

Промысловая очистка нефтей от сероводорода и меркаптанов

А.М. Мазгаров

д.т.н., генеральный директор¹
vniius@mail.ru

А.Ф. Вильданов

д.т.н., зам. генерального директора
по научной работе¹

Ф.А. Коробков

к.т.н., старший научный сотрудник¹

Т.И. Комлева

старший научный сотрудник¹

И.К. Хрущева

к.т.н., старший научный сотрудник¹

А.И. Набиев

инженер-аспирант²

¹ОАО «ВНИИУС», Казань, Россия

²Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия

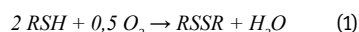
Приведены результаты анализа различных способов промышленной очистки нефтей от сероводорода и меркаптанов (процессы типа ДМС, химические нейтрализаторы, отдув очищенным газом). Выявлены недостатки нейтрализаторов на основе формальдегида (токсичность, высокая коррозионная активность) при переработке нефти и попутного нефтяного газа.

Объемы добычи и переработки сероводород- и меркаптаноносных нефтей и газоконденсатов неуклонно увеличиваются во всех странах мира. В таб. 1 представлены данные о нефтях и газоконденсатах, содержащих наибольшее количество активных сернистых соединений (сероводорода и меркаптанов).

Низкомолекулярные меркаптаны и сероводород легколетучи, высокотоксичны, обладают резким неприятным запахом и коррозионной активностью, что создает большие экологические проблемы при хранении и транспортировке таких видов углеводородного сырья.

В начале 90-х гг. были разработаны и приняты ТУ на Тенгизскую нефть, ограничивающие содержание сероводорода до 10 ppm, метил- и этилмеркаптанов в сумме до 20 ppm. В России также введен ГОСТ Р 51858-2002, ограничивающий содержание сероводорода до 20 ppm, меркаптанов C₁–C₂ до 40 ppm.

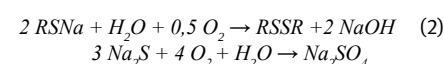
Для очистки легких нефтей и газоконденсатов от меркаптанов C₁–C₂ ВНИИУСом разработан эффективный процесс ДМС-1 [1]. Сущность процесса заключается в жидкофазном окислении меркаптанов C₁–C₂ до дисульфидов кислородом воздуха в присутствии металлофталацианинового катализатора ИВКАЗ в водно-щелочном растворе при температуре 40–50°C и давлении 6–12 атм по реакции:



Первые две установки мощностью по 4 млн т/год введены в эксплуатацию в 1996 г. на Тенгизском ГПЗ. При содержании метил- и этилмеркаптанов в нефти до очистки 250–300 ppm мас., после очистки установки обеспечивают 3–6 ppm мас. Расход катализатора ИВКАЗ составляет 0,05 г/т нефти, каустика – 50 г/т нефти. К 2009 г. по этой технологии

очищалось уже 13 млн т/год Тенгизской нефти. В 2010 г. эти установки были реконструированы под технологию ДМС-2 с увеличением производительности до 16 млн т/год [2].

В процессе ДМС-2 при температуре 30–50°C давление 6–12 атм происходит экстракция сероводорода и меркаптанов едким натром. Насыщенный меркаптидами и сульфидом натрия щелочной раствор, содержащий 50–100 ppm растворенного катализатора ИВКАЗ, поступает в регенератор, где при температуре 50–60°C и давлении 5 атм происходит окисление меркаптитов и сульфида натрия с регенерацией каустика по реакциям:



Глубокую очистку газоконденсатов от всех меркаптанов обеспечивает процесс ДМС-3, где на первой стадии щелочно-каталитическим раствором (КТК) экстрагируются меркаптаны C₁–C₃, а на второй стадии меркаптаны C₄ окисляются кислородом воздуха в смеси КТК–конденсат [1]. Первая установка ДМС-3 мощностью 2 млн т/год была введена в эксплуатацию на Оренбургском ГПЗ в 2000 г., а в 2002 г. подобная установка была построена и введена в эксплуатацию на предприятии Казахойл-Актобе (Республика Казахстан). Установки обеспечивают очистку газоконденсата от меркаптанов C₁–C₃ на 99%. Три установки ДМС-3 мощностью по 4 млн т/год, спроектированные по базовым проектам ОАО «ВНИИУС», строятся в Иране для очистки газоконденсата месторождения Южный Парс. Установки обеспечивают снижение общей массовой концентрации меркаптанов до 100 ppm при их исходном содержании 3400 ppm (Рис. 1).

Наименование	Общ. сера, Wt %	Меркапановая сера, Wt %	MeSH, ppm	EtSH, ppm	Метил- и тилмеркаптаны, ppm
Астраханский газоконденсат	1,38	0,19	340	270	610
Оренбургский газоконденсат	1,25	0,84	15	400	415
Карачаганакский газоконденсат	0,67	0,16	135	460	595
Тенгизская нефть	0,58	0,08	150	200	350
Жанажольская нефть	0,47	0,18	42	213	255
Катарский конденсат	0,26	0,17	17	313	330
Дугласская нефть (Великобритания)	0,40	0,13	5	50	55
Конденсат Южного Парса (Иран)	0,67	0,15	150	350	500
Зюзеевская нефть (Татарстан)	3,10	0,14	6	68	74
Марковская нефть (Иркутская обл.)	1,00	0,41	35	85	120
Новолабитовская нефть (Ульяновская обл.)	4,58	0,35	25	225	250
Радаевская нефть (Самарская обл.)	3,05	0,078	10	55	65
Щелкановская нефть (Башкортостан)	4,45	0,054	6	50	56
Ношовская нефть (Пермская обл.)	3,40	0,067	8	50	58

Таб. 1 — Содержание общей и меркапановой серы в различных нефтях и конденсатах

Материалы и методы

Лабораторные и промышленные эксперименты использования различных нейтрализаторов и процессов ДМС для очистки нефтей от сероводорода и меркаптанов на Тенгизском и Оренбургском ГПЗ, Покровском УПН ОАО «Оренбургнефть» и в Иране, а также литературные данные.

Ключевые слова

нефть, газ, сероводород, меркаптан, нейтрализаторы (сквенджеры) сероводорода, процесс ДМС, формальдегид

Для очистки тяжелых нефтей от сероводорода и меркаптанов разработан и внедрен на промыслах ПАО «Татнефть» процесс ДМС-1МА [3]. При осуществлении этого процесса меркаптаны окисляются до дисульфидов, сероводород — в элементарную серу, которая в свою очередь реагирует с меркаптанами, превращая их в дисульфиды.

Принципиальная технологическая схема процесса ДМС-1МА представлена на рис. 2.

Нефть после сепарации газа и обессоливания поступает в буферную емкость E-1, из которой насосом H-1 направляется в статический смеситель M-1. На всас насоса H-1 подается расчетное количество водно-аммиачного раствора катализатора ИВКАЗ (КТК). В поток нефти после насоса H-1 компрессором K-1 подается сжатый воздух. Смесь нефти, КТК и воздуха поступает в реактор P-1, а из него в сепаратор E-101, где из нефти выделяется основная часть отработанного воздуха. Из куба E-101 отстоявшийся КТК рециркулирует на всас насоса H-1. Далее нефть поступает во второй сепаратор C-101, где происходит

сепарация оставшейся части отработанного воздуха. В поток нефти после сепаратора E-101 подают расчетное количество пресной воды для отмывки от солей — продуктов реакции. Из сепаратора C-101 нефть направляется в товарный парк.

Процесс ДМС-1МА позволяет очистить нефть до остаточного содержания сероводорода 3–5 ppm при его исходной концентрации 550–580 ppm. При этом удельный расход основного реагента (водно-аммиачного раствора катализатора ИВКАЗ) составляет 0,5 л/т нефти, что в денежном выражении составляет 6 рублей на т нефти.

Технологический процесс гибок в управлении. Изменяя скорость подачи КТК, концентрацию катализатора в КТК, можно установить желаемую степень превращения сероводорода.

Кроме аммиачно-каталитического окислительного метода для очистки нефти при её подготовке на промыслах часто используют нейтрализацию сероводорода химическими реагентами и отдув углеводородным газом.

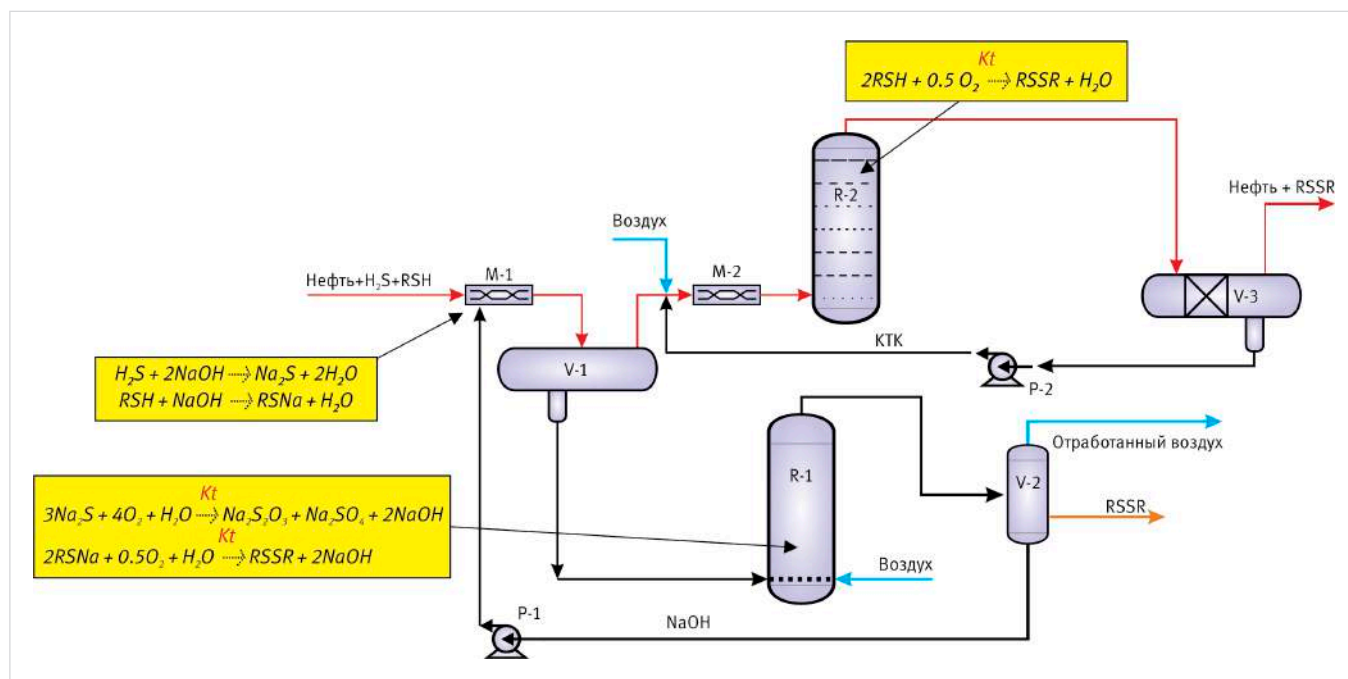


Рис. 1 — Принципиальная технологическая схема процесса ДМС-3

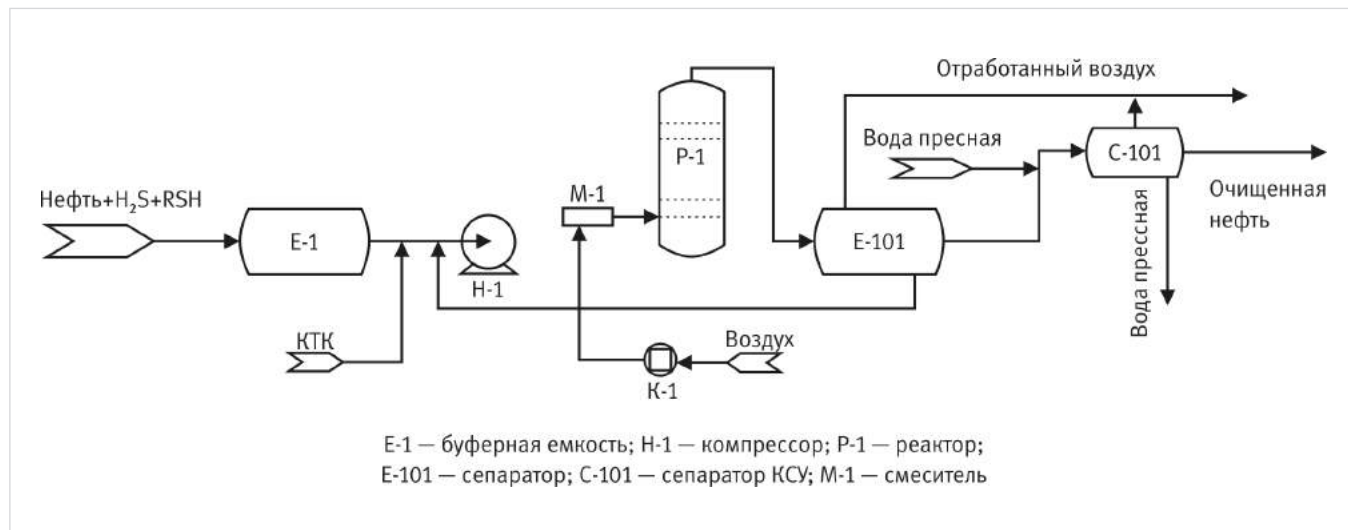
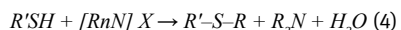


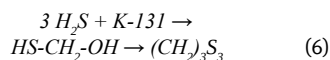
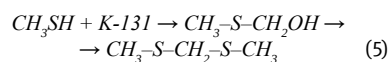
Рис. 2 — Принципиальная технологическая схема установки очистки нефти от сероводорода аммиачно-каталитическим окислительным способом

Впервые в странах СНГ скавенджеры (поглотители) сероводорода и меркаптанов были использованы в Казахстане на Тенгизском ГПЗ в 1997-1998 гг. во время капремонта установок ДМС-1. Были испытаны скавенджеры SX-2081 фирмы Petrolite и K-131 компании «Чемпион». Скавенджер SX-2081 реагирует с меркаптанами с образованием тиоэфиров по реакции:



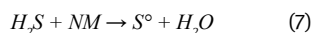
Кроме меркаптанов, SX-2081 реагирует с водой, сероводородом, нафтеновыми кислотами, т.е. имеет низкую селективность и высокую стоимость.

Скавенджер K-131 — реагент на амина-формальдегидной основе — показал большую эффективность при удалении меркаптанов. Этот скавенджер намного дешевле, чем SX-2081, но обладает высокой токсичностью. Поглощение меркаптанов и сероводорода при его использовании происходит по реакциям:



В ОАО «ВНИИУС» разработан нейтрализатор меркаптанов и сероводорода с использованием катализатора ИВКАЗ, не содержащий формальдегид.

Химизм процесса:



Нейтрализатор NM был испытан в промышленных условиях на месторождениях казахстанских компаний «Казахойл-Актобе» и «Жаикмунай» в 2014–2015 гг. и показал хорошие результаты.

Технология нейтрализации, 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 промысловых условиях, выявило ряд недостатков, ограничивающих их применение.

В России наибольшее распространение получили нейтрализаторы сероводорода на основе формальдегида, поставляемые СНХП, Реотон, ООО «Миррико», НТ, ПСВ и т.д. Практически все нейтрализаторы имеют в своем составе высокотоксичный формальдегид и амины. Промышленное применение этих нейтрализаторов создало большие проблемы для нефтегазоперерабатывающих заводов из-за содержания в них формальдегида. Формальдегид в виде соединений с аминами (триазины) не успевает на все 100% прореагировать с сероводородом и попадает в подтоварную воду, образуя высокотоксичный отход. ПДК формальдегида составляет 0,5 мг/м³, а сероводорода — 10 мг/м³ [4], т.е. формальдегид в 20 раз токсичнее сероводорода.

Нейтрализаторы на основе формальдегида и продукты их реакции с сероводородом при первичной переработке нефти на установках АВТ, где нефть нагревается до температуры 350°C, могут разлагаться с выделением формальдегида.

С конца 2012 г. на ряде НПЗ, перерабатывающих нефти, очищенные от сероводорода с использованием нейтрализаторов на базе формальдегида, стали наблюдаться «нетипичные» случаи коррозии и образование отложений «нехарактерного химического состава» в секциях аппаратов (конденсаторов) воздушного охлаждения, в рефлюксных емкостях. При вскрытии аппаратов воздушного охлаждения обнаружен значительный коррозионный износ трубок из латуни марки ЛАМШ-77-2-0,05, а также язвенная коррозия трубных досок в зоне входа паров в конденсаторы. Помимо этого выявлено наличие отложений как в самих аппаратах воздушного охлаждения, так и далее по тракту дренажной воды рефлюксных емкостей. В ООО «КИНЕФ» совместно с ОАО «ВНИИ НП» были проанализированы данные отложения. Анализ показал наличие в них полиметилсульфидов (полисульфиды). Данные соединения могут образовываться в результате взаимодействия сероводорода с поглотителями сероводорода и меркаптанов на основе формальдегидов. Эксперименты показали, что полисульфиды практически нерастворимы в воде и избирательно растворимы в углеводородах. При температурном воздействии происходит их деструкция с образованием летучих серосодержащих соединений, полимеризующихся при конденсации, образуя отложения или вступая в реакцию с металлами оборудования, вызывая их коррозию. Противокоррозионная защита, применяемая на установках, в данном случае малоэффективна, поскольку продукты разложения полимеров препятствуют образованию защитной пленки ингибитора коррозии на поверхности металла.

На Покровской УПН ОАО «Оренбургнефть» очистку нефти от сероводорода производили с помощью нейтрализатора на амина-формальдегидной основе марки ДИН-11Б, который содержит свободный формальдегид. Нейтрализатор смешивается с нефтью на второй ступени сепарации (Т=50–60°C) и часть формальдегида с капельно-унесенной нефтью попадает в попутный нефтяной газ, который поступает на установку комплексной подготовки газа (УКПГ). Так как в сырьевом газе, поступающем на УКПГ, содержится до 0,5% кислорода, то формальдегид легко окисляется этим кислородом до муравьиной кислоты.

Муравьиная кислота является сильным коррозионно-активным веществом и вызывает интенсивную коррозию оборудования, а также активно реагирует с МДЭА на блоке аминовой очистки газа с образованием формиатов, в результате чего происходит интенсивная деградация МДЭА. Поэтому на Покровской УПН с 22 мая 2015 г. для нейтрализации сероводорода в нефти начали использовать новый нейтрализатор Триасорб М, который не содержит свободного формальдегида и является более стабильным соединением.

Одним из крупных недостатков всех

нейтрализаторов является их высокая стоимость. Удельный расход нейтрализаторов составляет 2 л на 1 т нефти, что в денежном выражении составляет 90–120 рублей на 1 т нефти. Это в 15–20 раз выше затрат аммиачно-каталитического способа.

Следовательно, для очистки нефтей от сероводорода и меркаптанов можно использовать только нейтрализаторы, не содержащие формальдегид, при очистке небольших объемов нефти с невысоким содержанием сероводорода или, как временное решение, до ввода в эксплуатацию установки очистки нефти ДМС-1МА или отдува сероводорода очищенным газом.

Для защиты персонала от токсичных реагентов и оборудования нефтегазоперерабатывающих заводов от коррозии в 1997 г. в был введен в действие [5].

В 2000 г. был подписан [6] и, наконец, в 2001 г. был издан [7].

К сожалению, 5 мая 2011 г. Минэнерго РФ издал приказ №228 [8] об отмене всех этих исключительно важных документов, и началось массовое использование токсичных нейтрализаторов сероводорода и меркаптанов на основе формальдегида. Для успешной, безаварийной работы нефтегазоперерабатывающих заводов необходимо восстановить порядок сертификации химпродуктов, включив в перечень тестов обязательное определение их термостабильности при Т≥350°C с анализом продуктов их разложения.

Очистка нефтей от сероводорода методом отдува очищенным газом имеет ряд преимуществ перед нейтрализаторами. Однако для реализации этого метода на промыслах необходимым условием является наличие рядом газоперерабатывающего завода [9].

При отдуве сероводорода из нефти углеводородным газом удается снизить концентрацию сероводорода до 20÷40 ppm. Отдув сероводорода из нефти лишь переводит сероводород из жидкой фазы в газ, который нуждается в дополнительной дорогостоящей очистке от сероводорода. Поэтому капитальные затраты на процесс очистки отдувом больше, чем на процесс аммиачно-каталитический.

Итоги

Основными экологически безопасными способами очистки нефтей от сероводорода и меркаптанов являются отдув очищенным газом и процессы ДМС.

Использование нейтрализаторов целесообразно только при очистке небольших объемов нефти и низким содержанием сероводорода. Использование нейтрализаторов на основе формальдегида недопустимо из-за их высокой токсичности и способности окисления формальдегида до муравьиной кислоты, которая вызывает сильную коррозию при нефтегазопереработке.

Выводы

Для правильного выбора технологии очистки нефти от сероводорода и меркаптанов необходимо проведение объективного технико-экономического сравнения технологий с учетом всех индивидуальных параметров каждого конкретного объекта.

Список используемой литературы

1. Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. Новые катализаторы и процессы для очистки нефтей и нефтепродуктов от меркаптанов // Нефтехимия. 1990. Т. 39. № 5. С. 371–378.
2. Копылов А.Ю., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Инебаев Д.К. Совершенствование технологии демеркаптанизации Тенгизской нефти на основе экстракционного процесса // Химическая промышленность сегодня. 2010. № 4. С. 45–53.
3. Вильданов А.Ф., Аслямов И.Р., Хрущева И.К., Аюпова Н.Р., Сафиуллина А.К. Окислительно-каталитический процесс ДМС-1МА для очистки тяжелых нефтей от сероводорода и меркаптанов // Нефтяное хозяйство. 2012. № 11. С. 138–140.
4. ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Минздрав России. Москва. 2003.
5. РД 153-39-026-97 Требования к химпродуктам, обеспечивающие безопасное применение их в нефтяной отрасли. Требования к химпродуктам, правила и порядок допуска их к применению в технологических процессах добычи и транспорта нефти.
6. Приказ Минтопэнерго России №117 О сертификации химпродуктов, применяемых в технологических процессах добычи и транспорта нефти.
7. Приказ Минэнерго РФ №294 О запрещении применения хлорорганических реагентов в процессе добычи нефти.
8. Приказ Минэнерго РФ №228 «О признании утратившими силу актов Минтопэнерго России и Минэнерго России».
9. Сахабутдинов Р.З., Шаталов А.Н., Гарифуллин Р.М. Технологии очистки нефти от сероводорода // Нефтяное хозяйство. 2008. № 7. С. 82–85.

ENGLISH

OIL REFINING

Oil treating for hydrogen sulfide and mercaptans under field conditions

UDC 665.62

Author:

Akhmet M. Mazgarov — Sc.D., general director¹; vniius@mail.ru

Azat F. Vildanov — Sc.D., deputy general director of science work¹

Fedor A. Korobkov — Ph.D., senior researcher¹

Tatiana I. Komleva — senior researcher¹

Irina K. Khrusheva — Ph.D., senior researcher¹

Airat I. Nabiev — assistant engineer²

¹JSC “VNIIUS”, Kazan, Russian Federation

²Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

Abstract

Presented the results of analysis of various means of oil treating for hydrogen sulfide and mercaptans (DMC type processes, chemical scavengers, treated gas stripping). Revealed are drawbacks of scavengers based on formaldehyde (toxicity, high corrosivity) at processing oil and associated petroleum gas.

Materials and methods

Laboratory and commercial tests on utilization of various neutralizers and DMC processes for oil treating for hydrogen sulfide and mercaptans on

Tengiz and Orenburg gas processing plants, Pokrovsk plant of OJS “Orenburgneft”, in Iran. Published data.

Results

The main environmentally-safe methods of oil treating for hydrogen sulfide and mercaptans are treated gas stripping and DMC processes. Use of neutralizers is appropriate only when treating small volumes of oil with low hydrogen sulfide content. Use of formaldehyde-based neutralizers is unacceptable because of their high toxicity and oxidizability of formaldehyde to formic acid which

causes severe corrosion at oil- and gas processing.

Conclusions

For the right choice of oil treating technology for H₂S and mercaptans is necessary to provide technical-and-economic analysis of technologies taking into account all individual parameters of each object.

Keywords

oil, gas, hydrogen sulfide, mercaptan, neutralizers (scavengers) of hydrogen sulfide, DMC process, formaldehyde

References

1. Mazgarov A.M., Vil'danov A.F. *Novye katalizatory i protsessy dlya ochistki neftei i nefteproduktov ot merkaptanov* [New catalysts and processes for treating oil and petroleum products for mercaptans]. *Neftkhimiya*, 1990, Vol. 39, issue 5, pp. 371–378.
2. Kopylov A.Yu., Mazgarov A.M., Vil'danov A.F., Inebaev D.K. *Sovershenstvovanie tekhnologii demerkaptanizatsii Tenzgizskoy nefi na osnove ekstraktsionnogo protsesssa* [Technological improvement of Tengiz oil demercaptanization based on extraction process]. *Chemical industry today*, 2010, issue 4, pp. 45–53.
3. Vil'danov A.F., Aslyamov I.R., Khrushcheva I.K., Ayupova N.R., Safiullina A.K. *Okislitel'no-kataliticheskii protsess DMS-1MA dlya ochistki tyazhelykh neftei ot serovodoroda i merkaptanov* [DMC-1MA oxidation-catalytic process for heavy oil treating for H₂S and mercaptans]. *Oil industry*, 2012, issue 11, pp. 138–140.
4. Sanitary-hygienic standard 2.2.5.1313-03 The maximum permissible concentration (MPC) of harmful substances in workplace air. Ministry of Health of the Russian Federation. Moscow, 2003.
5. Guidance Document 153-39-026-97 Requirements for chemical products to ensure their safe use in the oil industry. Requirements for chemical products, the rules and the procedure for admission of their use in processes of extraction and transportation of oil.
6. Order of Ministry of Energy №117 On certification of chemical products used in the manufacturing processes of extraction and transportation of oil.
7. Order of Ministry of Energy № 294 Prohibition the use of chloro-organic reactants in the process of oil production.
8. Order of Ministry of Energy №228 On the Invalidation of acts of the Ministry of Energy of Russia and the Russian Ministry of Energy.
9. Sakhabutdinov R.Z., Shatalov A.N., Garifullin R.M. *Tekhnologii ochistki nefi ot serovodoroda* [Technologies of petroleum refining from hydrogen sulfide]. *Oil Industry*, 2008, issue 7, pp. 82–85.