

## ТЕХНОЛОГИЯ СОВМЕЩЕННОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ И ОЧИСТКИ НЕФТИ ОТ СЕРОВОДОРОДА И МЕРКАПТАНОВ

Теляшев Г.Р., Теляшева М.Р., Теляшев Г.Г., Арсланов Ф.А.  
ООО Проектно-технологический институт НХП, г. Уфа  
M.Telyasheva@ptinhp.ru

*Предложена безотходная технология очистки и стабилизации нефти, основанная на двукратном концентрировании удаляемых компонентов в дистилляте ректификацией при температуре не выше 140 °С с последующей химической очисткой дистиллята, а также на использовании аппаратов колонного типа с внутренними устройствами особой конструкции.*

Ключевые слова: *нефть, легкие меркаптаны, сероводород, очистка, стабилизация, ректификация, тарельчатая колонна, рециклирование, рециркуляция, реагент, безотходная технология*

Существующие технологии очистки нефти от легких меркаптанов  $C_1SH + C_2SH$  (далее RSH) и сероводорода ( $H_2S$ ) можно разделить на две принципиально отличающиеся друг от друга группы. Первая из них основана на непосредственном контактировании нефти с химически активными веществами и нейтрализации этих высокотоксичных и коррозионноактивных компонентов сырья путем превращения в менее летучие и менее опасные соединения [1, 2]. Недостатком этой группы технологий является то, что продукты основных и побочных реакций полностью или частично остаются в составе предварительно стабилизированной нефти и могут осаждаться при ее транспортировке и хранении. Кроме того, при использовании щелочи возникают проблемы экологического характера из-за образования трудноутилизуемых сернистощелочных стоков, известные методы очистки которых приводят к загрязнению воздуха сероводородом и другими вредными газами [2].

Вторая группа технологий заключается в физической очистке обезвоженной и обессоленной нефти путём выделения RSH и  $H_2S$  в виде концентрата (дистиллята) вместе с другими низкокипящими компонентами нефти и последующей химической очистке дистиллята [3 - 7] (известные технологии с химической доочисткой нефти [8] следует отнести к первой группе). Выделение концентрата RSH и  $H_2S$  возможно методами сепарации (в том числе в поле центробежных сил

[6,7]), десорбции легким газом (отдувка) [5] и ректификации [3,4]. Эти методы являются основными и при стабилизации, ориентированной на получение нефти с заданным давлением насыщенных паров (ДНП). Процесс сопровождается частичным или полным удалением RSH и H<sub>2</sub>S. Поэтому естественной является стремление к совмещению процессов стабилизации нефти и физической очистки её от RSH и H<sub>2</sub>S. Возможность такого совмещения является основным преимуществом второй группы технологий. Другим преимуществом этой группы является отсутствие продуктов реакции в товарной нефти. Невелика также вероятность попадания их в товарную нефть при возврате (рециклировании) очищенной реагентами жидкой фазы дистиллята, которая благодаря малой плотности легко отделяется от водного раствора отработанного реагента отстаиванием.

Стабилизация и удаление RSH и H<sub>2</sub>S методом сепарации малоэффективны. Интенсификация сепарации путём гидроциклонирования [6,7] целесообразна только при относительно небольших объемах сырья (до ~ 50 т/час).

Стабилизация и удаление RSH и H<sub>2</sub>S методом десорбции путем продувки нефти углеводородным газом позволяет достичь удовлетворительных значений ДНП и степени очистки. Использование в качестве десорбера колонны с насадкой АВР (АВР – технология) позволяет получить товарную нефть с ДНП менее 500 мм рт.ст. с остаточным содержанием RSH и H<sub>2</sub>S не более 30 и 10 ppm соответственно [5]. Эти показатели удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 51858-2002. Однако уже сейчас некоторые компании – экспортеры нефти предъявляют более жесткие требования, в частности, по остаточному содержанию сероводорода (не более 5 ppm).

Основными недостатками методов сепарации и десорбции, применяемых с целью стабилизации и очистки нефти от RSH и H<sub>2</sub>S, являются ограниченная степень очистки, низкий выход товарной нефти из-за вынужденного высокого отбора легких углеводородов (ШФЛУ), что не всегда целесообразно в промышленных условиях. Эти недостатки являются следствием нечеткого разделения между парогазовой и жидкой фазами нефти. По четкости разделения эти методы сильно уступают ректификации.

При совмещении процессов стабилизации и очистки нефти от RSH и H<sub>2</sub>S наилучший результат по совокупности основных показателей (степень очистки,

глубина стабилизации, выход нефти) способен обеспечить именно метод ректификации. Однако традиционные методы стабилизации нефти ректификацией характеризуются высокой температурой в кубе колонны (~250 °С), при которой образуются вторичные RSH и H<sub>2</sub>S из-за термического разложения нестойких серосодержащих соединений нефти [3-5]. Варианты второй группы технологий, обеспечивающие получение товарной нефти требуемого по нормативам качества по ДНП и остаточному содержанию RSH и H<sub>2</sub>S можно отнести к особой, третьей.

В данной работе поставлена задача разработки технологии совмещенной стабилизации и очистки нефти от RSH и H<sub>2</sub>S методом ректификации при минимально возможной температуре процесса, т.е. задачи повышения показателей третьей группы технологий.

Характерной особенностью процесса стабилизации сероводород- и меркаптано-содержащей нефти является высокое соотношение мольных расходов жидкость:пар (газ). Поэтому для четкого выделения дистиллята требуются аппараты (колонны) с внутренними устройствами специальной конструкции, которые могут работать при высокой нагрузке по жидкости и малой нагрузке по пару (газу). К таким аппаратам относятся колонны насадочного типа, именуемые аппаратами с вертикальными решётками [5]. Однако более удобны в эксплуатации тарельчатые аппараты, рекомендуемые в данной работе в качестве ректификационных колонн.

Основные особенности предлагаемой технологии сводятся в целом к следующему:

1. Применение двухколонной технологической схемы ректификации (байпасинг- и спарринг- колонны К-1 и К-2) с концентрированием подлежащих удалению компонентов (RSH и H<sub>2</sub>S) в газовой фазе дистиллятов колонн в количестве не более 2 % масс.

2. Применение в колоннах внутренних устройств специальной конструкции: беспровальные тарелки струйного типа, сливные устройства удвоенной глубины в отгонной секции первой колонны [9].

3. Вовлечение в процесс ректификации выделенной из нефти воды и бензина (остатка второй колонны) путем возврата через печь при преимущественном рециклировании бензина в товарную нефть.

4. Осуществление процесса при умеренной температуре нагрева потоков в печи в пределах 120 - 140 °С и абсолютном давлении в колоннах 1,15 - 1,60 кгс/см<sup>2</sup>.

5. Химическая очистка концентрата RSH и H<sub>2</sub>S одним из известных методов, например, комбинированным методом экстракции, абсорбции и десорбции в третьей колонне специальной конструкции (экссорбер К-3) в присутствии нейтрализатора RSH и H<sub>2</sub>S, 70 %-ного водного раствора вещества общей формулы C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>, выделенной из нефти воды и газа – интенсификатора смешения потоков [10-12].

Имеются и другие особенности БЭСТ - технологии [13].

Принципиальная технологическая схема установки в качестве одного из возможных вариантов реализации предлагаемой технологии представлена на рис. 1. На рис. 2 представлена схематично рекомендуемая классификация методов и технологий очистки и стабилизации меркаптансодержащей нефти.

Предлагаемая технология позволяет получить товарную нефть со следующими характеристиками:

- содержание RSH – не более 5 ppm;
- содержание H<sub>2</sub>S ~ 0 ppm;
- выход – 98 - 99 % масс.

Кроме того, при применении вышеуказанного метода очистки концентрата RSH и H<sub>2</sub>S обеспечиваются следующие преимущества:

- безотходность технологии благодаря применению отработанного реагента в качестве ингибитора коррозии и биоцида для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий;
- снижение на промыслах вовлекаемых извне ресурсов за счет использования очищенного газового бензина в качестве ингибитора асфальтено – смолисто – парафиновых отложений, деэмульгатора и растворителя;
- возможность очистки концентрата RSH и H<sub>2</sub>S только от RSH или от обоих компонентов путем изменения точки ввода реагента в третью колонну.

Таким образом, данная технология совмещенной стабилизации и очистки нефти от легких меркаптанов и сероводорода является комплексным решением ряда актуальных задач подготовки нефти.

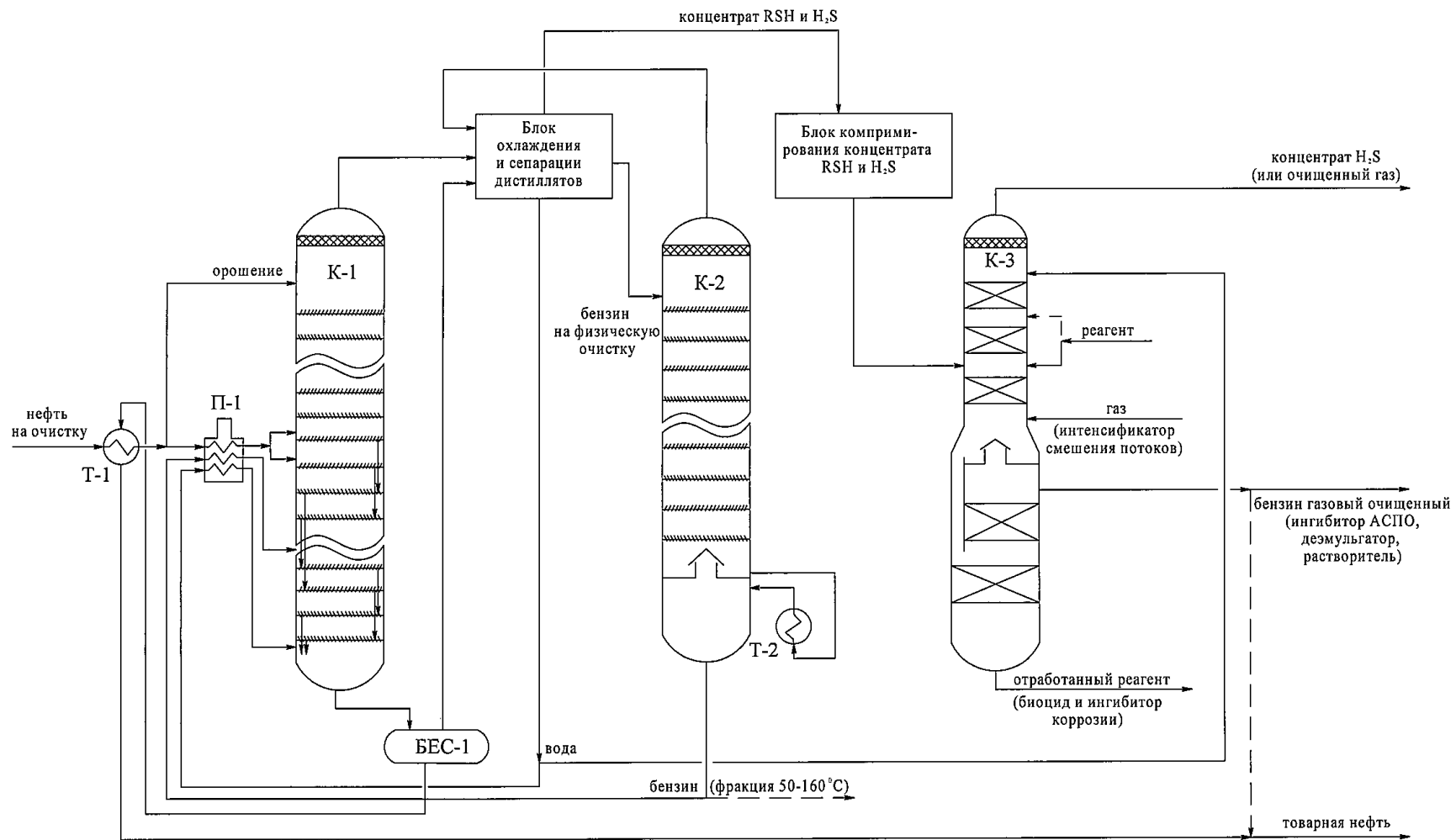


Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема установки очистки нефти от легких меркаптанов и сероводорода

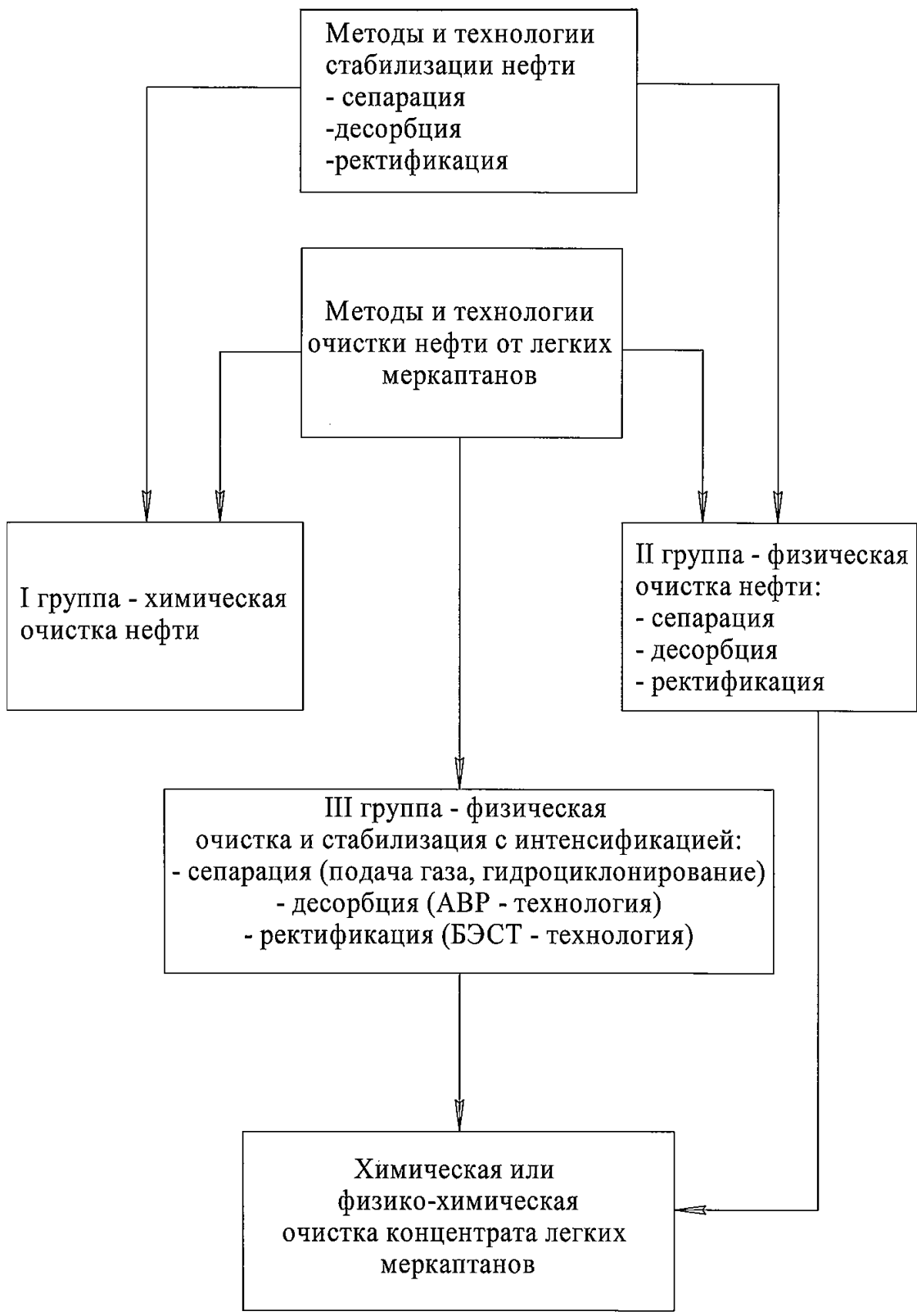


Рисунок 2. Классификация методов и технологий очистки и стабилизации меркаптансодержащей нефти

## Литература

1. Мазгаров А.М, Вильданов А.Ф., Сухов С.Н., Бажиров Н.Т., Низамутдинова Г.Б., Шиаманна С.Ф., Ормистон Р.М. Новый процесс очистки нефтей и газо-конденсатов от низкомолекулярных меркаптанов // ХТТМ, 1996, №2. – С. 11-12.
2. Мерпеисов Х.С., Исиченко И.В., Коновалов А.В. Новая технология бесщелочной демеркаптанализации углеводородного сырья на основе катализатора MARC // Нефть и газ.- Алматы, 2007, №2(38). – С. 80-85.
3. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. – М., Недра, 1977. – С. 226-228.
4. Каспарьянц К.С. Промысловая подготовка нефти и газа. – М., Недра, 1973. – С. 151-152.
5. Установка очистки нефти от сероводорода и легких меркаптанов // ООО "НТ Нефть и Газ". URL: <http://www.ntng.ru> (дата обращения 06.04.2010)
6. Ахсанов Р.Р., Колесников А.Г. Удаление и нейтрализация сероводорода и меркаптанов гидроциклонированием // Нефтегазовое дело. – 2008. – Т.6. – С. 212-215.
7. Теляшева М.Р., Теляшев Г.Р, Арсланов Ф.А., Андрианов В.М. Технология очистки нефти от сероводорода и легких меркаптанов // Матер. Межд. науч.-практ. конф. «Нефтегазопереработка-2009». - Уфа, 2009. – С. 45-46.
8. Патент RU № 2218974 // Б.И. – 2003. №35.
9. Теляшев Г.Г., Сахаров И.В., Арсланов Ф.А., Теляшева М.Р. Мелкожальюзийная тарелка ТМЖ и колонна с байпасированием жидкости // Новые разработки в химическом и нефтяном машиностроении. Материалы III Научно-практической конференции. Сб. докладов. – Туймазы: Корпорация УРАЛТЕХНОСТРОЙ, 2007. – С. 105-106.
10. Патент RU № 2371230// Б.И. – 2009. №30.
11. Патент RU № 2241684// Б.И. – 2004. №34.
12. Патент RU № 2372379// Б.И. – 2009. №31.
13. Заявка на изобретение № 2010102290/04.