

## ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА В НЕФТИ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ АММИАЧНОГО РАСТВОРА ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА

© О. М. Корнетова, А. М. Мазгаров, А. Ф. Вильданов, И. К. Хрущева,  
Н. Р. Аюпова, И. Р. Аслямов

Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья,  
420061, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Н. Ершова, д 35-А  
E-mail: vniius.4lab@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 февраля 2020 г.  
После доработки 5 апреля 2020 г.  
Принята к публикации 15 апреля 2020 г.

*Представлены результаты исследования зависимости скорости реакции окисления сероводорода в нефти молекулярным кислородом в присутствии аммиачного раствора фталоцианина кобальта от температуры процесса, расхода катализаторного комплекса и концентрации фталоцианина кобальта в катализаторном комплексе. Показано, что скорость реакции окисления сероводорода сильно зависит от расхода катализаторного комплекса и концентрации фталоцианина кобальта в катализаторном комплексе. На основе экспериментальных данных создана математическая модель, которая с удовлетворительной точностью описывает реакцию окисления сероводорода. Расчетные значения, полученные с использованием этой математической модели, имеют хорошую сходимость с экспериментальными данными.*

Ключевые слова: сероводород; каталитическое окисление; элементная сера; аммиачный раствор фталоцианина кобальта

DOI: 10.31857/S0044461820090145

Возрастание объемов добычи нефтей, содержащих значительные количества сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов, а также постоянное ужесточение требований по содержанию этих соединений в товарной нефти требуют разработки новых эффективных технологий промысловой очистки нефтяного сырья от сероводорода и меркаптанов [1–3].

Высокое содержание сероводорода и меркаптанов характерно для нефтей и газоконденсатов Прикаспийской низменности, Волго-Уральской нефтегазоносной провинции и Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. В регионе между Волгой и Уралом и в Тимано-Печорской нефтегазоносной

провинции добываются тяжелые карбоновые нефти, которым свойственно высокое содержание сероводорода, в то время как общее содержание метил-, этилмеркаптанов не превышает 40 ppm. Нефти Прикаспийской низменности содержат и сероводород, и низкомолекулярные меркаптаны в количествах, значительно превышающих регламентные значения.

Процессы добычи, транспорта и хранения таких нефтей сопровождаются выделением значительного количества легколетучих токсичных и коррозионно-активных сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>. Присутствие в нефти сероводорода

и низкомолекулярных меркаптанов вызывает коррозионное разрушение нефтепромыслового оборудования и нефтепроводов. Разгерметизация нефтепроводов, оборудования и разлив нефти на почву и в водоемы приводят к масштабным экологическим катастрофам, а также наносят непоправимый вред здоровью человека.

Для предотвращения возможности возникновения подобных ситуаций в 2002 г. был введен в действие ГОСТ Р 51858–2002 «Нефть. Общие технические условия», согласно которому транспортируемая нефть подразделяется на 2 вида по содержанию сероводорода и меркаптанов  $C_1$ – $C_2$ . В нефти вида 1 содержание сероводорода и меркаптанов  $C_1$ – $C_2$  не должно превышать 20 и 40 ppm соответственно, вида 2 — 100 ppm для обоих показателей. До 2002 г. добываемые сернистые нефти практически не подвергались специальной очистке от сероводорода и меркаптанов из-за отсутствия простых, безотходных и приемлемых для промысловых условий технологий.

На протяжении долгих лет решением проблемы дезодорирующей очистки нефти от сероводорода и меркаптанов были технологии с использованием нейтрализаторов на основе формальдегида (аминоформальдегидные смеси) или триазина как наиболее простые, не требующие больших капитальных затрат [4, 5]. Однако в последнее время такие недостатки, как высокая токсичность формальдегида, большой расход и высокая стоимость нейтрализаторов, стимулируют исследователей к поиску новых технологий очистки нефти от сероводорода и меркаптанов, лишенных подобных недостатков [6]. Следует отметить, что применение нейтрализаторов на основе формальдегида нежелательно в связи с тем, что на российских нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятиях участились случаи коррозии и забивки нефтепромыслового оборудования и аппаратов установок первичной перегонки нефти продуктом взаимодействия сероводорода и формальдегида — полиметилсульфидом, который представляет собой труднорастворимый полимер [7–9].

Широкое использование другого метода промышленной очистки нефти от сероводорода и легких меркаптанов — отдув бессернистым углеводородным газом — ограничивается двумя существенными недостатками: во-первых, необходимостью строительства на установке подготовки нефти блока очистки отдувочного газа и утилизации кислого газа (процесс Клаус); во-вторых, физические методы очистки нефти от «активных» сернистых соединений малоэффективны по отношению к низкомолекулярным меркаптанам, в связи с чем возникает необходимость

доочищать нефть от метил- и этилмеркаптанов другими методами [10].

С вступлением в силу нового Технического регламента Евразийского экономического союза ТР ЕАЭС 045/2017 «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию», который накладывает ограничение на содержание сероводорода (не более 20 ppm) и суммарное содержание метил- и этилмеркаптанов (не более 40 ppm) в транспортируемой нефти, наблюдается увеличение спроса на новые эффективные технологии очистки сырой нефти от сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов.

Для глубокой промышленной очистки нефти от сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов наиболее привлекательными являются технологии окислительно-каталитической очистки.

Впервые в России окислительно-каталитические процессы очистки нефтяного сырья от сероводорода и легких меркаптанов (серия ДМС) разработаны в АО ВНИИУС [11]. Для тяжелых нефтей с высоким содержанием сероводорода и меркаптанов разработана технология, которая предполагает одновременное окисление сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов кислородом воздуха в присутствии катализаторного комплекса — аммиачного раствора фталоцианина кобальта [12, 13].

Цель работы — изучение основных кинетических закономерностей окисления сероводорода в нефти молекулярным кислородом в присутствии аммиачного раствора фталоцианина кобальта.

В научной литературе отсутствуют экспериментальные данные по исследованию кинетических закономерностей реакции окисления сероводорода молекулярным кислородом в углеводородной среде в присутствии аммиачного раствора фталоцианина кобальта.

### Экспериментальная часть

Исследование реакции окисления сероводорода проводили в среде нефти при атмосферном давлении и температуре 40–60°C. Аммиачный раствор фталоцианина кобальта готовили растворением порошковой формы катализатора Ивказ (торговое название фталоцианина кобальта) в 25%-ном водном растворе аммиака.

Лабораторная установка включала стеклянный цилиндрический реактор периодического действия объемом 250 мл, узел регулирования температуры в реакторе, узел подачи кислорода в реакционную массу и магнитную мешалку мощностью  $N = 3000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Сероводород — высоколетучий компонент ( $T_{\text{кип}} =$

= -60.7°C), поэтому все узлы лабораторной установки были выполнены герметично с целью исключения испарения окисляемого компонента в атмосферу. Узел регулирования температуры состоял из электроконтактного ртутного термометра, соединенного с электронным реле. Обогрев реактора производился с помощью нихромовой спирали, напряжение на котором регулировали лабораторным автотрансформатором. Постоянство температуры поддерживалось с точностью до  $\pm 0.5^\circ$  и регулировалось термостатирующей системой, состоящей из электроконтактного термометра и электронного реле. Для подачи кислорода реактор был снабжен бюреткой объемом 50 мл, к которой присоединялась уравнивательная склянка, заполненная водой. Реактор, бюретка и баллон с кислородом соединялись между собой трехходовым краном. Подача кислорода была налажена таким образом, что перед загрузкой сырья реактор и бюретку поочередно заполняли кислородом из баллона. Во время протекания процесса окисления вода в уравнивательной склянке давит на кислород в бюретке и тем самым служит для создания давления в реакторе с целью равномерного подвода кислорода в зону реакции. Затем загружали сырье и катализаторный комплекс и включали обогрев. До достижения необходимой температуры соединение между реактором и бюреткой находилось в закрытом положении. За начало реакции принимали момент достижения заданной температуры в реакторе. В этот момент включали перемешивание магнитной мешалкой и соединение реактора и бюретки ставили в открытое положение. По мере поглощения кислорода в бюретку начинает перетекать вода из уравнивательной склянки. Уровень воды в уравнивательной склянке поддерживали выше, чем уровень воды в бюретке, для сохранения постоянного давления кислорода в реакторе. Скорость подачи кислорода составляла  $1.3 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Окисление проводили в течение 15 мин. Скорость реакции окисления сероводорода определяли по скорости его расходования в реакционной массе. Анализ на содержание сероводорода в реакционной смеси проводили через равные промежутки времени методом потенциометрического титрования раствором азотнокислого аммиака серебра по ГОСТ 17323-71 (СТ СЭВ 756-77) «Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием» на приборе рН-метр-иономер Эксперт-001.

### Обсуждение результатов

При окислении сероводорода сначала происходит его поглощение аммиаком с образованием гидро-

сульфида аммония (1). Затем гидросульфид аммония окисляется до элементарной серы (2) с регенерацией аммиака:



В процессе изучения кинетики окисления сероводорода в нефти молекулярным кислородом в присутствии аммиачного раствора фталоцианина кобальта были выявлены зависимости скорости окисления сероводорода от температуры процесса, расхода катализаторного комплекса и концентрации фталоцианина кобальта в растворе катализаторного комплекса.

Изучение влияния температуры на скорость окисления сероводорода проводили при расходе катализаторного комплекса  $1400 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$  нефти и концентрации фталоцианина кобальта в катализаторном комплексе 0.05 мас% (рис. 1).

Скорость окисления сероводорода в присутствии аммиачных растворов фталоцианина кобальта в интервале температур 40–60°C незначительно зависит от температуры. Окисление происходит и при 20–30°C, но при этом требуется или более длительное время окисления, или большой расход катализаторного комплекса. Так, при расходе катализаторного комплекса  $1400 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$  нефти с концентрацией фталоцианина кобальта 0.05 мас% при температуре 30°C полное окисление сероводорода молекулярным кислородом происходит в течение 50, а при 20°C — 90 мин. В ходе опытно-промышленных испытаний установлено, что 50°C является оптимальной температурой окисления сероводорода в нефти, при которой достигается высокая эффективность очистки нефти с минимальными потерями легких фракций и

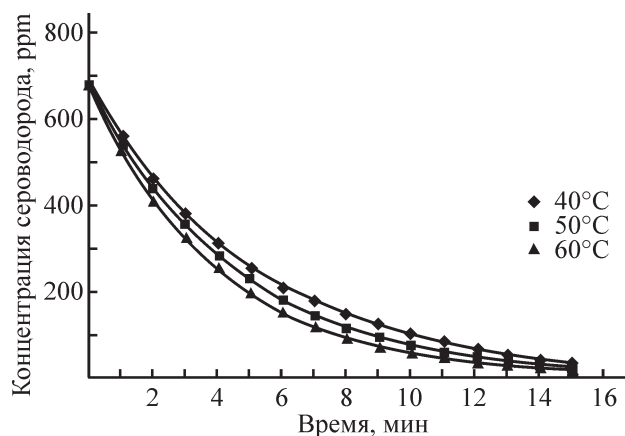


Рис. 1. Зависимость концентрации сероводорода от времени при различной температуре.

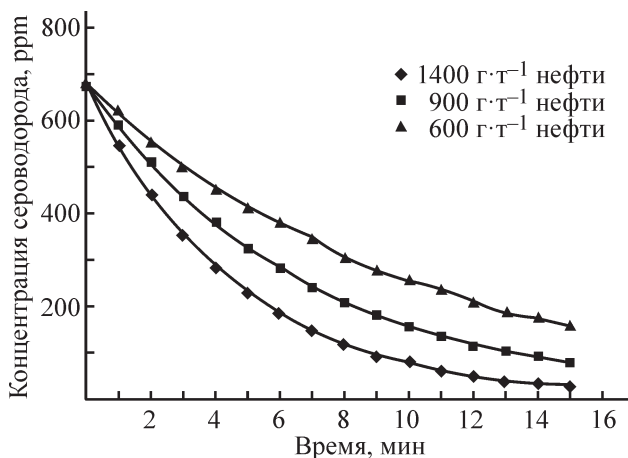


Рис. 2. Зависимость концентрации сероводорода от времени при различных расходах катализаторного комплекса.

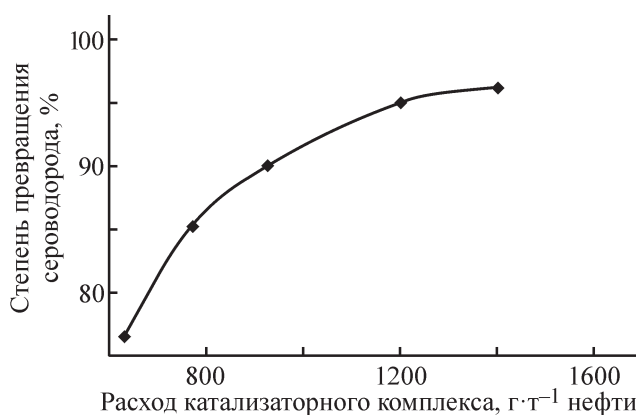


Рис. 3. Влияние расхода катализаторного комплекса на степень превращения сероводорода в течение 15 мин.

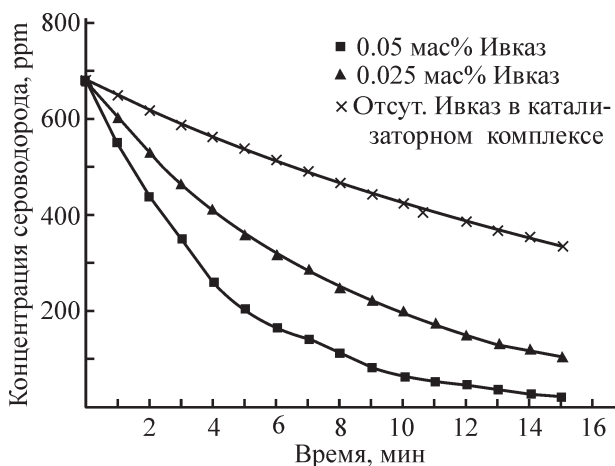


Рис. 4. Зависимость концентрации сероводорода от времени при различных концентрациях катализатора Ивказ в растворе катализаторного комплекса.

наименьшими эксплуатационными затратами. Потери легких углеводородов при проведении процесса окисления сероводорода при 50°C составляют 1.1 кг на 1 т нефти.

Изучение влияния расхода катализаторного комплекса на скорость окисления сероводорода проводили при температуре 50°C и концентрации катализатора Ивказ в катализаторном комплексе 0.05 мас% (рис. 2, 3).

Скорость окисления сероводорода в значительной степени зависит от количества введенного катализаторного комплекса. Расход катализаторного комплекса будет определяться исходя из исходной концентрации сероводорода в нефти. Экспериментально установлено, что при расчете расхода катализаторного комплекса важно учитывать, что для наиболее полного окисления сероводорода необходимо 0.5–0.8 моль  $\text{NH}_3$  и 0.01–0.05 г фталоцианинового катализатора на 1 моль  $\text{H}_2\text{S}$ . В случае, когда исходная концентрация сероводорода такая же, как в данных экспериментах (680 ppm), расход катализаторного комплекса 1400 г·т<sup>-1</sup> нефти с концентрацией фталоцианина кобальта 0.05 мас% является оптимальным, позволяющим эффективно окислить сероводород без существенного увеличения себестоимости очистки.

Изучение кинетики окисления сероводорода в зависимости от концентрации катализатора Ивказ в катализаторном комплексе проводили при температуре 50°C и расходе катализаторного комплекса 1400 г·т<sup>-1</sup> нефти (рис. 4). Сероводород в присутствии достаточного количества водного раствора аммиака можно окислять и без применения фталоцианиновых катализаторов. Однако в этом случае требуется большой расход раствора аммиака или более длительное время окисления. С увеличением расхода водного аммиака будет повышаться и содержание воды в нефти, что крайне нежелательно. Введение

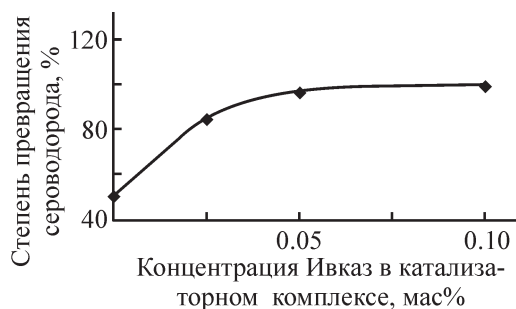


Рис. 5. Влияние концентрации фталоцианина кобальта в катализаторном комплексе на степень превращения сероводорода в течение 15 мин.

в водный аммиак 0.03–0.05 мас% фталоцианина кобальта повышает скорость окисления сероводорода в 1.5–2 раза. Увеличение концентрации катализатора выше 0.1 мас% на скорость окисления сероводорода значительного влияния не оказывает. При концентрации фталоцианина кобальта в катализаторном комплексе 0.05 мас% степень превращения сероводорода составляет более 95%, и данное значение концентрации Ивказ в катализаторном комплексе можно считать оптимальным (рис. 5).

По результатам экспериментальных данных, полученных при изучении кинетики окисления сероводорода в нефти молекулярным кислородом в присутствии аммиачного раствора фталоцианина кобальта, была создана математическая модель с использованием расчетной среды MathCad и выведено кинетическое уравнение для скорости реакции окисления сероводорода молекулярным кислородом.

Для определения порядка реакции окисления сероводорода воспользовались графическим методом. Зависимости концентрации сероводорода от времени при различной температуре не имеют вид прямой, что свидетельствует о ненулевом порядке реакции (рис. 1). Вид прямой приобретает зависимость  $\ln c = f(\tau)$  (рис. 6). Таким образом, реакция окисления сероводорода в нефти молекулярным кислородом в присутствии аммиачного раствора фталоцианина кобальта имеет первый порядок, и кинетическое уравнение для скорости реакции выглядит следующим образом:

$$\ln c = \ln c_0 - k\tau,$$

где  $c$  — концентрация сероводорода в момент времени  $\tau$ ,  $c_0$  — концентрация сероводорода в начальный момент времени,  $k$  — константа скорости реакции.

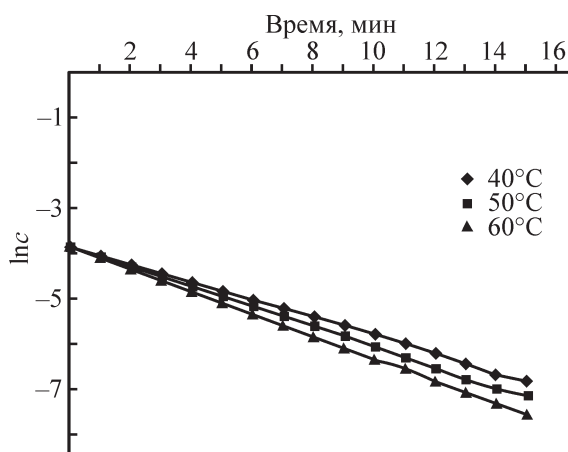


Рис. 6. Зависимость натурального логарифма концентрации сероводорода от времени при различной температуре.

Сравнение расчетных и лабораторных данных по окислению сероводорода в нефти молекулярным кислородом в присутствии аммиачного раствора фталоцианина кобальта

Время окисления, мин	Концентрация сероводорода в реакционной массе, ppm	
	эксперимент	расчет
0	680	680
5	230	213.146
10	78	66.810
15	26	20.942

На основе экспериментальных данных определена константа скорости реакции при температуре, равной температуре в реакторе (50°C), она составляет  $k = 3.867 \cdot 10^{-3}$ .

Сравнение расчетных и экспериментальных данных по окислению сероводорода в нефти молекулярным кислородом в присутствии аммиачного раствора фталоцианина кобальта при температуре 50°C, расходе катализаторного комплекса 1400 г·т<sup>-1</sup> нефти с концентрацией фталоцианина кобальта 0.05 мас% показало удовлетворительную сходимость (см. таблицу), поэтому данная математическая модель пригодна для предварительного расчета реактора окисления сероводорода в нефти.

## Выводы

Лабораторные исследования кинетики реакции окисления сероводорода молекулярным кислородом в присутствии аммиачного раствора фталоцианина кобальта показали, что, изменяя расход катализаторного комплекса и концентрацию фталоцианина кобальта в катализаторном комплексе, можно добиться необходимой глубины очистки нефти от сероводорода. Определение исходной концентрации сероводорода в нефти дает возможность рассчитать требуемый расход катализаторного комплекса.

Результаты кинетических исследований были использованы для разработки и оптимизации работы процесса ДМС-1МА. Успешная эксплуатация установки очистки тяжелой нефти от сероводорода на установке подготовки высокосернистой нефти «Кутема» Нефтегазодобывающего управления «Нурлатнефть» ПАО «Татнефть» с применением окислительно-каталитической технологии подтвердила достоверность полученных экспериментальных данных [7]. В настоящее время на установке «Кутема» достигнута глубокая очистка нефти от се-

роводорода, позволяющая снизить содержание сероводорода с 550–580 до 5–10 ppm.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Корнетова Ольга Михайловна*, н.с. АО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7898-7499>

*Мазгаров Ахмет Мазгарович*, ген. директор АО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья», проф., д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1531-497X>

*Вильданов Азат Фаридович*, зам. ген. директора по научной работе АО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья», проф., д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3796-8165>

*Хрущева Ирина Константиновна*, с.н.с. АО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья», к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1608-8911>

*Аюпова Нэля Ринатовна*, н.с. АО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья», к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7556-7808>

*Аслямов Ильдар Равилевич*, н.с. АО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0034-9232>

### Список литературы

- [1] *Исмагилов Ф. Р., Богатырев Т. С., Курочкин А. В., Денильханов М. Н., Козлова И. И.* Анализ технологий очистки нефти от сероводорода и меркаптанов на промысле // Технологии нефти и газа. 2013. № 6. С. 3–9.
- [2] *Сахабутдинов Р. З., Шаталов А. Н., Гарифуллин Р. М., Шипилов Д. Д., Мухаметгалеев Р. Р.* Подготовка и очистка нефти от сероводорода. Казань: Ихлас, 2012. С. 17–58.
- [3] *Подлеснова Е. В., Леонтьева С. А., Ботин А. А., Алаторцев Е. И., Дмитриева А. А., Боков С. А.* Основные направления снижения содержания сероводорода в нефти // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2019. № 10. С. 26–29.
- [4] *Келланд М. А.* Промысловая химия в нефтегазовой отрасли / Пер. с англ. под ред. Л. А. Магадовой. СПб: ЦОП «Профессия», 2015. С. 524–541 [*Kelland M. A.* Production chemicals for the oil and gas industry. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014].
- [5] *Bakke J. M., Buhaug J. B.* Hydrogen sulfide scavenging by 1,3,5-triazinanes. Comparison of the rates of reaction // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 1962–1965. <https://doi.org/10.1021/ie030510c>
- [6] *Хурамышин Р. Т., Исмагилов Ф. Р., Вишневская Е. Е., Исиченко И. В., Рахманов Э. В.* О необходимости перехода на новый тип поглотителей сероводорода и меркаптанов в нефти, нефтепродуктах и газе // Мир нефтепродуктов. Вестн. нефт. компаний. 2018. № 3. С. 4–10.
- [7] *Вартапетян А. Р., Зуйков А. А., Монахов А. Н., Федоров И. И.* О проблеме образования нетипичных сероорганических отложений в теплообменном оборудовании установок первичной переработки нефти // Науч.-техн. вестн. ОАО «НК «Роснефть». 2016. № 4. С. 82–86.
- [8] *Тыщенко В. А., Федоров И. И., Чернова М. М., Чернова В. М., Беркович К. В., Овчинников К. А., Долганов Р. А., Спиридонова И. В., Занозина И. И.* Моделирование процесса образования отложений, вызванных применением формальдегидсодержащих поглотителей сероводорода // Технологии нефти и газа. 2017. № 2. С. 14–17.
- [9] *Madsen H. T., Sogaard E. G.* Fouling formation during hydrogen sulfide scavenging with 1,3,5-tri-(hydroxyethyl)-hexahydro-s-triazine // Petrol. Sci. Technol. 2014. V. 32. P. 2230–2238. <https://doi.org/10.1080/10916466.2013.783066>
- [10] *Джексонов М. К., Исмагилова З. Ф., Исмагилов Ф. Р.* Исследование очистки нефти от сероводорода и меркаптанов комбинированным методом // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2018. № 11. С. 6–11.
- [11] *Мазгаров А. М., Вильданов А. Ф.* Новые катализаторы и процессы для очистки нефтей и нефтепродуктов от меркаптанов // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 5. С. 371–378 [*Mazgarov A. M., Vil'danov A. F.* New catalysts and processes for removal of mercaptans from petroleum and petroleum products // Petrol. Chem. 1999. V. 39. N 5. P. 336–343].
- [12] Пат. РФ 2272065 (опубл. 2006). Способ очистки тяжелой нефти от сероводорода.
- [13] *Вильданов А. Ф., Аслямов И. Р., Хрущева И. К., Аюпова Н. Р., Мазгаров А. М., Сафиуллина А. К.* Окислительно-каталитический процесс ДМС-1МА для очистки тяжелых нефтей от сероводорода и меркаптанов // Нефт. хоз-во. 2012. № 11. С. 138–140.