

Г. Р. Теляшев (асп.), М. Р. Теляшева (асп.),
Г. Г. Теляшев (д.т.н., проф., дир.) Ф. А. Арсланов (к.т.н., гл. спец.)

Способ стабилизации сероводород- и меркаптансодержащей нефти

ООО Проектно-технологический институт НХП
г. Уфа ул. Инициативная, 12, корп. 6, тел. (347) 2934083, тел./факс (347) 2404255,
e-mail: priemnaya@ptinhp.ru

G. R. Telyashev, M. R. Telyasheva, G. G. Telyashev, F. A. Arslanov

Way of stabilization of hydrogen sulphide- and mercaptancontaining oil

ООО Design – technological institute NKHP
12, Initsyativnaya Str., Ufa, Russia; ph./fax (347) 2404255, e-mail: priemnaya@ptinhp.ru

Предложен способ стабилизации и очистки нефти от сероводорода и легких меркаптанов, позволяющий существенно снизить максимальную температуру процесса, повысить степень очистки и выход нефти.

Ключевые слова: легкие меркаптаны; нефть, очистка; расчет; ректификационная колонна; сероводород; стабилизация; тарелка.

The way of stabilisation and clearing of oil from hydrogen sulphide and light mercaptans allowing essentially to lower the temperature of process, to raise degree of clearing and an oil yield is offered.

Key words: light mercaptans; oil; cleaning; calculation; rectifying column; hydrogen sulphide; stabilization; plate.

На промыслах или на головных перекачивающих станциях нефть подвергают сепарации и стабилизации с целью сокращения потерь от испарения при транспортировании и хранении¹. Во многих нефтях присутствуют также такие высокотоксичные коррозионноактивные низкикипящие серосодержащие соединения, как сероводород (H_2S) и легкие меркаптаны (CH_3SH – метилмеркаптан и C_2H_5SH – этилмеркаптан), которые подлежат удалению перед отправкой потребителю². Основное количество их удаляется на стадиях сепарации и стабилизации нефти вместе с низкикипящими углеводородами, но даже после этого нефть может не удовлетворять требованиям госстандарта³. В соответствии с требованиями данного стандарта остаточное содержание H_2S и $CH_3SH + C_2H_5SH$ в нефти вида 1 не должно превышать 20 и 40 ppm соответственно. Поэтому задача оптимального совмещения процессов стабилизации и очистки нефти от этих соединений является актуальной.

Основные способы совмещенной стабилизации и очистки нефти от сероводорода и легких меркаптанов^{4–7} ориентированы больше на условия нефтеперерабатывающих заводов, чем на промысловые условия, и имеют ряд недостатков, основными из которых являются сле-

дующие: большие энергозатраты, высокая температура, низкая эффективность, низкий выход товарной нефти, потеря ею ценных низкокипящих бензиновых компонентов, а в случае применения реагента – попадание продуктов реакции в товарную нефть.

В данной работе предлагается способ совмещенной технологии стабилизации и очистки нефти от сероводорода и легких меркаптанов физическим методом, ориентированный на условия нефтепромыслов. Данный способ включает нагрев нефти и ее ректификацию в двух последовательно работающих колоннах, снабженных контактными и сливными устройствами, ввод парового орошения в низ и жидкого орошения в верх колонн и разделение их на газ стабилизации и конденсат путем охлаждения и сепарации, вывод стабильных и очищенных остатков с низа колонн и получение товарной нефти путем их смешения. Процесс осуществляют при абсолютном давлении в колоннах 0.1–0.2 МПа и температуре нагрева нефти 120–160 °С в присутствии отпаривающего агента в первой колонне с использованием ниже точки ввода сырья контактных тарелок с минимальными размерами просечных элементов (например, мелкожалюзийного типа) со сливными устройствами удвоенной глубины^{8,9}.

Дата поступления 12.10.10

Особенности предлагаемой технологии:

- в качестве отпаривающего агента используется водяной пар в количестве 0.3–0.7 % мас. на исходную нефть;
- верх первой колонны орошается нефтью в количестве 5–15 % при 40–80 °C;
- дистилляты обеих колонн охлаждаются и сепарируются совместно;
- сепарация остатка первой колонны осуществляется в буферной емкости — сепараторе за счет снижения давления относительно низа этой колонны;
- ректификация во второй колонне осуществляется в диапазоне температур 55–85 °C.

Проведение процесса при абсолютном давлении в колоннах 0.1–0.2 МПа, температуре нефти 120–160 °C в присутствии отпаривающего агента в первой колонне обеспечивает необходимый отбор дистиллятов и требуемое качество остатков колонн. Такой результат становится возможным благодаря переводу процесса в область низких температур и низкого давления, при которых, как известно, резко повышается четкость разделения смесей¹⁰.

Использование в первой колонне ниже точки ввода сырья контактных тарелок мелкожальюзийного типа обеспечивает практически беспровальность и высокую эффективность за счет мелкого диспергирования жидкой фазы на тарелке и взаимодействия с парогазовой фазой в струйном режиме в пространстве между тарелками. Кроме того, расширяется диапазон устойчивой работы тарелок и колонны в целом.

Использование сливных устройств удвоенной глубины позволяет транспортировать жидкость с тарелки в обход смежной тарелки. В результате жидкостная нагрузка тарелок снижается практически вдвое, обеспечивается возможность существенного повышения производительности колонны, повышается разделительная способность (эффективность) тарелки за счет улучшения неблагоприятного для процесса ректификации мольного отношения жидкость/пар.

Использование водяного пара в качестве отпаривающего агента в первой колонне обеспечивает достаточную степень очистки основной массы нефти от сероводорода и легких меркаптанов при умеренном (0.3–0.7 % мас.) его расходе. Улучшаются также условия конденсации дистиллята колонны в парогазовой фазе.

Орошение верха первой колонны нефтью в количестве 5–15 % при 40–80 °C позволяет проводить процесс при низком давлении за счет исключения подачи в колонну острого орошения.

Совместное осуществление охлаждения и сепарации дистиллятов колонн упрощает технологическую схему установки.

Сепарация остатка первой колонны в буферной емкости — сепараторе за счет снижения давления относительно низа этой колонны позволяет дополнительно удалить из нефти газовые компоненты и способствует тем самым снижению содержания в нефти сероводорода и легких меркаптанов и повышению глубины ее стабилизации.

Осуществление ректификации во второй колонне в области относительно низких температур (55–85 °C) и давления (0.1–0.2 МПа) способствует повышению степени очистки и глубины стабилизации конденсата углеводородов.

Совокупность указанных отличительных признаков предлагаемого технического решения поставленной задачи позволяет получить товарную нефть, удовлетворяющую современным требованиям по показателю стабильности и степени очистки от сероводорода и легких меркаптанов.

На рис. 1 представлена принципиальная технологическая схема установки (насосы не указаны).

Основными аппаратами установки являются две ректификационные колонны — колонна 1 и колонна 2. Сероводород- и меркаптано-содержащую нефть из блока обезвоживания и обессоливания подают на установку по линии I. Основную часть нефти направляют в теплообменник 3, где нефть нагревают за счет тепла остатка первой колонны. Далее этот поток направляют в печь 4 и выводят из нее по линии II в виде парогазожидкостной смеси. Данную смесь делят на две части в пропорции, обеспечивающей примерно равное количество жидкости с учетом количества жидкости, образованной верхним орошением (в соответствии с технологическим расчетом) и вводят в ректификационную колонну 1, снабженную тарелками с минимальными размерами просечных элементов и каплеотбойником. Сливные устройства тарелок выше зоны питания имеют обычную глубину (равную расстоянию между тарелками), а ниже зоны питания — удвоенную глубину. Потоки сырья вводят порознь на две смежные тарелки, жидкие фазы этих потоков транспортируют также порознь по тарелкам с номерами разной четности. В качестве орошения в верх колонны 1 подают часть исходной нефти по линии III. Паровое орошение внизу колонны создают путем ввода по линии IV водяного пара в качестве отпаривающего агента.

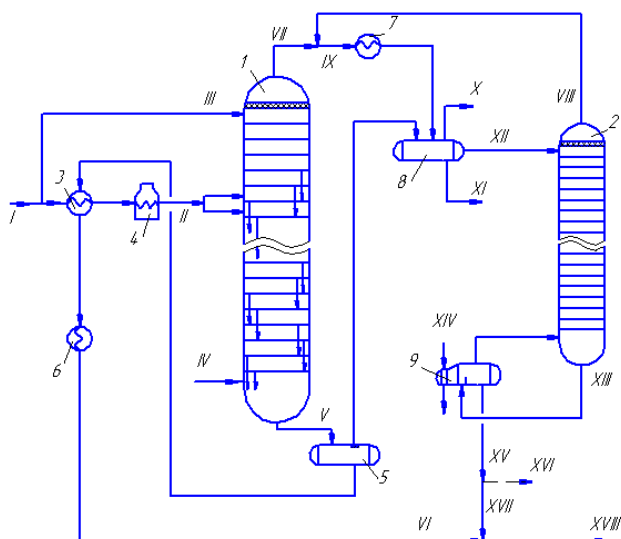


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема установки: 1, 2 – колонны (K-1, K-2); 3, 6 – теплообменники; 4 – печь; 5 – буферная емкость – сепаратор; 7 – холодильник; 8 – газосепаратор; 9 – кипятильник; I – обезвоженная и обессоленная нефть; II – нагретая нефть в K-1; III – нефть на орошение K-1; IV – водный пар; V – остаток K-1; VI – нефть стабилизированная и очищенная в K-1; VII – парогазовая смесь из K-1; VIII – парогазовая смесь из K-2; IX – суммарная парогазовая смесь из K-1 и K-2; X – концентрат сероводорода и легких меркаптанов на очистку; XI – водяной конденсат; XII – углеводородный конденсат; XIII – остаток колонны K-2; XIV – теплоноситель; XV – газовый бензин; XVI – газовый бензин – растворитель; XVII – газовый бензин на смешение с нефтью; XVIII – товарная нефть.

Остаток колонны 1 подают самотеком по линии V в буферную емкость – сепаратор 5, поток с низа буферной емкости пропускают через теплообменники 3 и 6 и выводят по линии VI. С верха колонны 1 выводят по линии VII дистиллят в парогазовой фазе и совместно с дистиллятом второй колонны, поступающим по линии VIII, направляют по линии IX на охлаждение воздухом и/или водой в соответствующий аппарат 5 и подают в газовый сепаратор 8. В этот аппарат направляют также газы из буферной емкости – сепаратора 7. Из газосепаратора 8 выводят концентрат сероводорода и легких меркаптанов в парогазовой фазе и направляют по линии X на химическую очистку. С низа газосепаратора 8 выводят тяжелую фазу жидкости (водный конденсат) по линии XI, а легкую фазу жидкости (конденсат углеводородов) выводят по линии XII и подают в колонну 2, оснащенную мелкожалюзными тарелками и каплеотбойником. С верха колонны 2 отбирают дистиллят, который на-

правляют (по линии VIII) на смешение с дистиллятом первой колонны. С низа колонны 2 по линии XIII выводят остаток и подают в кипятильник 9, подвод тепла в которую осуществляют водяным паром или другим теплоносителем по линии XIV. Парогазовую фазу из кипятильника 9 подают в качестве орошения в колонну 2, а жидкую фазу (стабилизированный и очищенный от сероводорода и легких меркаптанов конденсат углеводородов, газовый бензин) выводят по линии XV. Часть этого потока выводят по линии XVI и используют на промыслах для внутренних нужд в качестве растворителя, остальную часть подают по линии XVII на смешение с нефтью, стабилизированной и очищенной в колонне 1. Суммарный поток выводят с установки по линии XVIII в качестве товарной нефти.

Описанный способ иллюстрируется расчетным примером, приведенным в табл. 1–3. В табл. 1 приведена характеристика исходных продуктов и продуктов разделения (в скобках указаны номера потоков в соответствии с технологической схемой). В табл. 2 приведена характеристика и режимные параметры основных аппаратов – ректификационных колонн, в табл. 3 сведены основные показатели процесса.

Из представленных в табл. 1–3 данных видно, что предлагаемый способ позволяет добиться достаточной глубины стабилизации нефти (давление насыщенного пара составляет 31 кПа), практически полностью очистить ее от сероводорода, уменьшить содержание метил- и этилмеркаптанов до 29 ppm при умеренном расходе водяного пара (0.4 кг на 1 т нефти) и достаточно высоком выходе товарной нефти: если условно отнести к потерям направляемый на очистку концентрат сероводорода и меркаптанов, а также дренированную воду, содержащуюся в исходной нефти, то выход товарной нефти составляет 98.55% мас.

Использование предлагаемого способа позволяет получить следующий положительный эффект:

- существенное упрощение технологической схемы установки;
- существенное снижение максимальной температуры процесса (с 220–260 °С до 120–160 °С), следствием чего является снижение энергозатрат на процесс и исключение опасности разложения серосодержащих соединений и образования дополнительного количества сероводорода;
- получение стабилизированной нефти практически без содержания сероводорода, с остаточным содержанием метил- и этилмер-

Характеристика исходных продуктов и продуктов разделения

Наименование и размерность параметра	Численное значение параметра
1. Нефть на очистку (I): - расход, кг/ч - расход, %мас. - плотность при 15 °С, кг/м ³ - молекулярная масса, кг/кмоль - содержание компонента (фракции), % мас.: • газы (до С ₄ включительно) в том числе Н ₂ С в том числе С ₁ SH в том числе С ₂ SH • выкипающие до 36 °С • выкипающие до 85 °С • выкипающие до 180 °С • выкипающие до 360 °С • выкипающие выше 360 °С • Н ₂ О	500000 100 855.0 193.1 0.3340 0.0322 0.0045 0.0131 0.8240 3.2982 19.1952 71.2552 28.2900 0.4548
2. Водяной пар в первую колонну (IV): - расход, кг/ч - расход, % мас. - плотность при нормальных условиях, кг/нм ³ - молекулярная масса, кг/кмоль - содержание компонента (фракции), % мас. • Н ₂ О	2000 0.400 0.804 18.02 100
3. Очищенная стабильная (товарная) нефть (XVIII): - расход, кг/ч - расход, % мас. - плотность при 15°С, кг/м ³ - молекулярная масса, кг/кмоль - содержание компонента (фракции), % мас.: • газы (до С ₄ включительно) в том числе Н ₂ С в том числе С ₁ SH в том числе С ₂ SH • выкипающие до 36°С • выкипающие до 85°С • выкипающие до 180°С • выкипающие до 360°С • выкипающие выше 360°С • Н ₂ О	492776.4 98.5493 855.6 205.8 0.0031 0.0000 0.0001 0.0028 0.1532 2.3120 18.3609 71.2569 28.7064 0.0367
4. Концентрат сероводорода и легких меркаптанов (X): - расход, кг/ч - расход, % мас. - плотность при нормальных условиях, кг/нм ³ - молекулярная масса, кг/кмоль - содержание компонента (фракции), % мас.: • до С ₄ включительно в том числе Н ₂ С в том числе С ₁ SH в том числе С ₂ SH • С ₅ и выше кипящие • Н ₂ О	5273.3 1.0546 4.461 61.78 31.2914 3.0445 0.4191 0.9740 66.5276 2.1810
5. Водный конденсат (XI): - расход, кг/ч - расход, % мас. - плотность при 15 °С, кг/м ³ - молекулярная масса, кг/кмоль - содержание компонента (фракции), % мас.: • Газы (до С ₄ включительно) в том числе Н ₂ С в том числе С ₁ SH в том числе С ₂ SH • Н ₂ О	3978.6 0.7957 1015 18.02 0.0156 0.0121 0.0017 0.0003 99.9844

Таблица 2

Характеристика и режимные параметры ректификационных колонн

Наименование и размерность параметра	Численное значение параметра	
	Колонна 1	Колонна 2
- Давление (абс), МПа:		
• верх	0.115	0.115
• низ	0.130	0.123
- Температура, °С:		
• ввод нефти	135	41
• верх	90	55
• низ	129	78
- Диаметр аппарата, м	3.2	1.2
- Число тарелок ниже ввода сырья, шт.	16	12
- Общее число тарелок, шт.	24	12
- Эффективность тарелок ниже ввода сырья, %	56.25	100
- Эффективность тарелок ниже ввода сырья, %	66.67	100

Таблица 3

Основные показатели процесса

Наименование и размерность показателя	Значение
1. Давление насыщенного пара, кПа:	
- исходная нефть	117
- товарная нефть	31
- максимально допустимое значение	66.7
2. Содержание сероводорода, ppm:	
- исходная нефть	322
- товарная нефть	0
- максимально допустимое значение	20
3. Степень очистки нефти от H ₂ S, % мас.	100
4. Минимально допустимая степень очистки нефти от H ₂ S, % мас.	93.78
5. Суммарное содержание C ₁ SH и C ₂ SH, ppm:	
- исходная нефть	176
- товарная нефть	29
- максимально допустимое значение	40
6. Степень очистки нефти от C ₁ SH и C ₂ SH, % мас.	84.2
7. Минимально допустимая степень очистки нефти от C ₁ SH и C ₂ SH, % мас.	80.4
8. Выход нефти, % мас.	98.55
9. Удельный расход водяного пара, кг/т	4.0
10. Температура исходной нефти, °С	55
11. Давление (абс.) исходной нефти, МПа	0.8
12. Температура товарной нефти, °С	60
13. Давление (абс.) товарной нефти, МПа	0.5

каптанов ниже установленной ГОСТ Р 51858 нормы;

- повышение выхода товарной нефти, сохранение в ней низкокипящих бензиновых компонентов;

- уменьшение числа получаемых продуктов, направляемых на переработку.

Литература

1. Гуревич И. Л. Технология переработки нефти и газа. — М.: Химия, 1972. — С.194.
2. Химия нефти и газа. / Под ред. В. А. Проскурякова. — Л.: Химия, 1981. — С.191.
3. ГОСТ Р 51858 «Нефть. Общие технические условия». — М.: ИПК Издательство стандартов, 2006.
4. Тронов В. П. Промысловая подготовка нефти за рубежом. — М.: Недра, 1983. — С.172.
5. ООО «НТ Нефть и газ». Установка очистки нефти от сероводорода и легких меркаптанов, 2009, www.ntng.ru.
6. Патент РФ №2218974, кл. В0 1D 19/00 20.04.1998 /Фахриев А. М., Фахриев Р. А.
7. Каспарьянц К. С. Промысловая подготовка нефти и газа. — М.: Недра, 1973. — С.151.
8. Патент РФ №2236900, кл. В01J19/32, 01.09.2003. / Сахаров В. Д. и др.
9. Теляшев Г. Г., Сахаров И. В., Арсланов Ф. А., Теляшева М. Р. Мелкожалюзийная тарелка ТМЖ и колонна с байпасированием жидкости / Новые разработки в химическом и нефтяном машиностроении. Матер. III Научно-практической конференции. — Туймазы, 2007. — С.105.
10. Рабинович А. А. и др. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: Справочник / Под ред. Е. Н. Судакова. — 3-е изд. — перераб. и доп. — М.: Химия, 1979. — С.222.