в течение не менее 5 минут [5].

К недостаткам данного метода можно отнести существенную потерю низкокипящих бензиновых компонентов нефти с газом, попадание продуктов реакции в товарную нефть при отстаивании из-за малой разности плотностей нефти и реагента, а также из-за большой величины соотношения их расходов.

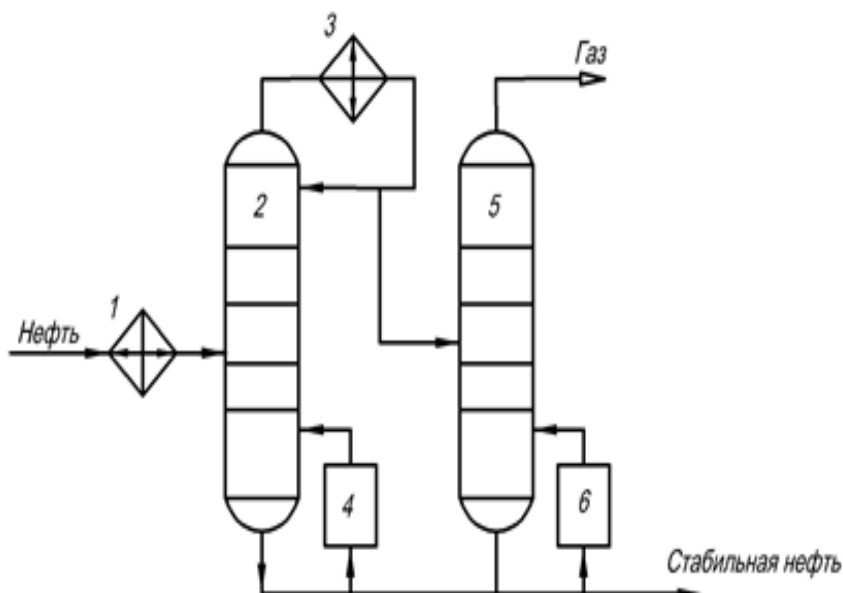


Рис. 5. Схема установки двукратной ректификации:
 1 – теплообменник, 2, 5 – ректификационные колонны,
 3 – конденсатор-холодильник, 4, 6 – печи

Основной аппарат технологической схемы – это комбинированная колонна, оснащенная пакетами насадок АВР. По данной технологии возможно получить товарную нефть с давлением насыщенных паров менее 500 мм рт. ст., с содержанием сероводорода до 10 ppm и меркаптанов до 30 ppm. В комбинированной колонне осуществляется совмещение процессов стабилизации и глубокой дегазации нефти. В процессе стабилизации обеспечивается извлечение из нефти газообразных компонентов, в том числе сероводорода и меркаптанов. Извлечение кислых компонентов происходит в полной колонне при нагреве до 250 °С и давлении 0,4 МПа. При нагревании кубовой части образуется вторичный сероводород и меркаптаны, что не дает осуществить полное удаление из нефти кислых компонентов. Совместное проведение процессов стабилизации и дегазации нефти в комбинированной колонне позволяет получить нефть заданного качества при температурах более низких, чем при процессе стабилизации (160 °С). При этом также снижается тепловая нагрузка и металлоемкость [7].

Недостатком технологии является пониженный выход нефти из-за высокого отбора дистиллята.

Для увеличения эффективности процесса очистки нефти от сероводорода

и легких меркаптанов и для осуществления ресурсосберегающей (безотходной) технологии был модернизирован комбинированный способ с использованием 1-гидрокси-2-[1,3-оксазетидин-3-ил]этана общей формулой $C_4H_9O_2N$ (ГОАЭ).

В данном методе нефть последовательно подвергается двукратной ректификации в колоннах, за счёт чего наблюдается более полное удаление сероводорода и меркаптанов. С нижней части колонны отводится нефть, которая поступает в товарные резервуары. Частично конденсированный вторичный концентрат за счет сжатия и охлаждения попадает на химическую стадию.

Химическая стадия очистки дистиллята (сконденсированного вторичного концентрата) осуществляется комбинированием процессов экстракции, десорбции и абсорбции в аппарате колонного типа в присутствии очищенного от H_2S природного или попутного газа, выделенной из нефти воды и реагента – 70%-го водного раствора ГОАЭ.

Утилизацию разбавленного раствора отработанного реагента осуществляют на нефтепромыслах и установках подготовки нефти путем использования в качестве биоцида и ингибитора коррозии [8]. Схема установки приведена на рисунке 6.

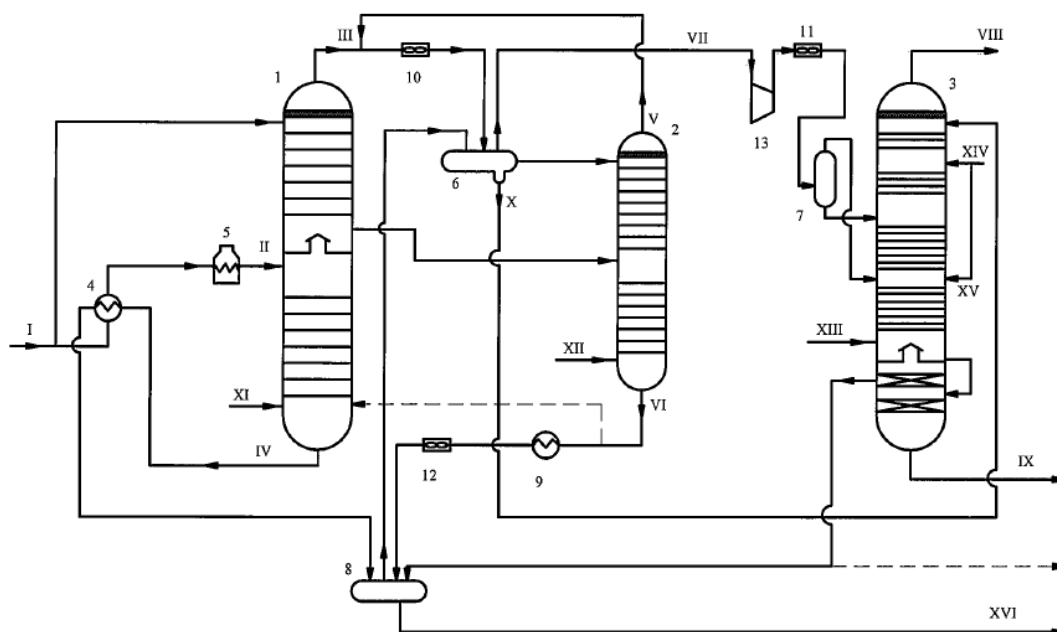


Рис. 6. Схема комбинированной установки:

I – исходная нефть; II – нагретая нефть; III – парогазовая смесь из колонны 1; IV – очищенная нефть из колонны 1; V – парогазовая смесь из колонны 2; VI – остаток колонны 2; VII – концентрат удаляемых компонентов; VIII – концентрат CO_2 (схема 1) или $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ (схема 2); IX – водный раствор отработанного реагента; X – вода; XI, XII – водяной пар; XIII – отдувочный газ; XIV – реагент (схема 1); XV – реагент (схема 2); XVI – товарная нефть; 1, 2, 3 – колонны; 4, 9 – теплообменники; 5 – печь; 6, 7 – сепараторы; 8 – буферная ёмкость-сепаратор; 10, 11, 12 – аппараты воздушного охлаждения; 13 – компрессор

Данная технология обладает рядом достоинств. За счет двукратной ректификации нефти происходит:

- снижение количества соединений нефти, выкипающих при низких температурах и направляемых на очистку химическим методом;
- уменьшение расхода ГОАЭ, так как в нефти снижается доля меркаптанов, выкипающих при более высоких температурах;
- снижение возможности вовлечения отработанного реагента в товарную нефть и в подлежащие ёмкости за счет уменьшения числа соотношения объема извлеченных соединений и реагента.

За счет частичной конденсации вторичного концентрата сероводород преимущественно концентрируется в газовой фазе, а низшие меркаптаны – в жидкой.

Совмещение процессов экстракции и десорбции сероводорода в присутствии очищенного природного или попутного газов и абсорбции легких меркаптанов и компонентов, кипящих при более высоких температурах в одном аппарате, позволяет за счет соединения химического и физического методов очистки улучшить процесс, а также изменять режим процесса

путем регулирования расхода и степени очистки газа.

Химическая стадия тоже не лишена преимуществ:

- облегчение утилизации воды, выделенной при ректификации нефти, за счет использования ее при очистке, а также снижение потерь ГОАЭ и низкокипящих бензиновых компонентов с газом;
- применение очищенной жидкой фазы концентрата в качестве ингибитора асфальто-смолисто-парафиновых отложений на нефтепромыслах и в качестве деэмульгатора на установках подготовки нефти позволяет уменьшить объем вовлекаемых извне ресурсов и снизить за счет этого их удельные расходы на добываемую нефть;
- образующееся соединение в результате взаимодействия ГОАЭ с меркаптанами обладает бактерицидной активностью к сульфатовосстанавливающим бактериям и антикоррозионным действием, за счет этого исключается стадия регенерации из технологической схемы [8–10].

В силу ужесточения государственных стандартов на содержание сероводорода и меркаптанов в нефти нефтедобывающие и перерабатывающие компании вынуждены изменять действующие техно-

логии производств и разрабатывать новые схемы, позволяющие снизить количество

кислых компонентов до норм актуальных на сегодняшний день.

Библиографический список

1. Srivastava C.V. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels // RSC Advances. 2012. Vol. 2. № 3. P. 759–783.
2. Mazgarov A.M., Vil'danov A.F., Salin V.N. Removing Mercaptans and Hydrogen Sulfide from Oil Products // Chemical and Petroleum Engineering. 2003. Vol. 39. № 11–12. P. 719–721.
3. Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Коробков Ф.А., Комлева Т.И., Хрущева И.К., Набиев А.И. Промысловая очистка нефтей от сероводорода и меркаптанов // Экспозиция Нефть Газ. 2015. № 5 (44). С. 71–74.
4. Пат. № 2272066, Российская Федерация, С10G 29/00. Способ удаления и нейтрализации сероводорода и меркаптанов и установка для его осуществления / Р.Р. Ахсанов, В.М. Андрианов, Н.Р. Рамазанов, З.Г. Мурзагильдин, О.А. Дальнова; заявитель и патентообладатель Андрианов В.М. Заявл. 05.05.2004; опубл. 20.10.2005. Бюл. № 8.
5. Пат. № 2218974, Российская Федерация, В01D 19/00, 53/52, С10G 27/06, С10G 27/06, 29/20, 29/24. Способ подготовки сероводород- и меркаптансодержащей нефти / А.М. Фахриев, Р.А. Фахриев; заявитель и патентообладатель Фахриев А.М., Фахриев Р.А. Заявл. 05.07.2002; опубл. 20.12.2003.
6. Каспарьянц К.С. Промысловая подготовка нефти и газа. М.: Недра, 1973. 375 с.
7. Установка очистки нефти от сероводорода и легких меркаптанов // ООО «НТ Нефть и Газ» [Электронный ресурс]. URL: <https://ntng.tiu.ru> (12.11.2019).
8. Теляшев Г.Р., Теляшева М.Р., Теляшев Г.Г., Арсланов Ф.А. Технология очистки сероводород- и меркаптансодержащей нефти // Нефтегазовое дело. 2010. № 5. С. 42–46.
9. Пат. № 2173735, Российская Федерация, С23 F11/12. Средство для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий / В.М. Андрианов, Р.С. Алеев, Р.Р. Гафиатуллин, Ю.С. Дальнова; заявитель и патентообладатель Андрианов В.М. Заявл. 20.08.1999; опубл. 20.09.2001.
10. Пат. № 2318864, Российская Федерация, С10G 29/20, С09K 8/54, В01D 53/48. Нейтрализатор сероводорода и меркаптанов / А.М. Фахриев, Р.А. Фахриев; заявитель и патентообладатель Фахриев А.М., Фахриев Р.А. Заявл. 17.11.2006; опубл. 10.03.2008. Бюл. № 7.

Сведения об авторах / Information about the Authors

Никитина Алёна Николаевна,
студентка,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Российская Федерация,
e-mail: alenanikitina04@mail.ru
Alyona N. Nikitina,
Student,
Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian Federation,
e-mail: alenanikitina04@mail.ru

Подгорбунская Татьяна Анатольевна,
кандидат химических наук,
доцент кафедры химических технологий,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Российская Федерация,
e-mail: tpodgor@istu.edu
Tatiana A. Podgorbunskaya,
Cand. Sci. (Chemistry),
Associate Professor, Department of Chemical Technology,
Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian Federation,
e-mail: tpodgor@istu.edu