

Каталитическая композиция сероочистки ИВКАЗ марки ИВКАЗ-ВАР в Окислительно-каталитическом процессе для очистки нефтей от сероводорода и меркаптанов ДМС-1МА

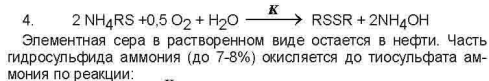
А.Ф. Вильданов д.т.н. (АО «ИВКАЗ»), А. М. Мазгаров д.т.н., И. Р. Аслямов (АО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья»),

Тезисы: статьи: Проведены опытно-промышленные испытания каталитической композиции сероочистки ИВКАЗ марки ИВКАЗ-ВАР в окислительно-каталитической технологии ДМС-1МА с целью достижения глубокой очистки нефти от сероводорода. Снижено содержание сероводорода с 470 ppm до норм ГОСТ Р 51858-2002 нефти 1-го вида. Снижен удельный расход каталитической композиции до 170 грамм на тонну нефти. Промышленные испытания показали высокую эффективность новой каталитической композиции сероочистки ИВКАЗ марки ИВКАЗ-ВАР в технологии прямого окисления сероводорода кислородом воздуха. Показаны недостатки применения химических реагентов и отдува углеводородным газом по сравнению с окислительно-каталитическим методом. **Ключевые слова:** нефть, сероводород, меркаптаны, каталитическое окисление.

Карбоновые нефти Татарстана подвергаются подготовке на промысловых установках УПВСН (установка подготовки высокосернистой нефти) по традиционной технологии путем отделения от пластовой воды, солей и попутного газа. Концентрация сероводорода в нефти после подготовки составляет 400-700 ppm, содержание метил-, этил-, меркаптанов – менее 40 ppm. Именно для таких нефтей в АО «ВНИИУС» разработана окислительно-каталитическая технология очистки нефти от сероводорода ДМС-1МА [3, 4, 5, 6, 7], и в 2007 г. построена установка на УПВСН «Кутема» НГДУ «Нурлатнефть» ПАО «ТАТНЕФТЬ» мощностью 2 миллиона тонн в год. В течение последних трех лет установка эксплуатировалась в режиме, обеспечивающем очистку нефти от сероводорода до его остаточной концентрации менее 100 ppm, что соответствует нефти 2 вида ГОСТ Р 81858-2002 и удовлетворяет текущим требованиям ПАО «ТАТНЕФТЬ». Дополнительные исследования, проведенные во ВНИИУС и ТатНИИнефть [8, 9], явились основой для проведения модернизации установки с целью обеспечения качества нефти не только по содержанию сероводорода, но и по другим показателям, таким как содержание солей, воды, давления паров. Принципиальная технологическая схема модернизированной установки представлена на рисунке 1.

Нефть, прошедшая подготовку (сепарацию, обессоливание, обезвоживание), поступает в буферную емкость Е-1. Из этой емкости насосом Н-1 нефть подается в реактор окисления колонного типа Р-1. На всас насоса Н-1 подается расчётное количество каталитической композиции ИВКАЗ-ВАР (КТК). В поток нефти после насоса Н-1 компрессором К-1 подается сжатый воздух, после чего смесь поступает в статический смеситель М-1 и далее в реактор Р-1.

В реакторе происходит поглощение сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов аммиаком (реакции 1, 2), окисление гидросульфида аммония с образованием элементарной серы, а меркаптидов аммония до дисульфидов (реакции 3, 4):



После реактора нефть поступает в сепаратор Е-101, где от нефти сепарируется основная часть отработанного воздуха. Из куба Е-101 возможна рециркуляция отстоявшейся КТК на всас насоса Н-1. Далее нефть поступает во второй сепаратор С-101, где происходит сепарация оставшейся части отработанного воздуха. В поток нефти после сепаратора Е-101 подают расчётное количество пресной воды для отмывки от солей — продуктов реакции. Из сепаратора С-101 нефть поступает в товарную емкость (РВС).

Ранее нами были представлены результаты опытно-промышленных испытаний, которые показали высокую степень очистки нефти от сероводорода до 5-10 ppm при начальном содержании 500-550 ppm и удельном расходе каталитической композиции 0,3-0,5 кг на тонну нефти. [1, 2]

В соответствии с протоколом заседания бюро наблюдательного совета от 11 ноября 2015 г. (конкурс Экспорт II) «Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере - государственная некоммерческая организация в форме федерального государственного бюджетного учреждения», между АО «ИВКАЗ» и «Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» заключен договор (соглашение) №244АГР/18591 АГР/18591 о предоставлении гранта на проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ (НИОКР) по теме: «Разработка технологии синтеза и изготовление экспериментальных образцов каталитической композиции, синтезируемой на основе гадогензамещенных производных фталоцианина кобальта, применяемой в процессе окислительной десульфуризации углеводородного сырья и промышленных сточных вод». В результате реализации инновационного проекта (проект № 18591, заявка Э-12424) получен но-



вый высокоэффективный по сравнению с существующими аналогами, конкурентоспособный катализатор и каталитическая композиция сероочистки ИВКАЗ марки «ИВКАЗ-ВАР» ТУ 2175-002-09742619-2016 применямый в технологиях окислительной десульфуризации углеводородного сырья и промышленных сточных вод.

В сентябре 2017 г. на установке очистки нефти УПВСН «Кутема» НГДУ «Нурлатнефть» ПАО «ТАТНЕФТЬ» были проведены опытно-промышленные испытания (ОПИ) каталитической композиции сероочистки ИВКАЗ марки «ИВКАЗ-ВАР» в окислительно-каталитической технологии ДМС-1МА. Для проведения испытаний была изготовлена КТК с применением каталитической композиции марки «ИВКАЗ-ВАР».

Результаты испытаний представлены в таблице 2.

До ОПИ в период с 18 по 20 сентября 2017 г. были проведены подготовительные работы к ОПИ и получены предварительные результаты по текущей работе установки с применением КТК изготовленного с применением катализатора сероочистки ИВКАЗ (р). В эти сроки удельный расход КТК составил 0,19-0,2 кг на тонну нефти. Концентрация сероводорода в нефти после очистки составила 24-56 ppm при начальной его концентрации до 419 ppm.

В период с 15.00 ч 20.09.2017 г по 11.00 ч 21.09.2017 г. был снижен удельный расход КТК изготовленного с применением катализатора

сероочистки ИВКАЗ (р) до 0,17 кг/т нефти. При этом концентрация сероводорода после очистки составила 45-52 ppm.

С 21 сентября 2017 установка была переведена на работу с новой каталитической композицией сероочистки с «ИВКАЗ-ВАР». Удельный расход КТК составил от 0,167 кг/т до 0,17 кг/т на тонну нефти. Через 3,5 часа после начала дозирования КТК изготовленного с применением каталитической композиции марки «ИВКАЗ-ВАР» концентрация сероводорода в нефти после очистки снизилась с 56 ppm до 32 ppm и с 21 по 25 сентября составляла 5-10 ppm при начальной концентрации сероводорода до 470 ppm.

Использование каталитической композиции сероочистки ИВКАЗ марки «ИВКАЗ-ВАР» в технологии ДМС-1 МА позволяет снизить удельный расход КТК до 0,16 –0,17 кг/т на тонну нефти, что на 10-15 % ниже по сравнению с удельным раствором КТК (0,19-0,2 кг на 1 тонну нефти) изготовленного с применением катализатора сероочистки марки ИВКАЗ (р). При этом происходит глубокая десульфуризация нефти и содержание сероводорода в нефти снижается до 5-10 ppm, что соответствует нефти 1-го вида ГОСТ Р 51858-2002.

По результатам проведения ОПИ можно рекомендовать использование каталитической композиции сероочистки ИВКАЗ марки «ИВКАЗ-ВАР» в технологии очистки нефти от сероводорода ДМС-1МА как более эффективную по сравнению с базовым катализатором серо-

Таблица 1

Результаты опытно-промышленных испытаний каталитической композиции сероочистки ИВКАЗ марки «ИВКАЗ-ВАР» в технологии очистки нефти от сероводорода ДМС-1 МА на УПВСН «Кутема» НГДУ Нурлатнефть ПАО «ТАТНЕФТЬ»

Дата дд.мм.гг	Время отбора проб, час.мин	Расход нефти, т/ч	Расход воздуха, нм³/час	Расход КТК кг/час	Давление в реакторе МПа	Удельный расход КТК, кг/т нефти	Глубина очистки, ppm	Концентрация H ₂ S в нефти, ppm	
								до очистки	после очистки
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
КТК с ИВКАЗ (р)									
18.09.2017	8.00	260	140	52	1,07	0,2	366	390	24
18.09.2017	13.45	275	145	52	1,07	0,19	375	419	44
	14.30	275	135	53	0,95	0,19	363	420	56
20.09.2017	12.00	260	135	53	0,95	0,2	364	392	28
	14.00	259	130	52	0,95	0,2	382	412	30
Снизил удельный расход КТК с «ИВКАЗ (р)»									
21.09.2017	15.00	259	130	43	0,95	0,173	374	412	38
	8.00	259	145	45	0,92	0,173	346	380	34
	11.00	260	150	45	0,9	0,17	322	375	52
	Переключились на КТК с «ИВКАЗ-ВАР»								
	11.30	259	150	45	0,91	0,17	323	375	52,3
	12.30	260	145	45	0,92	0,17	386	430	44,5

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	13.30	259	100	45	0,2	0,17	431	470	38
	15.00	270	145	45	0,96	0,167	395	428	32
22.09.2017	8.00	250	160	45	0,91	0,18	410	410	10
	11.30	270	145	45	0,92	0,167	395	410	15
	12.30	273	145	45	0,91	0,165	395	426	31
	13.30	270	145	45	0,92	0,167	374	400	26
	14.00	270	145	45	0,92	0,167	398	410	12
23.09.2017	8.00	260	145	45	0,91	0,165	405	415	10
25.09.2017	8.00	265	145	45	0,92	0,167	414	419	5

* Температура нефти процесса нейтрализации сероводорода составила 62 °С ± 2 °С

очистки марки ИВКАЗ (р) при одинаковой стоимости.

Технологический процесс гибок в управлении. Изменяя удельный расход КТК, можно установить желаемую степень очистки нефти от сероводорода.

Технология очистки нефти от сероводорода ДМС-1МА является эффективной альтернативой широко применяемым в настоящее время технологиям десульфуризации нефти с применением химических реагентов и отдува.

Технология нейтрализации сероводорода с применением химических реагентов на первый взгляд привлекательна своей простотой, так как требует минимальный набор оборудования и энергетических затрат на эксплуатацию. Однако, более детальное исследование нейтрализаторов, как в лабораторных, так и в промышленных условиях выявило ряд недостатков, ограничивающих их применение.

Впервые разработанные в АО «ВНИИУС» рецепты нейтрализаторов типа НСМ [10, 11], представляющие собой смесь формальдегида с аминами, повторились в многочисленных патентах и предлагаются многими организациями под разными названиями (СНГХ, Реотон, НТ, ПСВ т.д.). Практически все нейтрализаторы имеют в своем составе высокотоксичный формальдегид и амины. Испытания нейтрализаторов, проведенные АО «ВНИИУС» на промыслах Республики Татарстан (Сулеевская ТХУ, Кичуйская УПВСН, СНГ-Нефтегаз), позволили выявить недостатки НСМ:

- Высокая токсичность нейтрализаторов из-за содержания в них формальдегида. Формальдегид в виде соединений с аминами не успевает на все 100% прореагировать с сероводородом и попадает в подтоварную воду, образуя высокотоксичный отход. ПДК в воздухе рабочей зоны для формальдегида 0, 5 мг/м³, а для сероводорода 10 мг/м³ [12], т.е. формальдегид в 20 раз токсичнее сероводорода.

- Скорость реакции аминокормальдегидных нейтрализаторов с сероводородом низкая. Для достижения нормированных показателей по сероводороду нейтрализацией требуется несколько часов, что предполагает наличие в технологической схеме промоздкого оборудования для обеспечения необходимого времени контакта.

- Продукты реакции нейтрализаторов с сероводородом влияют на такую характеристику нефти как солесодержание. Это вызывает необходимость дополнительной водной отмывки нефти для доведения ее качества до товарных норм.

- Следовые количества нейтрализаторов с попутным нефтяным газом попадает на ГПЗ, создавая проблемы в коррозионной оборудовании.

- Продукты реакции реагентов, содержащих формальдегид и различные триазины с сероводородом образуют различные полиметилсульфиды, отложения которых на установках первичной переработки нефти НПЗ вызывают коррозию [16].

- Низкая эффективность нейтрализаторов по отношению к меркаптанам.

- В связи с тем, что продукты реакции аминокормальдегидных нейтрализаторов с сероводородом вызывают интенсивную коррозию оборудования как на УПН так и на НПЗ перерабатывающих эту нефть рекомендовано запретить использование поглотителей [15].

- Одним из главных недостатков нейтрализаторов является их высокая стоимость. Удельный расход нейтрализатора составляет 2 литра на 1 тонну нефти с концентрацией сероводорода 400-500 ppm, что в денежном выражении составляет 90 рублей на 1 тонну нефти. Это в 25 раз выше затрат окислительно-каталитического способа.

Следовательно, нейтрализаторы на основе формальдегида можно использовать только как временное решение до ввода в эксплуатацию установки окислительно-каталитической очистки нефти ДМС-1 МА.

Анализ результатов испытаний технологии очистки нефти от сероводорода отдувом углеводородным газом, проведенных на нефтепромысловых объектах Республики Татарстан [9] и Ирана выявили три серьезных недостатка этого способа очистки:

- При отдуве сероводорода из нефти углеводородным газом высокая степень очистки может быть достигнута ценой большого расхода газа, что отрицательно сказывается на экономике процесса. При этом велики потери легких углеводородов нефти. Отдув сероводорода из нефти лишь переводит сероводород из жидкой фазы в газовую и газовая фаза нуждается в дополнительной дорогостоящей очистке от сероводорода. Поэтому капитальные затраты на процесс очистки отдувом больше, чем на процесс окислительно-каталитической очистки.

- Отдувом невозможно удалить метил- этил меркаптаны до норм ГОСТ.

- В процессе отдува сероводорода газом из-за изменения фазовой устойчивости асфальтенов наблюдается выпадение их на тарелках отпарной колонны [13, 14]. Именно по этой причине Иранская национальная нефтяная компания приняла решение о широкомасштабном внедрении процесса ДМС-1МА на своих промыслах взамен отдува сероводорода газом.

Таким образом, для правильного выбора технологии очистки нефти от сероводорода, необходимо проведение объективного технико-экономического сравнения технологий с учетом всех индивидуальных параметров объекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вильданов А.Ф., Аслямов И.Р., Хрущева И.К., Аюпова Н.Р., Мазгаров А. М., А. К. Сафиуллина. Окислительно-каталитический процесс ДМС-1МА для очистки тяжелых нефтей от сероводорода и меркаптанов // *Gaznefteprom*. 2012. Спецвыпуск. С.16-18.
2. Вильданов А.Ф., Аслямов И.Р., Хрущева И.К., Аюпова Н.Р., Мазгаров А. М., А. К. Сафиуллина. Окислительно-каталитический процесс ДМС-1МА для глубокой очистки тяжелых нефтей от сероводорода. Газовая промышленность// 2013. №04. С.90-92.
3. Патент РФ № 2272065. Способ очистки тяжелой нефти от сероводорода.
4. Патент РФ № 2269566. Способ подготовки сероводородсодержащей нефти.
5. Патент РФ № 2213764. Способ дезодорирующей очистки нефти и газоконденсата от сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов.
6. Патент РФ № 2114896. Способ дезодорирующей очистки нефти и газоконденсата от сероводорода и легких меркаптанов.
7. Патент РФ № 2109033. Способ очистки нефти и газоконденсата от сероводорода
8. Шаталов А. Н. и др. Исследования по устранению влияния реагентов-нейтрализаторов сероводорода на качество подготавливаемой нефти//*Технологии нефти и газа*. – 2010. - №4. – С. 19-23.
9. Сахабутдинов Р. З. и др. Технологии очистки нефти от сероводорода// *Нефтяное хозяйство*. – 2008. - №7. – С. 82-85.
10. Патент РФ № 2269567. Способ очистки нефти и газоконденсата от сероводорода и меркаптанов поглотительными растворами.
11. Патент РФ № 2160761. Способ дезодорирующей очистки нефти и газоконденсата от сероводорода и меркаптанов.
12. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».
13. Hirschberg, A.; Dejong, L.N.; Schipper, B. A.; and Meijer, J. G.: "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation"; *SPE Paper Number 11202 Presented at the 1982 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Sept. 26-29, 1984*.
14. Thawer, R.; Nikoll, D. C. A.; and Dick, G.: "Asphaltene Deposition in Production facilities"; *SPE Paper Number 18473 Presented at the 1989 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry; Houston, 8-10 February, 1990*.
15. Протокола совещания РОСТЕХНАДЗОРА №00-06-11367 от 17.02.2015 г.
16. В. А. Тыщенко, ИИ. Федоров, М. М. Чернова, К. В. Беркович, К. А. Овчинников, Р. А. Долганов, И. В. Спиридонова, И. И. Занозина. Моделирование процесса образования отложений, вызванных применением формальдегидсодержащих поглотителей сероводорода. // *Технологии нефти и газа*. №2 2017 г. С.14-17.

Тел.: +7(843) 295-35-16

E-mail: tiol.zao@mail.ru