

**СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА В НЕФТИ
ДО НОВЫХ ТРЕБОВАНИЙ ТР ЕАЭС
С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ
СЕРООЧИСТКИ «ИВКАЗ-ВАР»**

В ОКИСЛИТЕЛЬНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДМС-1МА

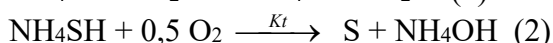
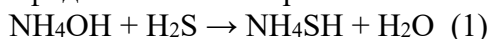
И. Р. Аслямов, А.Ф. Вильданов д.т.н., Коробков Ф. А., А. М. Мазгаров д.т.н.
(АО «ВНИИУС», АО «ИВКАЗ» E-mail: vniius.4lab@mail.ru, tiol.zao@mail.ru)

В связи с ожидаемым вводом в действие нового Евразийского регламента - ТР ЕАЭС 045/2017 "О БЕЗОПАСНОСТИ НЕФТИ, ПОДГОТОВЛЕННОЙ К ТРАНСПОРТИРОВКЕ И (ИЛИ) ИСПОЛЬЗОВАНИЮ" от 20.12.2017, который ужесточает требования по содержанию в нефти сероводорода до значений менее 20 ppm перед нефтяными компаниями встает вопрос о выборе надежной и эффективной технологии, которая гарантированно позволит достигнуть необходимой глубины очистки нефти от сероводорода. Широко применяемые на сегодняшний день физические и химические методы удаления сероводорода до 20 ppm имеют высокие эксплуатационные затраты или требуют больших капитальных затрат.

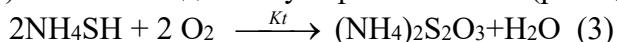
Добываемая нефть подвергаются подготовке на установках подготовки нефти (УПН) по традиционной технологии путем отделения от пластовой воды, солей и попутного газа. Концентрация сероводорода в нефти после подготовки составляет до 700 ppm. Именно для таких нефтей в АО «ВНИИУС» разработана окислительно-каталитическая технология очистки нефти от сероводорода ДМС-1МА [3, 4, 5, 6, 7], и в 2005 г. на УПВСН «Кутема» НГДУ «Нурлатнефть» ПАО «ТАТНЕФТЬ» построена и впоследствии модернизирована установка до производительности 2 миллиона 700 тысяч тонн в год. 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». Принципиальная технологическая схема установки представлена на рисунке 1.

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

В реакторе происходит поглощение сероводорода аммиаком (реакции 1), окисление гидросульфида аммония с образованием элементарной серы (реакции 2):

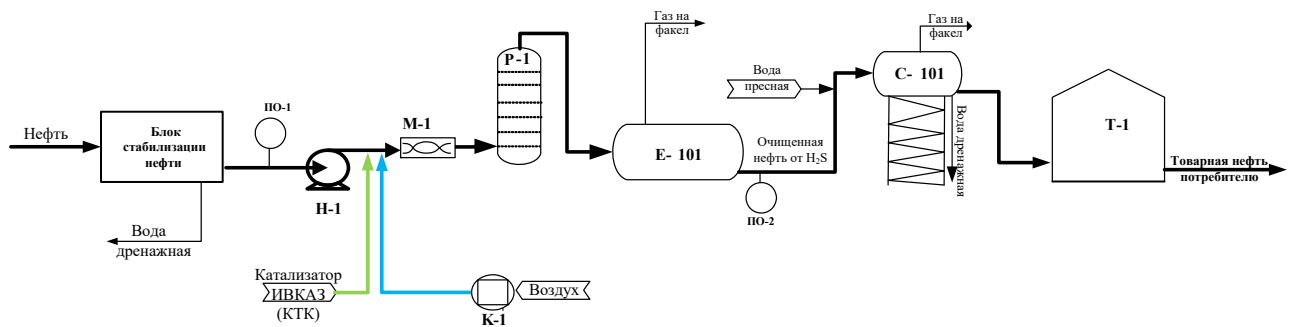


Элементарная сера в растворенном виде остается в нефти. Часть гидросульфида аммония (до 7-8%) окисляется до тиосульфата аммония (реакция 3):



После реактора нефть поступает в сепаратор Е-101, где от нефти при снижении давления сепарируется основная часть отработанного воздуха. Далее очищенная от сероводорода нефть поступает во второй сепаратор С-101, где происходит сепарация оставшейся части отработанного воздуха. В поток нефти после сепаратора Е-101 подают 0,1 кг/т пресной воды для отмывки от солей – продуктов реакции. Из сепаратора С-101 нефть поступает в товарную емкость (РВС) и далее – потребителю.

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].



Н-1 – насос; К-1 – компрессор; P-1 – реактор; E-101 – сепаратор высокого давления; C-101 – сепаратор низкого давления; М-1 – смеситель; Т-1 – РВС; ПО-1 – пробоотборная точка нефти до очистки от H₂S; ПО-2 – пробоотборная точка нефти после очистки H₂S

Рис.1 - Принципиальная технологическая схема процесса ДМС-1МА

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 галогензамещенных 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 новый более эффективный по сравнению с существующими аналогами, конкурентоспособный катализатор и каталитическая композиция сероочистки ИВКАЗ марки «ИВКАЗ-ВАР», применяемая 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 «ИВКАЗ-ВАР» в окислительно-каталитической технологии ДМС-1МА взамен катализатора марки ИВКАЗ (р).

Использование каталитической композиции «ИВКАЗ-ВАР» в технологии ДМС-1 МА позволяет снизить удельный расход КТК до $0,16 \div 0,17$ кг на 1 тонну нефти. При этом происходит глубокая десульфуризация нефти и содержание сероводорода в нефти снижается до $5 \div 10$ ppm, что соответствует требованиям нового Евразийского регламента ТР ЕАЭС 045 2017 «О безопасности нефти от 20.12.2017». Технологический процесс гибок в управлении. Изменяя удельный расход КТК, можно установить желаемую степень очистки нефти от сероводорода.

По результатам проведения опытно-промышленных испытаний каталитическая композиция марки «ИВКАЗ-ВАР» принята к использованию в технологии очистки нефти от сероводорода ДМС-1МА УПВСН «Кутема» НГДУ «Нурлатнефть» ПАО «ТАТНЕФТЬ». Для увеличения объемов подготавливаемой нефти до требований ТР-ЕАЭС в ПАО «Татнефть» запланировано строительство еще двух установок ДМС-1МА.

Технология нейтрализации сероводорода с применением химических реагентов - нейтрализаторов на первый взгляд привлекательна для малых нефтяных компаний своей простотой, так как требует минимальный набор оборудования и энергетических затрат на эксплуатацию. Впервые разработанные в АО «ВНИИУС» рецепты нейтрализаторов типа НСМ [11, 12], представляющие собой смесь формальдегида с аминами, повторились в многочисленных патентах и предлагаются в качестве нейтрализаторов сероводорода многими организациями под разными названиями (СНПХ, 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, СНП-Нефтегаз), позволили выявить следующие 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 [13], т.е. формальдегид в 20 раз токсичнее сероводорода.
- Скорость реакции аминформальдегидных нейтрализаторов с сероводородом низкая. Для достижения нормированных показателей по сероводороду нейтрализацией требуется несколько часов, что предполагает наличие в технологической схеме громоздкого оборудования для обеспечения необходимого времени контакта.
- Небольшая часть нейтрализаторов с попутным нефтяным газом попадает на ГПЗ, создают проблемы с коррозией оборудования, вызывают деградацию этаноламинов.
- Продукты реакции реагентов, содержащих формальдегид и различные триазины с сероводородом образуют полимерные соединения полиметилсульфиды, отложения которых на установках первичной переработки нефти НПЗ вызывают коррозию [17] и забивают трубопроводы.
- В связи с тем, что продукты реакции аминформальдегидных нейтрализаторов с сероводородом вызывают интенсивную коррозию оборудования как на УПН так и на НПЗ перерабатывающих эту нефть рекомендовано запретить использование этих поглотителей [16].
- Одним из главных недостатков нейтрализаторов является их высокая стоимость. Удельный расход нейтрализатора составляет 2 литра на 1 тонну нефти при концентрации сероводорода 400÷500 ppm, что в денежном выражении составляет 70÷90 рублей на 1 тонну нефти. Это в 35÷45 раз выше чем затраты на катализатор ИВКАЗ применяемом в окислительно-каталитической технологии.

Анализ результатов испытаний технологии очистки нефти от сероводорода отдувом углеводородным газом, проведенных на нефтепромысловых объектах Республики Татарстан [9] и Ирана выявили следующие серьезные недостатки 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.
- В процессе отдува сероводорода газом удаляется из нефти большая часть пропана. В следствии этого, изменяется фазовая устойчивость асфальтенов и наблюдается выпадение их на тарелках отпарной колонны. [14]. Именно по этой причине Иранская национальная нефтяная компания приняла решение о широкомасштабном внедрении процесса ДМС-1МА на своих промыслах взамен отдува сероводорода газом.

Окислительно-каталитической технологии ДМС-1МА с применением каталитической композиции марки «ИВКАЗ-ВАР» позволяет с минимальными затратами гарантированно решить актуальную задачу по доведению качества нефти до новых требований Евразийского регламента по содержанию сероводорода.

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 // Gazneftprom. 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.