

DOI: <https://doi.org/10.25689/NP.2024.2.242-253>

EDN XBUUDM

УДК 622.276.8

Кислородно-каталитическое окисление сероводорода в нефти

¹Соловьев В.В., ¹Шаталов А.Н., ¹Сахабутдинов Р.З.,

²Коржавин А.А., ²Замашников В.В., ²Козлов Я.В.

¹Институт «ТатНИПИнефть» ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, Альметьевск,
Россия

²Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, Новосибирск, Россия

Oxygen-assisted catalytic oxidation of hydrogen sulfide in crude oil

¹V.V. Solovyev, ¹A.N. Shatalov, ¹R.Z. Sakhabutdinov,

²A.A. Korzhavin, ²V.V. Zamashchikov, ²Ya.V. Kozlov

¹TatNIPIneft Institute – PJSC TATNEFT, Almetyevsk, Russia

²Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Novosibirsk, Russia

E-mail: svv@tatnipi.ru

Аннотация. Необходимость проведения работ по очистке подготавливаемой нефти от сероводорода обусловлена требованиями, предусматривающими сдачу товарной нефти в магистральную систему по ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия». В настоящее время применяются несколько технологий, обеспечивающих снижение концентрации сероводорода до требуемого уровня, такие как использование реагентов-нейтрализаторов, технологии жидкофазного окисления сероводорода в присутствии воздуха и десорбционной очистки в колонных аппаратах отдувкой сероводорода.

Метод прямого окисления сероводорода в нефти кислородом воздуха в присутствии каталитического комплекса имеет неоспоримое экономическое преимущество в сравнении с использованием реагентов-нейтрализаторов, а при необходимости доведения нефти до первого вида качества также и с методом отдувки. Однако строительство подобных установок требует высоких капитальных вложений, что предопределило поиск новых подходов по снижению затрат на проведение процесса. Разработана технология кислородно-каталитической очистки нефти от сероводорода с совмещением транс-

порта нефти и определена оптимальная концентрация подаваемого кислорода в кислородно-воздушной смеси. Проведены исследования по обоснованию взрывопожаробезопасности технологии при смешении нефти с техническим кислородом.

Ключевые слова: нефть, сероводород, кислород, давление, температура, концентрация, расход, оптимальный, взрывопожаробезопасность, зажигание

Для цитирования: Соловьев В.В., Шаталов А.Н., Сахабутдинов Р.З., Коржавин А.А., Замашчиков В.В., Козлов Я.В. Кислородно-каталитическое окисление сероводорода в нефти // Нефтяная провинция.-2024.-№2(38).-С. 242-253. - DOI <https://doi.org/10.25689/NP.2024.2.242-253>. - EDN XBUUDM

Abstract. Removal of hydrogen sulfide from crude oil is required for delivery of commercial-quality oil to main pipeline system as per GOST R 51858-2002 "Crude petroleum. General specifications". Nowadays several technologies for reduction of hydrogen sulfide content to the required level are applied. These are technologies based on application of hydrogen sulfide chemical scavengers, technology of liquid-phase oxidation of hydrogen sulfide in presence of air and hydrogen sulfide desorption in stripping columns.

Direct oxidation of hydrogen sulfide in crude oil with atmospheric oxygen in presence of catalyst complex has an indisputable economic advantage over application of chemical scavengers, and also compared to stripping method in case the first group of oil quality is required. However, substantial capital investments required for construction of such facilities encouraged the search for new approaches to reduce process costs. Oxygen-assisted catalytic process for removal of hydrogen sulfide combined with oil transport was developed and optimal concentration of oxygen in oxygen-air mixture was determined. Research for substantiation of fire and explosion safety of the technology during mixing of crude oil and process oxygen was conducted.

Key words: oil, hydrogen sulfide, oxygen, pressure, temperature, concentration, consumption, optimal, fire and explosion safety, ignition

For citation: V.V. Solovyev, A.N. Shatalov, R.Z. Sakhabutdinov, A.A. Korzhavin, V.V. Zamashchikov, Ya.V. Kozlov Kislородно-kataliticheskoye okisleniye serovodoroda v nefti [Oxygen-assisted catalytic oxidation of hydrogen sulfide in crude oil]. Neftyanaya Provintsiya, No. 2(38), 2024. pp. 242-253. DOI <https://doi.org/10.25689/NP.2024.2.242-253>. EDN XBUUDM (in Russian)

За счет использования положительных элементов технологии окислительного процесса очистки нефти от сероводорода [1], упрощения и изменения аппаратного оформления разработана технология, в которой осуществляется контакт смеси нефти и катализатора с техническим кислородом в условиях транспорта по напорному трубопроводу, выполняющему роль

реактора идеального смешения [2]. Чтобы обеспечить успешное протекание химической реакции между кислородом и сероводородом, необходимо учитывать давление процесса, при котором кислород полностью растворяется в нефти. Это давление напрямую зависит от концентрации кислорода в поступающей газовой смеси, преимущественно состоящей из кислорода и азота, т.е. от степени чистоты получаемого для этих целей кислорода. Чем выше степень чистоты кислорода, тем ниже необходимое давление для его растворения.

Определены параметры процесса по давлению, при котором кислородно-воздушная смесь с концентрацией кислорода от 21 до 90% по объему полностью растворяется в нефти. Исследования проведены на нефти с физико-химическими свойствами, представленными в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства нефти

Место отбора	Температура, °С	Плотность, кг/м ³	Значение вязкости	
			динамическая, мПа·с	кинематическая, мм ² /с
Объект 1	20	935,5	378,8	404,8
	75	898,8	20,0	22,2
Объект 2	20	945,0	620,6	656,7
	75	910,0	34,0	37,4

Результаты расчетов на модельной нефти с объектов 1 и 2 при снижении массовой доли сероводорода от 200 до 85 и до 15 млн⁻¹, от 340 до 85 и до 15 млн⁻¹ соответственно представлены на рис. 1 и 2.

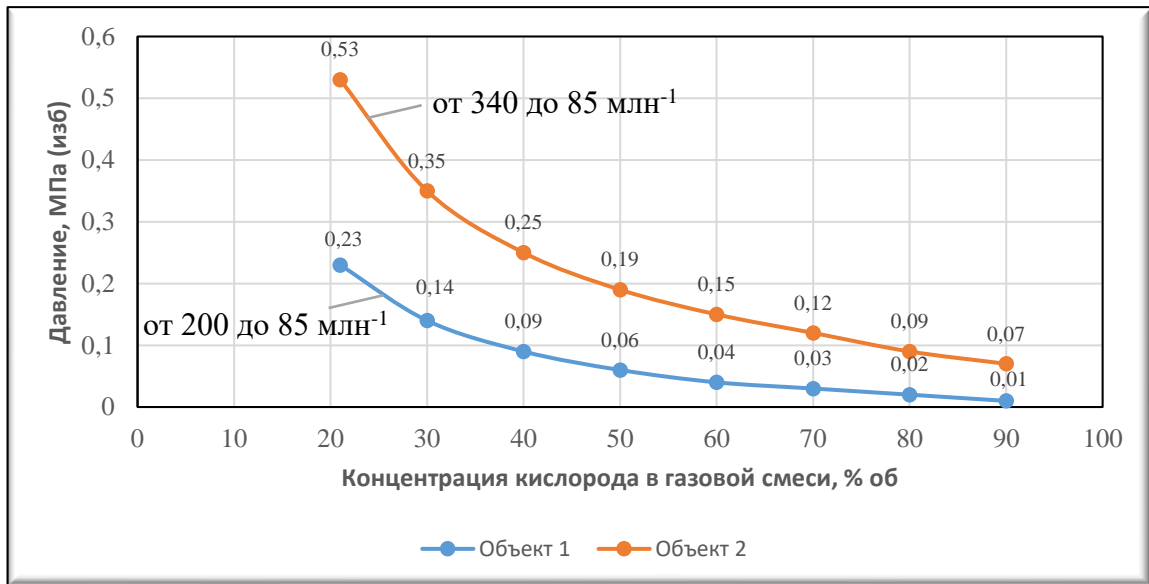


Рис. 1. Зависимость требуемого давления для растворения кислорода от его концентрации в газовой смеси (снижение массовой доли сероводорода до 85 мг/л⁻¹)

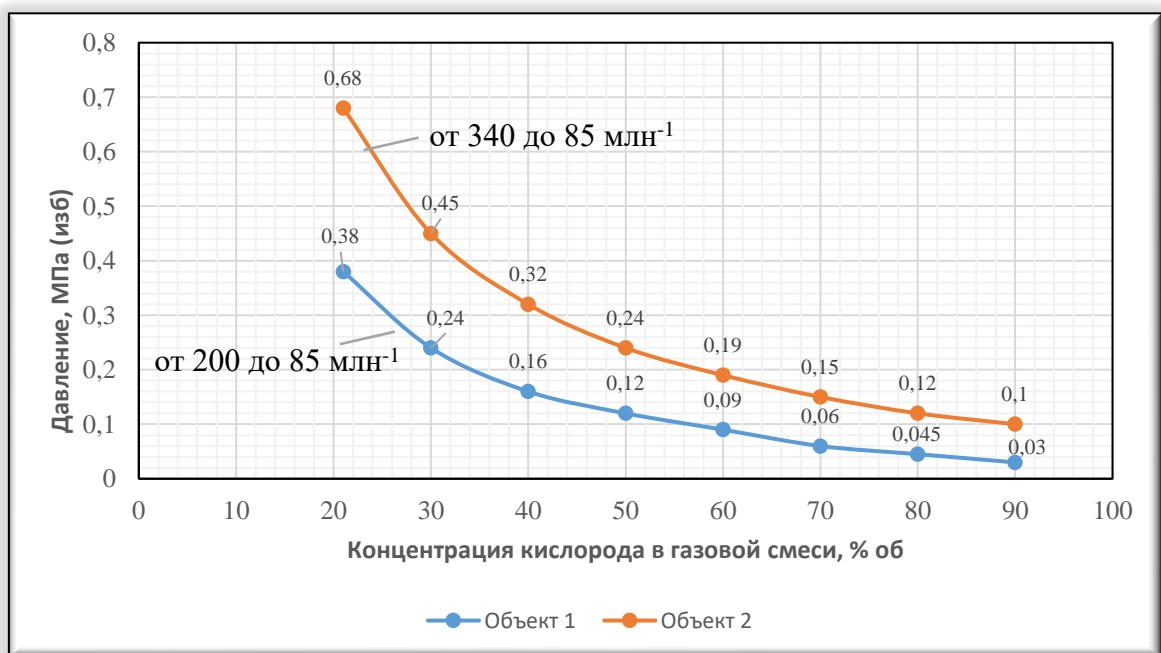


Рис. 2. Зависимость требуемого давления для растворения кислорода от его концентрации в газовой смеси (снижение массовой доли сероводорода до 15 мг/л⁻¹)

Из рис. 1 и 2 видно, что с увеличением концентрации кислорода в газовой смеси необходимое давление для его растворения снижается. Требуемое давление для растворения смеси при доведении качества нефти до

вида 1 по ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» выше, чем при условии доведения качества нефти до вида 2 в связи с большим расходом подаваемой газовой смеси, обогащенной кислородом.

Отметим, что при одинаковых условиях по температуре, расходу, концентрации кислорода и расходу нефти газовая смесь, обогащенная кислородом, растворяется в нефти с объекта 1 при более низком давлении по сравнению с объектом 2. Это объясняется различием в физико-химических свойствах добываемой продукции скважин.

При использовании кислородсодержащей газовой смеси при перекачке нефти через трубопровод возможно выделение части газа из нефти при снижении давления до атмосферного на конечном участке и при проведении сепарации в технологических аппаратах.

В табл. 2 приведены расчетные объемы газа, которые могут быть выделены из нефти, подготовленной на объекте 1, и расчетные значения давления насыщенных паров (ДНП) нефти при снижении давления с 0,7 Мпа (изб.) до атмосферного при подаче в нефть газовых смесей с различной концентрацией кислорода для окисления сероводорода.

Таблица 2

Расход выделившегося газа из нефти в трубопроводе и ДНП товарной нефти на объекте 1

Объемная доля кислорода в газовой смеси, %	Расход подаваемой смеси / выделившегося газа, м ³ /ч*	Расход подаваемой смеси / выделившегося газа, м ³ /ч**	ДНП нефти, кПа		
			до подачи газовой смеси	на конечном участке нефтепровода*	на конечном участке нефтепровода**
21	43,3 / 29,1	70,0 / 53,1	27,15	248,2	380,8
30	30,3 / 13,2	49,0 / 28,6		164,8	247,3
40	22,8 / 3,6	36,8 / 14,0		116,2	169,5
50	18,2 / 0	29,4 / 4,9		87,0	122,9
60	15,2 / 0	24,5 / 0		67,6	91,8
70	13,0 / 0	21,0 / 0		53,7	69,6
80	11,4 / 0	18,4 / 0		43,5	53,0
90	10,1 / 0	16,3 / 0		35,7	40,0

* – доведение качества нефти до вида 2;
** – доведение качества нефти до вида 1

По данным табл. 2 можно сделать вывод, что при условиях транспортировки нефти с объекта 1 и подаче обогащенной кислородом смеси в нефть с содержанием кислорода 70% объемом 13 м³/ч не будет наблюдаться выделение газа при движении нефти по трубопроводу и постепенном снижении давления до атмосферного (достижение качества нефти до вида 2). При этом ДНП возрастает с 27,15 до 53,7 кПа.

При использовании смеси, содержащей 80% кислорода, с расходом 18,4 м³/ч также не наблюдается отделения газовой фазы (достигается качество нефти, соответствующее виду 1). В результате давление насыщенных паров нефти возрастает с 27,15 до 53,0 кПа.

Для определения оптимальной концентрации кислорода в газовой смеси проведены исследования при идентичных условиях по расходу каталитического комплекса, температуре нефти и расходе окислителя. Давление в системе снижали постепенно, сначала с 1,1 до 0,5 МПа (абс.), затем до 0,1 МПа (абс.). Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Определение оптимальной концентрации кислорода, подаваемого в товарную нефть с объекта 1

Номер опыта	Концентрация кислорода в кислородно-воздушной смеси, %	Исходная массовая доля сероводорода, млн ⁻¹	Расход выделившегося газа, кг	Количество (выход) товарной нефти, кг/т нефти	Остаточная массовая доля H ₂ S, млн ⁻¹
1	21	300	2,10	997,90	8
2	61	320	0,02	999,98	6
3	62	334	0	1000	7
4	70	310	0	1000	9
5	80	323	0	1000	5
6	90	317	0	1000	8

По полученным результатам из табл. 3 следует, что подача обогащенного кислородом воздуха с концентрацией не ниже 62% об. позволяет исключить убыль массы нефти за счет уменьшения поступления в систему большого объема балластного газа – азота, который при снижении давления

увлекает с собой углеводородные компоненты нефти. Поэтому концентрация кислорода в смеси, которая составляет не ниже 62% об., является оптимальной для нефти, физико-химические свойства которой представлены в табл. 1.

Следует отметить, что чем ниже вязкость и плотность нефти, тем выше необходимая концентрация кислорода в подаваемой воздушной смеси для обеспечения требуемого качества нефти по показателю ДНП и исключения убыли его массы.

Проведены исследования по оценке и обоснованию взрывопожаробезопасности технологии при смешении нефти с кислородом различной концентрации в кислородно-воздушной смеси.

Исследована возможность воспламенения нефти в результате резкого добавления кислорода, при котором происходит мгновенное повышение давления, что приводит к росту температуры вследствие сжатия, и оценена вероятность воспламенения образовавшейся смеси легких углеводородов с кислородом.

С помощью форвакуумного насоса в лабораторном реакторе создавалось разрежение и открывался вентиль, соединяющий сосуд с нефтью, при этом нефть поступала в реактор, и вентиль закрывался. Далее реактор, заполненный нефтью, нагревался до 80 – 100°С. Ресивер наполнялся кислородом до необходимого давления. После открытия клапана, соединяющего реактор с ресивером, измерялись температура реактора с нефтью, температура газа над поверхностью нефти и давление в реакторе. Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 3.

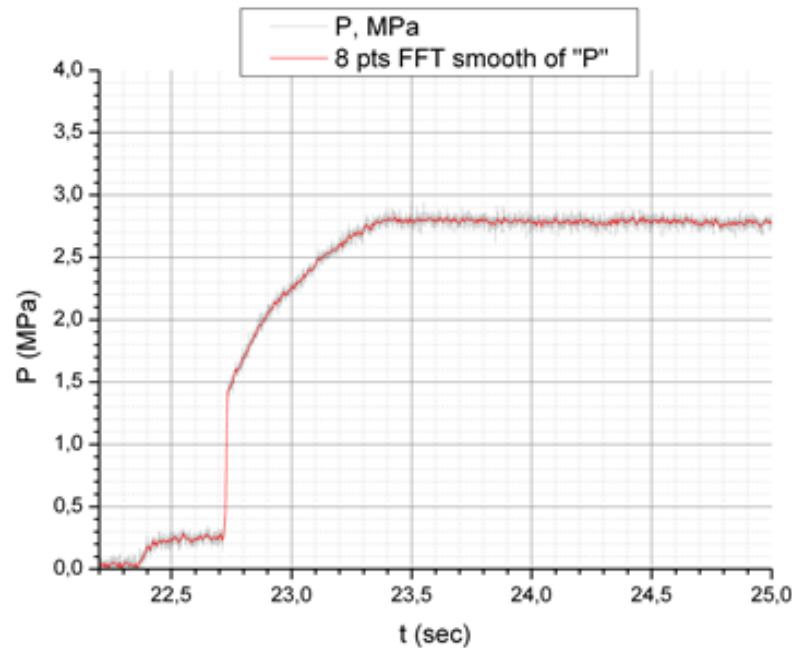


Рис. 3. Зависимость прироста давления от времени

Из рис. 3 видно, что время роста давления составляет до 1 сек., прирост давления – 2,75 МПа. В процессе сжатия температура увеличилась, по оценкам, от 85 до 150°C, при этом воспламенение не наблюдалось.

Далее в реактор еще добавлялся кислород до давления 3,5 МПа. Затем сосуд в течение 10 мин выдерживался при температуре 90°C и давлении 3,5 МПа – воспламенения не произошло.

Сероводород окисляется с образованием элементарной серы в соответствии с уравнениями [3]:



Вследствие протекания реакции окисления 200 млн⁻¹ сероводорода кислородом теоретически разогрев 1 кг нефти должен составлять менее 1°C. Экспериментальными методами не удалось зарегистрировать увеличение температуры нефти. Таким образом, разогрев нефти не представляет опасности.

Определено, что образование взрывопожароопасной ситуации возможно только при наличии источника зажигания внутри замкнутой системы, что в условиях нефтепровода маловероятно. При искусственном зажигании смеси нефти с кислородом возможно диффузионное горение с почти полным выгоранием кислорода и большим ростом давления в системе. При отсутствии источника зажигания опасность возникновения вспышки, воспламенения, горения и взрыва исключается при любой концентрации кислорода в смеси его с азотом и парами нефти.

При концентрации кислорода в кислородно-азотной смеси ниже 10% об. исключается возможность зажигания и диффузионного горения нефти при любых условиях, т.е. нефть способна к воспламенению при ее зажигании при концентрации кислорода в смеси выше 10% об. В условиях реализации процесса кислородной окислительно-каталитической очистки при вводе кислорода в поток нефти не имеются условия для воспламенения смеси как по причине отсутствия источника зажигания, так и по причине невысокой концентрации кислорода в объеме нефти, составляющей для рассматриваемых условий до $0,07 \text{ м}^3$ в 1 т нефти.

В то же время для исключения любых рисков, связанных с пожаро-взрывоопасностью технологии, с целью предотвращения образования больших объемов газовой фазы технический кислород необходимо подавать в нефтепровод с небольшим расходом в нескольких точках, которые целесообразно разместить по нефтепроводу на равноудаленных друг от друга участках для того, чтобы основная часть кислорода успевала раствориться в нефти [2].

Выводы

1. Определена оптимальная концентрация технического кислорода в кислородно-воздушной смеси при реализации технологии нейтрализации сероводорода кислородом при транспортировке нефти в трубопроводе, которая составляет не ниже 62% об.

2. Принимая во внимание малую вероятность образования и накопления в трубопроводе смеси кислорода и низкомолекулярных углеводородов, а также возникновения источника зажигания на границе жидкой и газовой фаз, учитывая отсутствие замкнутости системы и применение необходимых предохранительных устройств в зоне подачи кислорода, использование предлагаемой технологии окисления сероводорода техническим кислородом в нефтепроводе в целом является безопасным при строгом соблюдении стандартных требований взрывопожаробезопасности.

Список литературы

1. Окислительно-каталитический процесс ДМС-1МА для очистки тяжелых нефтей от сероводорода и меркаптанов / А.Ф. Вильданов [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2012. – № 11. – С. 138-140.
2. Патент N 2783439 Российская Федерация, МПК C10G 27/04 (2006.01), C10G 27/06 (2006.01). Установка очистки нефти от сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов: N 2022104471: заявлено 21.02.2022: опубликовано 14.11.2022 / Шаталов А.Н., Соловьев В.В., Гарифуллин Р.М. ; патентообладатель Публичное акционерное общество «Татнефть» имени В.Д. Шашина.
3. Жидкофазное окисление сероводорода в нефти молекулярным кислородом в присутствии аммиачного раствора фталоцианина кобальта / О.М. Корнетова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 9. – С. 1363-1368.

References

1. Vildanov A.F., et al. *Okislitelno-kataliticheskiy protsess DMS-1MA dlya ochistki tyazhelykh neftey ot serovodoroda i merkaptanov* [AMF-1MA oxidation-catalytic process for removal of hydrogen sulfide and mercaptans from heavy oil]. *Neftyanoje Khozaistvo* [Oil Industry], 2012, No. 11, pp. 138-140. (in Russian)
2. Shatalov A.N., Solovjev V.V., Garifullin R.M. *Ustanovka ochistki nefi ot serovodoroda i nizkomolekulyarnykh merkaptanov* [Unit for removal of hydrogen sulfide and low molecular weight mercaptans from crude oil]. Patent RF No. 2783439, 2022. (in Russian)

3. Kornetova O.M., et al. Liquid-phase oxidation of hydrogen sulfide in oil with molecular oxygen in the presence of an ammonia solution of cobalt phthalocyanine. Zhurnal Prikladnoy Khimii [Journal of Applied Chemistry], 2020, Vol. 93, No. 9, pp. 1363-1368. (in Russian)

Сведения об авторах

Соловьев Валерий Владимирович, научный сотрудник отдела исследования и промышленной подготовки нефти, газа и воды, институт «ТатНИПИнефть» ПАО «Татнефть» им.

В.Д. Шашина

Россия, 423458, Альметьевск, ул. Советская 186а

E-mail: svv@tatnipi.ru

Шаталов Алексей Николаевич, кандидат технических наук, заведующий лабораторией отдела исследования и промышленной подготовки нефти, газа и воды, институт «ТатНИПИнефть» ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина

Россия, 423458, Альметьевск, ул. Советская 186а

E-mail: shatalov@tatnipi.ru

Сахабутдинов Рифхат Зиннурович, доктор технических наук, главный научный сотрудник отдела исследования и промышленной подготовки нефти, газа и воды, Институт «ТатНИПИнефть» ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина

Россия, 423458, Альметьевск, ул. Советская 186а

E-mail: rifkat@tatnipi.ru

Коржавин Алексей Анатольевич, доктор технических наук, заведующий лабораторией физики и химии горения газов, Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского

Россия, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3

E-mail: korzh@kinetics.nsc.ru

Заматицков Валерий Владимирович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физики и химии горения газов, Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского

Россия, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3

E-mail: albor@kinetics.nsc.ru

Козлов Ярослав Владимирович, младший научный сотрудник лаборатории физики и химии горения газов, Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского

Россия, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3

E-mail: yaroslav@kinetics.nsc.ru

Authors

V.V. Solovyev, Research Associate, Department for Evaluation and Treatment of Oil, Gas, and Water, TatNIPIneft Institute – PJSC TATNEFT

186a, Sovetskaya st., Almetьевsk, 423458, Russian Federation

E-mail: svv@tatnipi.ru

A.N. Shatalov, PhD, Head of Laboratory, Department for Evaluation and Treatment of Oil, Gas, and Water, TatNIPIneft Institute – PJSC TATNEFT

186a, Sovetskaya st., Almetьевsk, 423458, Russian Federation
E-mail: shatalov@tatnipi.ru

R.Z. Sakhabutdinov, Dr.Sc., Senior Research Associate, Department for Evaluation and Treatment of Oil, Gas, and Water, TatNIPIneft Institute – PJSC TATNEFT
186a, Sovetskaya st., Almetьевsk, 423458, Russian Federation
E-mail: rifkat@tatnipi.ru

A.A. Korzhavin, Dr.Sc., Head of Laboratory, Laboratory of Physics and Chemistry of Gas Combustion, Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion
3, Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation
E-mail: korzh@kinetics.nsc.ru

V.V. Zamashchikov, Dr.Sc, Leading Research Associate, Laboratory of Physics and Chemistry of Gas Combustion, Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion
3, Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation
E-mail: albor@kinetics.nsc.ru

Ya.V. Kozlov, Junior Research Associate, Laboratory of Physics and Chemistry of Gas Combustion, Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion
3, Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation
E-mail: yaroslav@kinetics.nsc.ru

Статья поступила в редакцию 12.05.2024
Принята к публикации 19.06.2024
Опубликована 30.06.2024