Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 665.666.42 DOI: 10.25514/CHS.2019.2.16008

Бесщелочная окислительная демеркаптанизация углеводородов

Ю. А. Гаврилов, И. В. Плетнева*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: inna.pletneva1@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.10.2019 г.

Аннотация – В процессах нефтедобычи и переработки всегда остро стоял вопрос удаления или перевода в нетоксичные формы легколетучих сернистых примесей (H_2S, CH_3SH, C_2H_5SH). В настоящее время в связи с исчерпанием запасов малосернистой нефти и значительным ростом потребления ее сернистых и высокосернистых видов эта проблема приобретает все большую актуальность. Возможными вариантами ее решения являются усовершенствование и модернизация существующих подходов и технологий, разработка и реализация новых. Например, интерес может представлять технология неэкстракционной (бесщелочной) демеркаптанизации, в основе которой лежит прямое каталитическое окисление H_2S и RSH до нетоксичных и устойчивых ди- и полисульфидных форм непосредственно в углеводородной среде, исключая стадию их экстракции щелочными растворами, а также утилизации образующихся в больших объемах сернисто-щелочных стоков. Приведены результаты лабораторных испытаний по оценке активности гомогенных катализаторов на основе комплексов меди в реакции окисления H_2S и RSH кислородом воздуха в нефти и темных нефтяных фракциях, а также основные результаты опытно-промышленных испытаний, проведенных по демеркаптанизации газоконденсатного мазута Астраханского газоперерабатывающего завода и нефти месторождения Алибекмола. По сравнению с известными способами предлагаемая технология отличается отсутствием токсичных сернисто-щелочных стоков, что обеспечивает безопасность, как на стадии очистки, так и при транспортировке и хранении нефти и нефтепродуктов.

Ключевые слова: демеркаптанизация, меркаптаны, сероводород, нефть, мазут, каталитическое окисление, снижение токсичности.

Alkaline-Free Oxidative Demercaptanization of Hydrocarbons

Yu. A. Gavrilov, and I. V. Pletneva*

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: inna.pletneva1@yandex.ru

Received October 1, 2019

Abstract – A problem of removal of volatile sulfur impurities (H_2S, CH_3SH, C_2H_5SH, etc.) from hydrocarbon raw materials or their conversion into non-toxic forms has always been challenging for industrial processes of oil production and refining. Currently, due to the depletion of low-sulfur oil resources and a significant increase in the oil consumption with (high) sulfur content, this problem has gained an increasing importance. Possible solutions include approaches for improving and modernizing existing technologies along with the development and implementation of novel procedures. A representative example of the relevant technology is non-extraction (alkaline) demercaptanization, which is based on the direct catalytic oxidation of H_2S and RSH into non-toxic and stable di- and polysulfide forms directly in a hydrocarbon medium, thereby excluding the stage of their extraction with alkaline solutions, as well as the stage of disposal of large volumes of sulfur-alkaline waste. The paper presents results of laboratory studies aimed at evaluating activities of homogeneous catalysts based on copper complexes which have been applied for oxidation of H_2S and RSH by

atmospheric oxygen in oil and dark oil fractions media, as well as general results of pilot scale testing conducted on demercaptanization of gas condensate fuel oil derived from the Astrakhan gas processing plant and oil samples from Alibekmola field. Compared with conventional procedures, the proposed technology is characterized by the absence of toxic sulfur-alkaline effluents, which ensures safety, both at the steps of oil refining and during transportation and storage of oil and oil products.

Keywords: demercaptanization, mercaptans, hydrogen sulfide, petroleum, fuel oil, catalytic oxidation, toxicity reduction.

ВВЕДЕНИЕ

Природные углеводороды (нефти, газовые конденсаты и др.) представляют собой многокомпонентные смеси органических соединений различной природы. Токсические свойства сырья и продуктов переработки определяются в основном содержанием в них ароматических (бензол, толуол и др.) и гетероорганических соединений, из которых с экологической точки зрения наиболее опасны производные серы [1]. Типичными представителями сернистых соединений, входящих в состав природных углеводородов, являются: сероводород, различные меркаптаны, элементная сера, сульфиды и дисульфиды, соединения тиофенового ряда. Доля различных соединений в компонентном составе углеводородного сырья определяется конкретным месторождением [2, 3]. Промысловая подготовка нефти, проводимая на месторождениях перед ее транспортировкой, является многостадийным процессом, включающим стадии: сепарации (удаление растворимых в нефти газов), стабилизации (удаление легких жидких фракций), обезвоживания, удаления хлористых солей и демеркаптанизации (удаление или перевод в нетоксичные формы легких сернистых примесей, являющихся наиболее экологически опасными) [4, 5].

Предельно допустимые концентрации (ПДК) в воздухе рабочей зоны составляют: для сероводорода – 10 мг/м^3, метилмеркаптана – 0,8 мг/м^3, этилмеркаптана – 1 мг/м^3 [6]. При транспортировке, перевалке и хранении сырья, в котором присутствуют эти примеси, возникают экологические проблемы. Исследования, проведенные компанией Baker Petrolite, показали, что даже концентрация 1 мг/кг (1 ppm) H_2S в нефти, в зависимости от условий транспортировки, может соответствовать концентрации 50 мг/кг и более сероводорода в герметичной емкости над жидкой фазой [7]. Содержание сероводорода в мазуте делает проблему экологической опасности еще острее. Так, высокие эксплуатационные температуры (70–100ºС) приводят к значительному росту концентрации H_2S в газовой фазе над жидкостью, в результате содержание сероводорода может достигать 80–400 мг/кг, что близко к его летальной концентрации (713 мг/кг). Исследования компании Nalco показали, что при концентрации сероводорода в жидкой фазе 9,2 мг/кг, содержание в газовой фазе возрастает до 2070 мг/кг [8]. В связи с этим в странах ЕС, согласно ISO 8217:2010, содержание сероводорода в мазуте не должно превышать 2 ppm.

Кроме того, указанные соединения обладают кислотными свойствами, что проявляется в их коррозионной активности, и их высокое содержание приводит к значительному уменьшению срока эксплуатации нефтехимического

и нефтеналивного оборудования. Следствием коррозии могут являться аварийные выбросы нефтесырья при его транспорте по трубопроводам, разрушении резервуаров временного содержания (РВС) и железнодорожных цистерн, что приводит к загрязнению окружающей среды высокотоксичными соединениями.

Для настоящего периода развития промышленности нефтедобычи и переработки, наряду с увеличением объемов потребления, характерно постоянное возрастание содержания в составе нефти общей серы, включая такие высокотоксичные примеси, как H_2S, CH_3SH, C_2H_5SH, C_3H_7SH. Так, за последние 20 лет относительное содержание серы в добываемой нефти выросло на 30% в США и на 50% в РФ.

Рост числа и обострение экологических проблем, вызванных указанными выше факторами, требуют совершенствования существующих и разработки новых технологий удаления низкомолекулярных примесей серы при промысловой подготовке нефтесырья и получении нефтепродуктов.

В настоящее время известны два наиболее широко применяемых промышленных способа снижения количества серосодержащих примесей в нефтяном сырье: метод окислительной щелочной демеркаптанизации [4, 9, 10] и применение различных реагентных поглотителей. В основе первого метода лежит экстракция легколетучих сернистых примесей водно-щелочными растворами, в ходе которой происходит образование сульфидов и меркаптидов. Регенерацию прореагировавшей щелочи осуществляют путем каталитического окисления кислородом в присутствии фталоцианинов кобальта до ди-, полисульфидов и свободной щелочи:

$$nNa_2S + n/2O_2 + nH_2O \xrightarrow{Kt} S_n + 2nNaOH$$

$$2RSNa + ½O_2 + H_2O \xrightarrow{Kt} RSSR + 2NaOH$$

Несмотря на сравнительную эффективность этого метода, низкую стоимость и доступность экстрагирующего реагента, для него характерны существенные недостатки: второй класс опасности реагента (щелочей) и образование больших объемов сернисто-щелочных стоков, требующих утилизации. Следует отметить, что сернисто-щелочные стоки, кроме указанных компонентов, содержат в значительных количествах (превышающих ПДК в воде) нафтеновые кислоты, ароматические (бензол, толуол и др.) и различные гетероорганические соединения, что существенно повышает токсичность этих отходов.

Механизм действия реагентного метода основан на стехиометрическом взаимодействии сульфгидрильных групп с альдегидами, продуктами их взаимодействия с аминами, производными триазина и др. [5, 7]. Этот способ эффективен в удалении сероводорода и метилмеркаптана, однако в отношении сернистых примесей от C_2 и выше он малопродуктивен. Существенный минус реагентного метода – высокая токсичность. В состав большинства поглотителей входит формальдегид [11], одно из наиболее токсичных соединений,

относящееся ко второму классу опасности и являющееся канцерогеном по определению Всемирной организации здравоохранения. Согласно гигиеническим нормативам ГН 2.1.6.1338-03, максимальная разовая ПДК формальдегида равна 0,035 мг/м^3, среднесуточная – 0,003 мг/м^3.

Альтернативной технологией удаления сернистых примесей является процесс бесщелочной окислительной демеркаптанизации, основанный на переводе H_2S и меркаптанов в нетоксичные формы (ди- и полисульфиды) кислородом воздуха непосредственно в углеводородных средах [12–14]. Реакции окисления, протекающие в углеводородном сырье, значительно ускоряются в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе переходных металлов [15–18]. Эта технология исключает стадию щелочной экстракции и, следовательно, необходимость утилизации токсичных сернисто-щелочных стоков. Кроме того, положительной стороной данного метода является значительно меньший расход реагента в сравнении с традиционными поглотителями. Эффективность подобных каталитических систем была установлена в лабораторных условиях на модельных смесях тиолов и углеводородов, что показано, например, в работе [14].

Однако в предыдущих работах не рассматривалось влияние сероводорода и состава природных углеводородов (нефти и мазута) на характер течения процесса окисления легких сульфгидрильных примесей.

В связи с этим представлялось целесообразным исследование процесса бесщелочной окислительной демеркаптанизации углеводородного сырья (сернистой нефти и темных нефтяных фракций) в лабораторных условиях, а также проведение опытно-промышленных испытаний на месторождениях и объектах переработки углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез металлокомплексных катализаторов на основе аминоэтанолов и солей меди Cu(II) проводили растворением заданных количеств сульфата и ацетата меди в водно-аминоэтанольном растворе при температуре 40°С, постоянном перемешивании и дробном введении предварительно смешанных порошков солей.

В качестве реагентов использовали пентагидрат сульфата меди (99+%) и моногидрат ацетата меди (98+%, Sigma-Aldrich, США), 2-аминоэтанол (МЭА) (ос.ч., Лаверна, Россия). Дополнительная очистка реагентов не проводилась. Для приготовления водно-аминоэтанольного раствора использовали дистиллированную воду. Улучшение совместимости с углеводородами достигали введением в раствор катализатора неионогенного ПАВ – кокамид диэтаноламин (95+%, торговое название Awaxan F, ООО «Компания Вереск», Россия).

Готовили два типа катализатора (К-1 и К-2) с различным содержанием солей меди. Типичный раствор катализатора К-1 имел следующий состав: $CuSO_4{\cdot}5H_2O$ 10% масс., $(CH_3COO)_2Cu{\cdot}H_2O$ 8% масс. (что соответствует общему содержанию меди 5,1% масс.), МЭА 62%, H_2O 20%, 0,75 г ПАВ/100 г раствора катализатора. Катализатор К-2 с меньшей концентрацией солей металлов (2,8%

масс.) при постоянной концентрации воды получали добавлением к раствору К-1 необходимого количества раствора МЭА/H_2O (содержание 2-аминоэтанола – 80% масс.).

Исследование процесса бесщелочной демеркаптанизации в лабораторных условиях проводили на следующих объектах: стабильная сернистая нефть (1,14–1,8% масс. S) месторождения Алибекмола (Республика Казахстан) с содержанием H_2S 135 ppm, CH_3SH 23 ppm, C_2H_5SH 122 ppm и 1230 ppm общих меркаптанов; топливо газоконденсатное – мазут марки 100 ГКТ, не прошедшее реагентную обработку, с содержанием H_2S 32 ppm, CH_3SH 24 ppm, C_2H_5SH 86 ppm. Образцы мазута с содержанием H_2S 54 ppm готовили введением в мазут не более 4% масс. раствора H_2S в дизельном топливе. Для приготовления раствора H_2S в дизельном топливе использовали поверочную газовую смесь $H_2S + N_2$ (ООО «Мониторинг») с содержанием сероводорода 24,9% об.

Реакцию каталитического окисления сероводорода и легких меркаптанов кислородом воздуха в среде нефти и мазута проводили в термостатированных герметичных стеклянных реакторах объемом 0,8 л при соотношении Vг/Vж = 0,3–0,6, при постоянном перемешивании и давлении газовой фазы. Отбор проб проводили в заданные моменты времени, объем стандартной пробы составлял 10,0 ± 0,2 мл. В случае мазута жидкую фазу отбирали термостатированной пипеткой. Анализ нефти на содержание общих меркаптанов проводили согласно ГОСТ 52030-2003 методом потенциометрического титрования аммиакатом азотнокислого серебра. Присутствие водорастворимых кислот и щелочей (ВКЩ) определяли по ГОСТ 6307-75. Содержание H_2S, метил- и этилмеркаптана в жидкой и паровой фазе выполняли методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл-4000» с колонкой Optima 5 (Macherey-Nagel, Германия) 25 м х 0,32 мм, газ-носитель гелий. Управление хроматографом осуществлялось программой «Хроматек Аналитик». При анализе мазута применяли его раствор в толуоле, 1 : 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований в лабораторных условиях

Как было сказано выше, заключительной стадией промысловой подготовки нефти, перед ее закачкой в трубопровод, является стадия демеркаптанизации.

Ранее в работе [12] нами была проведена лабораторная оценка активности катализаторов на основе хлоридов меди(I, II) в реакции окисления сероводорода, метил- и этилмеркаптанов кислородом воздуха в среде сернистой нефти. Эксперименты показали, что высокая степень демеркаптанизации достигалась при концентрации катализатора 0,21 г/л, отсутствие H_2S и CH_3SH наблюдалось при времени взаимодействия менее 6 ч, а остаточное содержание наиболее трудноокисляемого в этом ряду этилмеркаптана составило 34 ppm при времени контакта 20 ч (характерное время пребывания нефти в РВС при промысловой подготовке). Однако применение хлоридов меди может привести к коррозии оборудования под действием хлористого водорода, образующегося в результате гидролиза соли,

поэтому использование катализаторов на основе хлоридов в промышленных условиях нецелесообразно. По этой причине были синтезированы и испытаны аналогичные катализаторы на основе сульфата и ацетата меди.

В таблице 1 приведены результаты демеркаптанизации нефти в присутствии каталитической системы К-1. Они достаточно близки к результатам, полученным ранее на этом же объекте в присутствии катализатора на основе хлоридов меди при таком же массовом содержании металла, что указывает на отсутствие заметного влияния природы кислотного остатка на активность каталитической системы [12]. Так, при концентрации 0,21 г/л остаточное содержание этилмеркаптана составило 35,3 ppm при норме РФ на содержание C_2H_5SH 40 ppm (табл. 1). Интерес представляла также оценка возможности проведения демеркаптанизации при более низком содержании солей металлов. При содержании меди 2,8% масс. (катализатор К-2) и концентрации катализатора 0,22 г/л наблюдаемое остаточное содержание этилмеркаптана при времени контакта 20 ч составило 47,0 ppm, а отсутствие сероводорода и метилмеркаптанов наблюдалось уже через 6 ч. Это говорит о том, что глубокая степень демеркаптанизации по сероводороду и метилмеркаптану достигается и при низком содержании переходного металла в катализаторе, необходимую же степень очистки от этилмеркаптана в присутствии катализатора К-2 можно достичь при начальном содержании этилмеркаптана в исходном сырье менее 100 ppm, при увеличении концентрации этилмеркаптана требуется повысить концентрацию катализатора.

Таблица 1. Влияние концентрации катализатора окисления на степень превращения сероводорода и легких меркаптанов в среде нефти

$C_{кат}$, г/л	*t*, ч	H_2S, ppm	CH_3SH, ppm	C_2H_5SH, ppm	г H_2S/ г кат	г $S_{общ}$/ г кат
0,14	3	0	6,0	81,0	0,94	1,58
	6	0	2,6	61,4		
	20	0	0	48,2		
0,21	3	0	5,0	62,3	0,62	1,10
	6	0	0	48,0		
	20	0	0	35,3		
0,36	3	0	0	47,1	0,37	0,71
	6	0	0	14,7		
	20	0	0	9,5		

Примечание: Катализатор К-1 (содержание меди 5,1% масс.). Начальное содержание: H_2S 135 ppm, CH_3SH 23 ppm, C_2H_5SH 122 ppm, общие меркаптаны 1230 ppm. T = 55ºС. Нефть месторождения Алибекмола.

Другим объектом, прошедшим лабораторные испытания по демеркаптанизации, была тяжелая фракция переработки нефти – газоконденсатный мазут, полученный на стадии висбрекинга. Этот объект существенно отличается от нефти по своим реологическим свойствам, что в первую очередь характеризуется более высокой вязкостью даже при температуре 90°С. Эти обстоятельства усложняли процесс проведения лабораторных и промышленных испытаний. В таблице 2 приведен ряд

результатов, полученных при лабораторных испытаниях катализаторов окисления сероводорода и меркаптанов в среде мазута. Видно, что полное удаление сероводорода наблюдалось уже при времени контакта 2 ч и температуре 90°С. Содержание этилмеркаптана снизилось до 6,2 ppm при его начальном содержании 86 ppm и времени взаимодействия 4 ч. Увеличение концентрации катализатора приводило к ускорению процессов и отсутствию этилмеркаптана через 4 ч, а при концентрации 0,135 г/л – этилмеркаптан не детектировался уже через 2 ч. Снижение температуры до 80°С практически не сказывалось на эффективности катализаторов при поглощении сероводорода при его начальной концентрации 32 ppm, но отмечалось значительное снижение активности по метил- и этилмеркаптану. Так, при времени контакта 4 ч остаточное содержание этилмеркаптана составляло 8–9 ppm (Табл. 2, эксперимент *).

Таблица 2. Влияние концентрации катализатора окисления на степень превращения сероводорода и легких меркаптанов в среде газоконденсатного мазута

Расход, г/л	Время, ч	Т, °С	H_2S, ppm	CH_3SH, ppm	C_2H_5SH, ppm	ВКЩ
0,045	2	90	отсутствует	4,5	21,4	отсутствуют
	4		отсутствует	отсутствует	6,2	отсутствуют
0,09	2	90	отсутствует	отсутствует	11,6	отсутствуют
	4		отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствуют
0,135	2	90	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствуют
	4		отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствуют
0,09	2	80	отсутствует	10,5	38,7	отсутствуют
	4		отсутствует	отсутствует	8,9	отсутствуют
* 0,09	2	90	5,4	4,3	9,5	отсутствуют
	4		отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствуют

Примечание: Катализатор К-1 (содержание меди 5,1 % масс.). Начальное содержание: H_2S 32 ppm, CH_3SH 24 ppm, C_2H_5SH 86 ppm, общие меркаптаны 1370 ppm. * – H_2S 58 ppm, CH_3SH 23 ppm, C_2H_5SH 83 ppm, общие меркаптаны 1320 ppm. Vг/Vж = 0,3; ВКЩ – водорастворимые кислоты и щелочи.

Одной из основных характеристик, определяющих кондиционность мазута, является отсутствие водорастворимых кислот и щелочей (ВКЩ). Как видно из таблицы 2, в изученном интервале концентраций применяемых катализаторов, их появление не наблюдалось, что могло бы происходить при окислении компонентов мазута и следов органических оснований.

Следует отметить, что приведенные результаты были получены на индивидуальном образце мазута. В то же время, в реальных условиях концентрации сернистых примесей могут существенно изменяться в пределах, определяемых технологией процесса. По этой причине был проведен эксперимент с более высоким содержанием в образце сероводорода (58 ppm, табл. 2, *). Как видно из приведенных данных, остаточное содержание сероводорода составило 5,4 ppm при времени взаимодействия 2 ч, а полное отсутствие H_2S было отмечено через 4 ч. Кроме того, увеличение концентрации

H_2S не оказывало существенного влияния на кинетику превращения метил- и этилмеркаптана. Сравнение результатов табл. 1 и табл. 2 показывает, что активность катализаторов в среде мазута выше. Это, по-видимому, связано с более высокими температурами проведения процесса (90°С) в сравнении с температурой очистки нефти.

Результаты опытно-промышленных испытаний

Проведенные лабораторные испытания окисления тиолов в углеводородных средах показали принципиальную возможность очистки (удаления легких сернистых примесей) таких объектов, как газоконденсатный мазут и сернистая нефть. Были определены составы катализаторов и диапазоны их рабочих концентраций, необходимые для обеспечения нужной степени очистки. Однако условия проведения лабораторных и промышленных испытаний значительно отличаются. В основном это связано с переходом от статического режима проведения процесса к динамическим условиям непрерывных промышленных процессов. Другими осложнениями, возникающими при переходе от лабораторных испытаний к промышленному применению, являются изменение концентрации примесей и трудности при достижении равномерного распределения катализатора в сырьевых потоках. С целью выяснения влияния указанных факторов и определения возможности применения разрабатываемой технологии были проведены опытно-промышленные испытания разработанной технологии на месторождении Алибекмола (Казахстан) и Астраханском газоперерабатывающем заводе (АГПЗ).

На рисунке 1 приведена типичная технологическая схема узла щелочной демеркаптанизации нефти (УДН), которая была использована после незначительных изменений, необходимых для испытания процесса бесщелочной демеркаптанизации.

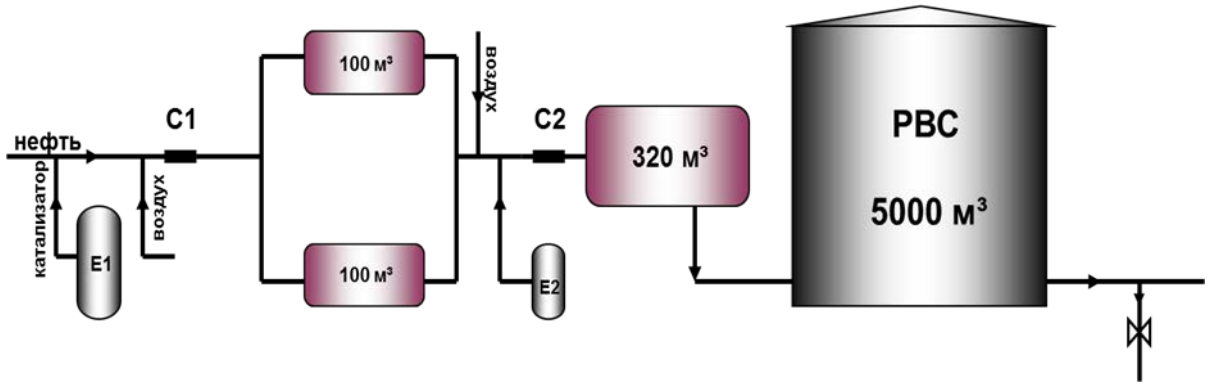


Рис. 1. Технологическая схема процесса окислительной бесщелочной демеркаптанизации нефти на месторождении. (Средний расход нефти 170 $м^3$/ч; средний расход катализатора 36,8 кг/ч; средний расход воздуха 160 $м^3$/ч; температура 55°С. Е1, Е2 – емкости с катализатором, С1 – диффузор-конфузорный смеситель, С2 – шнековый смеситель).

Процесс проводился следующим образом: катализатор непрерывно подавался из емкости Е1 в поток нефти, параллельно с ним происходила подача воздуха, и газожидкостная смесь перемешивалась в диффузор-конфузорном смесителе С1 [19], далее она поступала в емкостные отстойники общим объемом 520 м^3, дополнительно вводился воздух и производилось перемешивание в шнековом смесителе С2. Периодически осуществлялся контроль содержания примесей при выходе нефти из УДН и, в случае больших отклонений, дополнительно вводился катализатор из емкости Е2. Средний расход катализатора при установившемся режиме в ходе всего испытания не превышал 260–280 г/т, при таком расходе и времени пребывания нефти в УДН, равном 3 ч, сероводород и метилмеркаптан практически отсутствовали, тогда как содержание этилмеркаптана лежало в пределах 10–60 ppm (рис. 2). Дальнейшая очистка нефти (окисление этилмеркаптана) проходила в РВС.

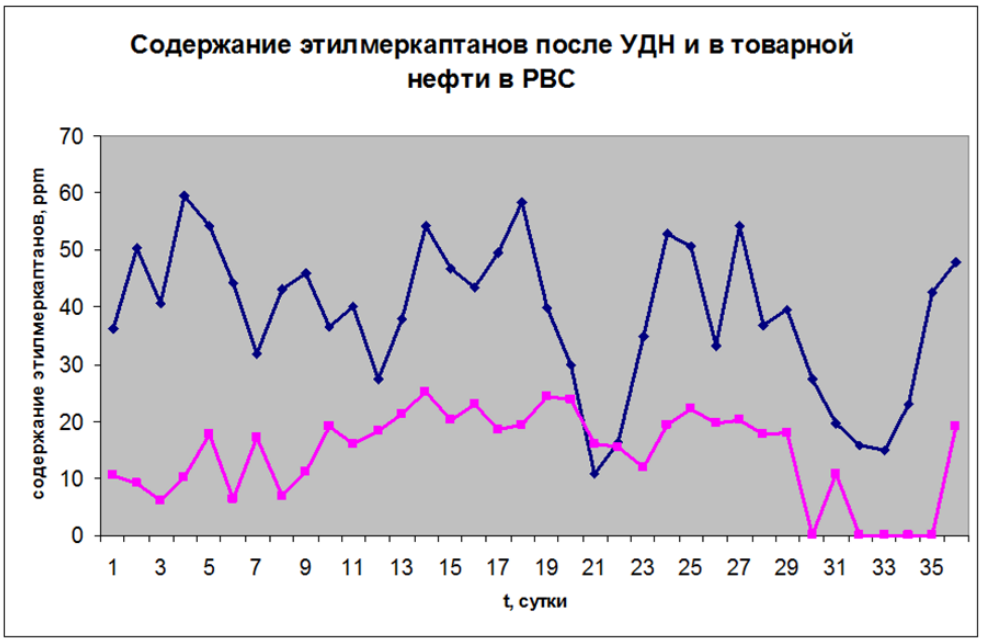


Рис. 2. Мониторинг содержания этилмеркаптанов после УДН и в товарной нефти в РВС.

На рисунке 2 приведены результаты мониторинга остаточного содержания этилмеркаптанов. Анализы проводились на выходе из УДН и после хранения в РВС перед отгрузкой товарной нефти. Как видно из представленных данных, остаточное содержание этилмеркаптана подвержено значительным колебаниям, что обусловлено различием начального состава нефти. Так, пиковая концентрация этилмеркаптана на входе в УДН достигала в ряде случаев величины 130–140 ppm при его средней концентрации за время испытаний 94 ppm, соответственно, средние содержания сероводорода и метилмеркаптана были равны 110 и 14 ppm. В ходе испытаний за 4,5 мес было подготовлено 444100 т товарной нефти с содержанием сероводорода и метилмеркаптана 0 ppm и этилмеркаптана 12 ppm, что полностью соответствует ГОСТам России и Казахстана.

Технологическая схема демеркаптанизации газоконденсатного мазута (рис. 3) принципиально не отличается от схемы промышленной очистки нефти.

Единственным существенным отличием являлась организация более интенсивного смешения катализатора с мазутом, что связано с высокой вязкостью сырья. Это достигалось использованием инжекторов и диффузор-конфузорных смесителей. Время пребывания мазута в мазутопроводе до попадания в РВС составляло 3–3,5 ч. На первых стадиях испытаний были найдены оптимальные средние расходы катализатора (75 г/т) и воздуха (0,4 нм^3 на 1 м^3 мазута). За 5 сут было очищено 5000 т мазута, в котором было следующее исходное среднее содержание компонентов: H_2S 34,5 ppm, CH_3SH 26,3 ppm, C_2H_5SH 72,2 ppm. По данным проведенного хроматографического анализа жидкой и газовой фазы (над мазутом), указанные примеси отсутствовали в товарном мазуте, что соответствует не только российскому ГОСТу 10585-2013, но и более жестким нормам ЕС (2 ppm). Анализ очищенного мазута на водорастворимые кислоты и щелочи показал их полное отсутствие.

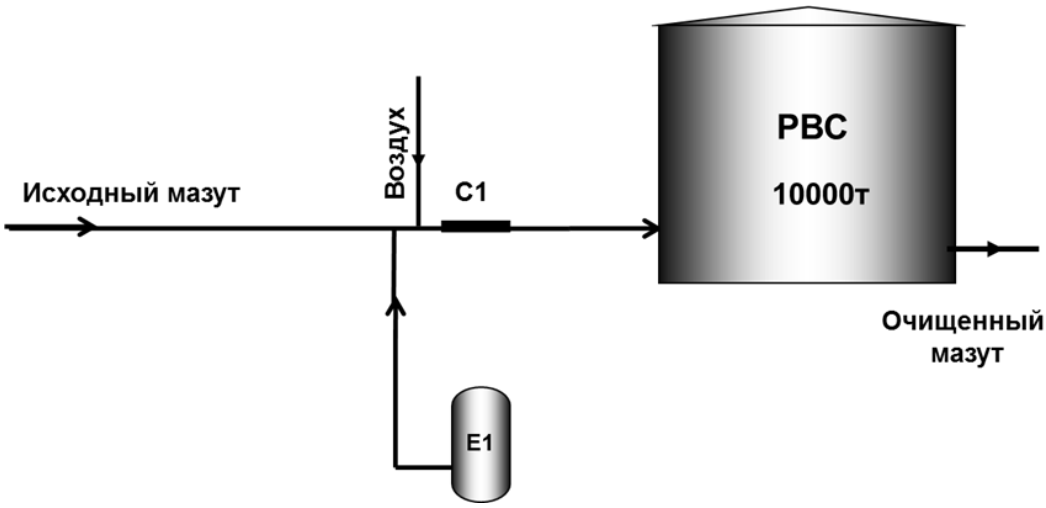


Рис. 3. Технологическая схема процесса окислительной бесщелочной демеркаптанизации газоконденсатного мазута АГПЗ. (Средний расход мазута 50 м^3/ч; средний расход катализатора 3,35 кг/ч; средний расход воздуха 20 м^3/ч; температура 90°С; Е1 – емкость с катализатором, С1 – диффузор-конфузорный смеситель).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы металлокомплексные катализаторы на основе 2-аминоэтанола, сульфата меди (II) и ацетата меди (II) с различным содержанием меди, которые были применены для исследования в лабораторных условиях реакции окисления сероводорода и низших меркаптанов кислородом воздуха в среде нефти и мазута.

Проведены опытно-промышленные испытания, продемонстрировавшие возможность успешного применения разработанных катализаторов в неэкстракционной технологии демеркаптанизации в промысловых процессах нефтеподготовки и переработки нефтяного сырья. Следует подчеркнуть, что существенным преимуществом указанной технологии перед действующими является отсутствие токсичных экологически опасных отходов. Так, количество

сернисто-щелочных стоков, образующихся в ходе экстракционной щелочной демеркаптанизации, зависящее от содержания легких сернистых примесей и лежит в пределах 2,0–3,0 л/т. При дебите нефти, например, 1 млн. т. в год, объем образующихся опасных стоков составляет 2000–3000 $м^3$, что требует их утилизации или экологически неприемлемой техники закачки в пласт.

Применение разработанной технологии позволит значительно снизить расход или полностью отказаться от введения в нефть активных токсичных реагентов. Например, в реагентном методе для очистки мазута поглотителями на основе триазина требуется 10 г реагента на 1 г H_2S (легкие меркаптаны удаляются в незначительной степени) [7]. Эффективность реагентов на основе триазина может быть повышена до 6,0 реагента на 1 г H_2S за счет добавления 20% формальдегида, но он является экологически опасным и канцерогенным веществом. Тогда как при разработанной каталитической очистке расход катализатора на 1 г H_2S составляет всего 1–2 г, причем может быть достигнуто полное удаление легких меркаптанов.

Приведенные результаты показывают, что применение предлагаемой технологии позволит снизить экологическую опасность как на стадии очистки нефти и нефтепродуктов, так и при транспортировке и хранении.

Работа выполнялась в соответствии с генеральным соглашением о сотрудничестве и принципах взаимоотношений ИХФ РАН и ООО «НПП «НефтеСинтез».

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out in accordance with the general agreement on cooperation and relationship principles between Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences and SPE “NefteSintez” LLC.

Список литературы:

1. *Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А.* Введение в экологическую химию. М.: Высшая школа, 1994. 400 с.
2. *Вольцов А.А., Ляпина Н.К., Парфенова М.А. и др.* // Нефтехимия. 1985. № 5. С. 699.
3. *Мазгаров А.М., Корнетова О.М.* Сернистые соединения углеводородного сырья. Учебно-методич. пособие. Казань: Казанский университет, 2015.
4. *Борисенкова С.А., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М.* // Росс. химический журнал (Журнал Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 1995. Т. 39. № 5. С. 87.
5. *Ветрова Т.К., Морозов В.А., Дорогочинская В.А. и др.* // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 6. С. 25.
6. Инструкция по безопасному ведению работ при разведке и разработке нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений с высоким содержанием сероводорода. М.: Госгортехнадзор России, 2000. 41 с.
7. *Турукалов М.Б.* // Нефтегазовая вертикаль. 2009. № 11. С. 56.
8. *Ситдикова А.В., Садретдинов И.Ф., Алябьев А.С., Ковин А.С., Кладов В.С.* // Нефтегазовое дело. 2012. № 2. С. 479. http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/SitdikovaAV/SitdikovaAV_2.pdf (дата обращения 01.10.2019).
9. *Ситтиг М.* Процессы окисления углеводородного сырья. М.: Химия, 1970. 300 с.

10. *Вержичинская С.В., Мостовая У.Л., Тройников А.Д., Яровая О.В.* // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. С. 53.
11. *Огородников С.К.* Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 280 с.
12. *Гаврилов Ю.А, Плетнева И.В., Силкина Е.Н.* // Известия АН. Сер. хим. 2013. № 7. С. 1590.
13. Патент 018297 ЕА, 2013.
14. *Гантман М.Г.* Дис. … канд. хим. наук. М.: МГУ, 2008.
15. *Rezvani A.M., Aghbolagh Z.S., Monfared H.H., Khandan S.* // J. Ind. Eng. Chem. 2019. V. 52. P. 42. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.021.
16. *Angelescu E., Zavoianu R., Pavel O.D. et al.* // Rev. Chim. 2007. V. 58. No. 11. P. 1104.
17. *Rezvani A.M., Zonoz F.M.* // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 22. P. 83. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.028.
18. *Rezvani A.M., Shaterian M., Akbarzadeh F., Khandan S.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 333. P. 537. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.184.
19. *Захаров В.П., Берлин А.А., Монаков Ю.Б., Дебердеев Р.Я.* Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука. 2008. 348 с.

References:

1. *Skuratov Yu.I., Duka G.G., Miziti A.* Introduction to environmental chemistry. M.: Vysshaya shkola, 1994. 400 p. [in Russian].
2. *Voltsov A.A., Lyapina N.K., Parfenova M.A. et al.* // Petroleum Chemistry USSR. 1985. No. 5. P. 699 [in Russian].
3. *Mazgarov A.M., Kornetova O.M.* Sulfur compounds of hydrocarbon raw materials. Manual. Kazan: Kazan Univ., 2015 [in Russian].
4. *Borisenkova S.A., Vildanov A.F., Mazgarov A.M.* // Rossiiskii khimicheskii zhurnal [Russian chemical journal]. 1995. V. 39. No. 5. P. 87 [in Russian].
5. *Vetrova T.K., Morozov V.A., Dorogochinskaya V.A. et al.* // Chemistry and technology of fuels and oils. 2012. V. 47. No. 6. P. 446. DOI: 10.1007/s10553-012-0322-7.
6. Instructions for the safe conduct of work during exploration and development of oil, gas and gas condensate fields with high content of hydrogen sulfide. M.: Gosgortekhnadzor Rossii, 2000. 41 p. [in Russian].
7. *Turukalov M.B.* // Neftegazovaya vertikal [Oil and gas vertical]. 2009. No. 11. P. 56. [in Russian].
8. *Sitdikova A.V., Sadretdinov I.F., Alyabiev A.S. Kovin A.S., Kladov V.S.* // Electronic scientific journal “Oil and Gas Business”. 2012. No. 2. P. 490 http://ogbus.ru/files/ogbus/eng/authors/SitdikovaAV/SitdikovaAV_2e.pdf (accessed 01.10.2019).
9. *Sittig M.* Combining oxygen and hydrocarbons for profit. Houston, TX: Gulf, 1962.
10. *Verzhichinskaya S.V., Mostovaya U.L., Troinikov A.D., Yarovaya O.V.* // Uspekhi v khimii I khimicheskoi tekhnologii [Advances in chemistry and chemical technology]. 2012. V. 26. No. 5. P. 53 [in Russian].
11. *Ogorodnikov S.K.* Formaldehyde. L.: Khimiya, 1984. 280 p. [in Russian].
12. *Gavrilov Yu.A., Pletneva I.V., Silkina E.N.* // Russian Chemical Bulletin. 2013. V. 62. No. 7. P. 1590. DOI: 10.1007 / s11172-013-0229-4.
13. Patent 018297 EA, 2013.
14. *Gantman M.G.* Ph. D. Thesis (Chemistry). Moscow, MSU, 2008 [in Russian].
15. *Rezvani A.M., Aghbolagh Z.S., Monfared H.H., Khandan S.* // J. Ind. Eng. Chem. 2019. V. 52. P. 42. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.021.
16. *Angelescu E., Zavoianu R., Pavel O.D. et al.* // Rev. Chim. 2007. V. 58. No. 11. P. 1104.
17. *Rezvani A.M., Zonoz F.M.* // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 22. P. 83. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.028.

18. *Rezvani A.M., Shaterian M., Akbarzadeh F., Khandan S.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 333. P. 537. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.184.
19. *Zakharov V.P., Berlin A.A., Monakov Yu.B., Deberdeev R.Ya.* Physicochemical fundamentals for fast liquid-phase processes. M.: Nauka, 2008. 348 p. [in Russian].