



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2004108804/04, 17.03.2004**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.03.2004(43) Дата публикации заявки: **20.08.2004**(45) Опубликовано: **27.04.2006 Бюл. № 12**(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: «Нефтяное хозяйство», №8, 1989, с. 51-
53.**SU 1421363A1, 07.09.1988.****RU 2148156 C1, 20.11.1995.**

Адрес для переписки:

**420110, г.Казань, ул. Бр. Касимовых, 50,
кв.16, А.М. Фахриеву**

(72) Автор(ы):

Фахриев Ахматфайль Магсумович (RU),**Фахриев Рустем Ахматфайлович (RU),****Фахриев Тагир Райнурович (RU)**

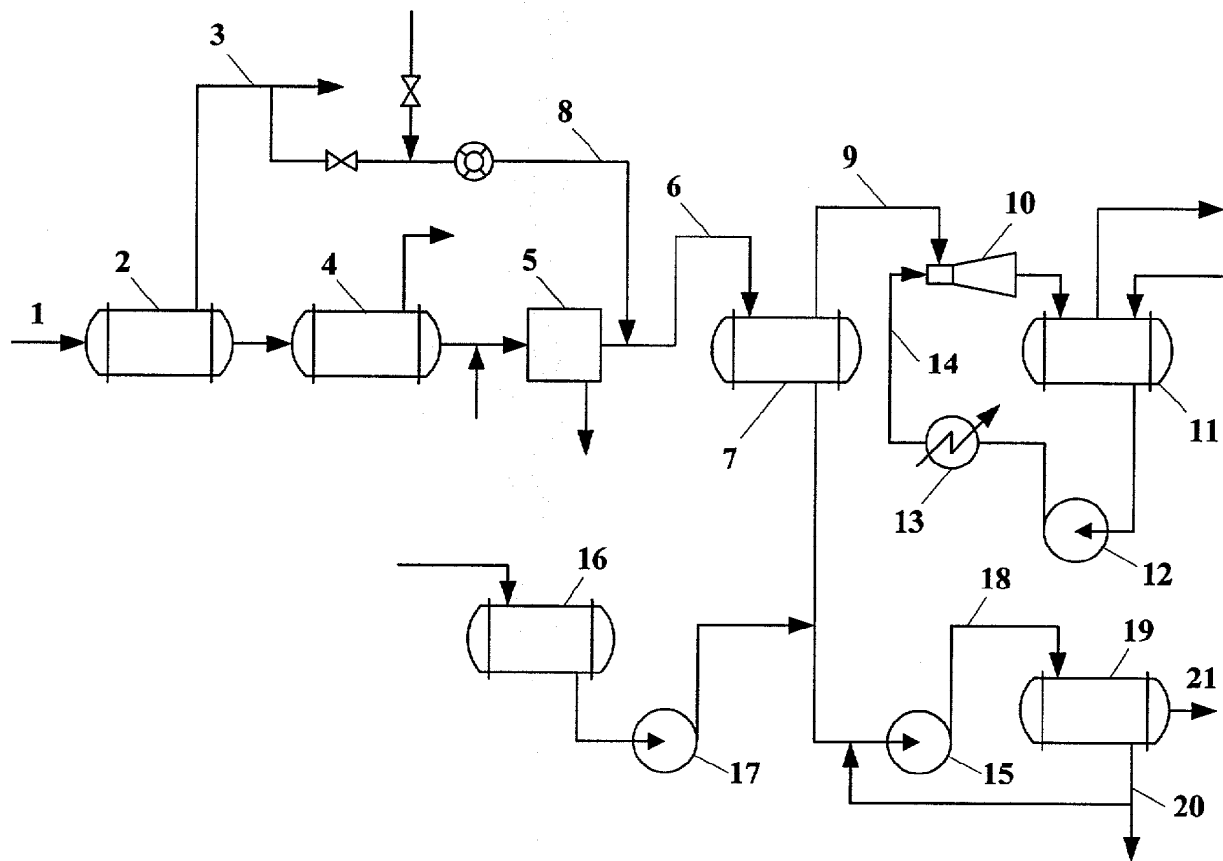
(73) Патентообладатель(и):

Фахриев Ахматфайль Магсумович (RU),**Фахриев Рустем Ахматфайлович (RU)****(54) СПОСОБ ПОДГОТОВКИ СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ НЕФТИ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу подготовки нефти к транспорту и может быть использовано в нефтегазодобывающей промышленности при подготовке сернистых нефтей, газоконденсатов с высоким содержанием сероводорода и меркаптанов. Способ заключается в подготовке сероводородсодержащей нефти путем ее многоступенчатой сепарации, включает удаление содержащегося в нефти сероводорода сепарацией при пониженном давлении (в вакууме). Сепарацию проводят при давлении, обеспечивающем

достижение не более 90%-ной степени удаления содержащегося сероводорода, после чего в нефть при перемешивании вводят химический реагент-нейтрализатор, взятый в эффективных количествах, и полученную смесь выдерживают при температуре 15-65°C в течение времени, достаточном для нейтрализации содержащегося в нефти сероводорода до требуемого уровня. Способ позволяет снизить остаточное содержание сероводорода и меркаптанов в товарной нефти до уровня современных требований при сохранении её высокого выхода. 11 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004108804/04, 17.03.2004**

(24) Effective date for property rights: **17.03.2004**

(43) Application published: **20.08.2004**

(45) Date of publication: **27.04.2006 Bull. 12**

Mail address:
**420110, g.Kazan', ul. Br. Kasimovykh, 50,
kv.16, A.M. Fakhrievu**

(72) Inventor(s):
**Fakhriev Akhmatfail' Magsumovich (RU),
Fakhriev Rustem Akhmatfailovich (RU),
Fakhriev Tagir Rajnurovich (RU)**

(73) Proprietor(s):
**Fakhriev Akhmatfail' Magsumovich (RU),
Fakhriev Rustem Akhmatfailovich (RU)**

(54) **HYDROGEN SULFIDE-CONTAINING OIL TREATMENT PROCESS**

(57) Abstract:

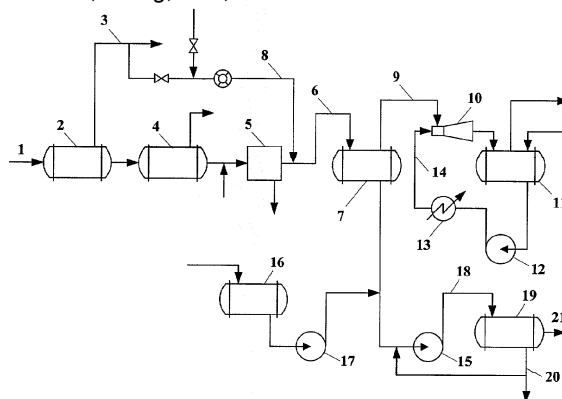
FIELD: crude oil treatment.

SUBSTANCE: invention relates to process wherein high-sulfur oils and gas condensate with high levels of hydrogen sulfide and mercaptans are prepared for transportation. Process consists in multistep separation including vacuum separation of hydrogen sulfide. Separation is carried out at pressure allowing separation no more than 90% of total hydrogen sulfide, after which oil is supplemented by effective amount of neutralization reagent and resulting mixture is then kept at 15 to 65°C over a period of time long enough to neutralize hydrogen sulfide still contained in oil to desired level.

EFFECT: lowered residual content of hydrogen

sulfide and mercaptans in commercial crude oil to existing requirements without treatment loss.

12 cl, 1 dwg, 1 tbl, 12 ex



RU 2 275 415 C2

RU 2 275 415 C2

Изобретение относится к способам подготовки нефти к транспорту и может быть использовано в нефтегазодобывающей промышленности при подготовке сернистых нефтей, газоконденсатов и их смесей (далее нефти) с высоким содержанием сероводорода и меркаптанов.

5 Известен способ подготовки нефти, в т.ч. сероводородсодержащей нефти, путем ее многоступенчатой сепарации, включающий подачу газа первой ступени сепарации (предварительно очищенного от сероводорода) на смешение с нефтью в ступени сепарации низкого давления. При этом смешение нефти с газом производят в восходящем газожидкостном потоке при истинном объемном газосодержании нефти 3-30 и расчетном
10 времени взаимодействия (перемешивания) газа с нефтью. Причем при подготовке обводненной нефти перед смешением с газом в нефть подают реагент-деэмульгатор (авт. свид. СССР № 1493280, В 01 D 19/00, 1989 г.).

Основным недостатком данного способа является то, что при подготовке нефти с высоким содержанием сероводорода не достигается высокая степень удаления
15 содержащегося сероводорода (менее 65%), и подготовленная нефть по остаточному содержанию сероводорода не удовлетворяет предъявляемым требованиям.

Известен также способ подготовки сероводородсодержащей нефти, включающий многоступенчатую сепарацию и отдувку очищенным от сероводорода углеводородным газом в концевой ступени сепарации (в концевом сепараторе) при температуре 30-70°C и
20 удельном расходе очищенного газа 5-20 м³ на 1 т нефти. При этом очистку газов сепарации проводят прямым каталитическим окислением кислородом воздуха при мольном соотношении H₂S:O₂=1:(0,55-0,6) с последующим выделением из реакционных газов образующейся элементарной серы (пат. РФ № 2071377, В 01 D 53/52, 19/00, 1997 г.).

Основным недостатком указанного способа, препятствующим его широкому
25 практическому использованию в промышленности, являются сложность проведения в промысловых условиях процесса очистки газов сепарации прямым каталитическим окислением кислородом воздуха с выделением образующейся серы, большой расход очищенного газа на отдувку (5-20 м³/т нефти), увеличение содержания общей серы в подготовленной нефти из-за содержания в газе отдувки аэрозольной серы, а также
30 загрязнение подготовленной нефти коррозионной элементарной серой. Кроме того, данный способ не обеспечивает получение подготовленной нефти, удовлетворяющей требованиям и нормам ГОСТ Р 51858-2002 по остаточному содержанию сероводорода (не более 20 ppm).

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ подготовки
35 сероводородсодержащей нефти путем ее многоступенчатой сепарации, включающий удаление содержащегося сероводорода сепарацией при пониженном давлении (в вакууме), т.е. снижением давления сепарации нефти в концевом сепараторе ниже атмосферного («Нефтяное хозяйство», № 8, 1989 г., с.51-53).

Данный способ в отличие от вышеуказанных известных способов осуществляется без
40 использования очищенного от сероводорода углеводородного газа, т.е. не требует строительства установки сероочистки газа, что значительно упрощает проведение процесса в промысловых условиях. Однако указанный способ не обеспечивает достаточно высокую степень удаления содержащегося сероводорода (менее 90 %) даже при
45 проведении процесса сепарации нефти в концевом (вакуумном) сепараторе при давлении 0,05-0,04 МПа и получении товарной нефти с остаточным содержанием сероводорода менее 20 ppm и легких метил-, этилмеркаптанов - менее 40 ppm, т.е. соответствующей требованиям ГОСТ Р 51858-2002 по их содержанию. Как показали проведенные эксперименты, снижение давления сепарации нефти в концевом (вакуумном) сепараторе
50 до 0,03 МПа и ниже обеспечивает достижение более 90%-ной степени удаления сероводорода, однако проведение процесса сепарации в глубоком вакууме приводит к уменьшению выхода товарной нефти из-за увеличения потерь (уноса) легких углеводородов C₄₊, т.е. легких бензиновых фракций с газом сепарации, отсасываемым жидкостно-газовым эжектором или вакуум-насосом. Кроме того, создание глубокого

вакуума в концевом сепараторе требует большого расхода электроэнергии из-за необходимости подачи в жидкостно-газовый эжектор большого объема рабочей жидкости (нефти, воды или водонефтяной эмульсии) с высоким давлением нагнетания (более 4-5 МПа). Эти недостатки существенно снижают эффективность процесса в целом и препятствуют широкому использованию указанного способа в нефтедобывающей промышленности.

Задачей изобретения является снижение остаточного содержания сероводорода и легких метил-, этилмеркаптанов в подготовленной нефти до уровня требований и норм ГОСТ Р 51858-2002 при сохранении высокого выхода товарной нефти, а также снижение энергозатрат на проведение процесса, снижение кислотности и коррозионности подготовленной товарной нефти.

Согласно изобретению названный технический результат достигается описываемым способом подготовки сероводородсодержащей нефти путем ее многоступенчатой сепарации, включающим удаление содержащегося в нефти сероводорода сепарацией при пониженном давлении (в вакууме), в котором сепарацию нефти проводят при давлении, обеспечивающем достижения не более 90%-ной степени удаления содержащегося сероводорода, после чего в нефть при перемешивании вводят химический реагент-нейтрализатор сероводорода, взятый в эффективных количествах, и полученную смесь выдерживают при температуре 15-65°C в течение времени, достаточном для нейтрализации содержащегося в нефти сероводорода до требуемого уровня, т.е. до уровня норм ГОСТ Р 51858.

При этом в качестве химического реагента-нейтрализатора в нефть вводят 20-40%-ный водно-щелочной раствор нитрита натрия с величиной показателя pH не ниже 10 (предпочтительно не ниже 11), взятый из расчета 0,9-2 моль (предпочтительно 1-1,5 моль) нитрита на 1 моль остаточного сероводорода, или 15-35%-ный водно-щелочной раствор пиросульфита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) или гидросульфита натрия (NaHSO_3) с pH не ниже 7,1, взятый из расчета 1-2 моль пиросульфита или 2-4 моль гидросульфита натрия на 1 моль остаточного сероводорода, или 15-35%-ный водно-щелочной раствор гидроксиламинсульфата ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot 0,5 \text{H}_2\text{SO}_4$) с pH не ниже 7,2, взятый из расчета 1-2 моль (предпочтительно 1,2-1,5 моль) гидроксиламинсульфата на 1 моль остаточного сероводорода, или 15-35%-ный водный раствор сульфита и гидросульфита натрия, содержащий сульфит и гидросульфит натрия в мольном соотношении 1:(0,3-0,9) и взятый из расчета 1-2 моль сульфита натрия на 1 моль остаточного сероводорода. В других вариантах осуществления способа в качестве химического реагента в нефть вводят около 37%-ный раствор формальдегида (формалин) и этаноламин или алкиламин $\text{C}_1\text{-C}_4$, или аммиак, взятые из расчета 1,5-3 моль формальдегида и 0,5-1 моль амина или аммиака на 1 моль остаточного сероводорода, или продукт(ы) каталитического взаимодействия формальдегида (формалина) с этаноламином и/или аммиаком в присутствии 0,1-3 мас.% щелочи (NaOH , KOH , Na_2CO_3 или K_2CO_3) в мольном соотношении формальдегид : амин (аммиак), равном 1:(0,3-0,5), взятый(е) из расчета 5-10 г продукта взаимодействия на 1 г остаточного сероводорода. В другом варианте осуществления способа в качестве химического реагента в нефть вводят 25-50%-ный водный раствор пероксида водорода и 20-45%-ный водный раствор гидроксида щелочного металла (NaOH , KOH) или аммиака, взятые из расчета 1-3 моль пероксида и 1-1,5 моль гидроксида на 1 моль остаточного сероводорода. При подготовке нефти, содержащей сероводород и меркаптаны, в нефть в качестве нейтрализатора сероводорода и легких меркаптанов вводят водно-щелочной раствор нитрита натрия с pH не ниже 11, взятый из расчета 1-2 моль нитрита на 1 моль остаточных сероводорода и легких метил-, этилмеркаптанов, или продукт(ы) каталитического взаимодействия формальдегида (формалина) с этаноламином в присутствии 0,1-3 мас.% щелочи (NaOH , KOH , Na_2CO_3 или K_2CO_3) в мольном соотношении формальдегид : амин 1:(0,4-0,6), взятый из расчета 5-10 г продукта(ов) взаимодействия на 1 г остаточных сероводорода и легких метил-, этилмеркаптанов. Для снижения расхода применяемого реагента-нейтрализатора часть отработанного раствора реагента после

отделения от подготовленной нефти возвращают в технологический процесс (в случае, когда реагент вводят в нефть в избытке от стехиометрии реакций нейтрализации остаточного сероводорода, т.е. в мольном соотношении более 1:1).

5 Сепарацию нефти при пониженном давлении проводят в концевом сепараторе при температуре 30-65°C и остаточном давлении 0,05-0,07 МПа (т.е. при ΔP в пределах 0,03-0,05 МПа) до достижения 55-90%-ной степени удаления содержащегося в нефти сероводорода. При подготовке тяжелой высокосернистой нефти с аномально высоким содержанием сероводорода для повышения эффективности удаления сероводорода за счет гидродинамического воздействия на нефть, разрушения ее метастабильного
10 состояния и увеличения коэффициента массопередачи на межфазной границе в нефть перед сепарацией при пониженном давлении может быть введен легкий (сухой) углеводородный газ, выделившийся на первой ступени сепарации, или малосернистый нефтяной газ, или природный газ, предпочтительно взятый из расчета 0,5-2,5 м³ на
15 1 м³ нефти. Причем для улучшения смешения газа с нефтью углеводородный газ вводят в трубопровод, подводящий нефть к концевому (вакуумному) сепаратору, т.е. смешение нефти с газом преимущественно проводят в подводящем нефтепроводе. Допускается также подача газа через барботер непосредственно в куб концевого сепаратора, т.е. в слой сепарируемой нефти. Поскольку применяемые в предлагаемом способе химические
20 реагенты-нейтрализаторы сероводорода являются водными растворами и практически нерастворимы в нефти и нефтепродуктах, для улучшения диспергирования их в подготавливаемой нефти целесообразно дозировать нейтрализатор в поток нефти перед центробежным нефтеперекачивающим насосом, являющимся эффективным смесительным устройством. Для улучшения диспергирования нейтрализатора в нефти в состав
25 нейтрализатора может быть дополнительно введено эффективное количество (до 0,1%) известного водорастворимого ПАВ типа наftenата, сульфонола, ОП-10, ОП-7 и т.п., а для предотвращения солеотложений в технологическом оборудовании - известного ингибитора солеотложений типа фосфата, полифосфата натрия или калия, трилона Б, НТА, НТФ, ОЭДФ, ПАФ-1 и т.п. (до 0,1-0,2%).

30 Для приготовления применяемых в предлагаемом способе водных или водно-щелочных растворов химических реагентов-нейтрализаторов используют товарные продукты: нитрит натрия технический по ГОСТ 19906 или натрий азотистокислый в растворе по ТУ 38.1021278-90 - для приготовления 20-40%-ного водно-щелочного раствора нитрита натрия, или пиросульфит натрия по ГОСТ 11683 или гидросульфит (бисульфит) натрия по ГОСТ 902 - для приготовления 15-35%-ного водно-щелочного раствора пиросульфита или
35 гидросульфита натрия, или гидроксилламинсульфат по ТУ 6-03-406. При этом в качестве щелочного агента раствора преимущественно применяют гидроксид натрия по ГОСТ 11078 или ГОСТ 2263 (или гидроксид калия по ГОСТ 9285) и/или водорастворимый органический амин, предпочтительно моно- или триэтанолламин технический. Для приготовления 15-35%-ного водного раствора сульфита и гидросульфита натрия, содержащего сульфит и
40 гидросульфит в мольном соотношении 1:(0,3-0,9), используют товарные сульфит натрия по ГОСТ 5644 и бисульфит натрия по ГОСТ 902. Для предварительного получения продукта(ов) взаимодействия формальдегида с этаноламином или с аммиаком преимущественно используют товарные формалин технический по ГОСТ 1625 (или формалин метанольный по ТУ 38.602-09-43-92) и моноэтанолламин технический по ТУ 6-02-
45 915-84 или аммиак водный технический по ГОСТ 9 (или аммиак жидкий технический по ГОСТ 6221).

Отличительными признаками предлагаемого способа являются проведение сепарации сероводородсодержащей нефти в концевом (вакуумном) сепараторе при пониженном давлении, обеспечивающем достижение не более 90%-ной степени удаления (десорбции)
50 содержащегося сероводорода, с последующей доочисткой нефти от остаточных количеств сероводорода (и легких меркаптанов) контактированием с водно-щелочным или водным раствором вышеуказанных химических реагентов-нейтрализаторов в найденных оптимальных количествах и условиях. Дополнительным отличительным признаком способа

является дополнительное введение в нефть перед сепарацией при пониженном давлении легкого (сухого) газа сепарации первой ступени или малосернистого нефтяного газа, или природного газа в вышеуказанном оптимальном количестве.

5 Анализ отобранных в процессе поиска известных технических решений показал, что в науке и технике в данной области нет технического решения, аналогичного по заявляемой совокупности признаков и преимуществ, что позволяет сделать вывод о соответствии его критериям «новизна» и «изобретательский уровень».

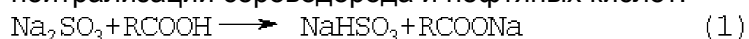
Необходимость и целесообразность проведения сепарации сероводородсодержащей нефти в концевом (вакуумном) сепараторе при давлении, обеспечивающем только 55-90%-
10 ную степень удаления содержащегося сероводорода, связана тем, что часть его (до 15% и более) находится в нефти, особенно в обводненной нефти, в хемосорбированном состоянии, в виде гидросульфид-аниона SH^- (из-за присутствия в нефти азотистых оснований и катионов щелочных и щелочно-земельных металлов и их комплексов), поэтому остаточные количества сероводорода трудно десорбируются из нефти и не
15 отдуваются вместе с выделяющимся газом сепарации. В связи с этим, для достижения требуемой степени удаления содержащегося в нефти сероводорода (до требований и норм ГОСТ Р 51858) требуется проведение сепарации нефти в концевом сепараторе при низких давлениях (в глубоком вакууме) и при повышенных температурах (более 70-80°C), а это приводит к возрастанию потерь (уноса) ценных углеводородов C_4 и выше с выделяющимся из
20 нефти газом сепарации концевой ступени, отсасываемым жидкостно-газовым эжектором или вакуум-насосом. Как показали проведенные эксперименты, основная часть сероводорода, находящаяся в свободном (молекулярном) состоянии, сравнительно легко десорбируется из нефти и отдувается выделяющимся газом сепарации концевой ступени при умеренном снижении давления сепарации (при $\Delta P=0,03-0,05$ МПа) и невысоких,
25 обычно поддерживаемых на установках подготовки нефти температурах (30-60°C), при которых не происходит значительного уноса ценных углеводородов C_4 и выше с газом сепарации концевой ступени. При последующей доочистке нефти от остаточных количеств сероводорода (и легких метил-, этилмеркаптанов) введением в нефть вышеуказанных оптимальных количеств реагента-нейтрализатора практически исключаются потери ценных
30 углеводородов C_4 и выше, сохраняется высокий выход товарной нефти и достигается снижение остаточного содержания сероводорода (и легких меркаптанов) до уровня современных требований. В этом случае очистка нефти от остаточных количеств сероводорода происходит за счет химического взаимодействия сероводорода с
35 применяемым реагентом-нейтрализатором с образованием нетоксичных и некоррозионных сернистых соединений, в большинстве случаев хорошо растворимых в воде и удаляющихся из подготовленной нефти с «подтоварной» водой при отстаивании в резервуарах товарной нефти.

Следует указать, что проведение процесса очистки высокосернистой нефти только
40 нейтрализацией сероводорода и меркаптанов предлагаемыми химическими реагентами без предварительного удаления основного количества содержащегося сероводорода сепарацией нефти при пониженном давлении в вакуумном сепараторе требует большого расхода реагентов-нейтрализаторов, приводит к значительному увеличению затрат на приобретение и транспортировку реагентов, и поэтому экономически нецелесообразно,
45 особенно при подготовке больших объемов добываемых сернистых нефтей с высоким содержанием сероводорода.

Целесообразность использования в качестве реагентов именно вышеуказанных соединений обусловлена их достаточно высокой реакционной способностью, доступностью и сравнительно низкой стоимостью, что очень важно с учетом необходимости очистки
50 больших объемов сероводородсодержащих нефтей. Следует отметить, что предлагаемый способ в принципе не исключает возможность применения для нейтрализации остаточных количеств сероводорода в нефти и других известных химических реагентов, в частности нейтрализаторов на основе продуктов взаимодействия альдегида (формальдегида, параформальдегида, фурфурола и др.) с этилендиамином, диэтилентриамином и другими

полиалкиленполиамины (пат. США № 5266185, 5284576, 5314672 и др.) или продуктов взаимодействия оксидов алкилена (этилена, пропилена) с третичным амином (пат. США № 5344555 и др.). Однако высокая стоимость применяемых полиалкиленполиаминов и оксидов алкиленов, а также низкая эффективность указанных известных нейтрализаторов не позволяет рекомендовать их практическому использованию в предлагаемом способе.

Следует указать, что в предлагаемом способе для нейтрализации остаточных количеств сероводорода наиболее целесообразно использовать 20-40%-ный водно-щелочной раствор нитрита натрия, который является сравнительно недорогим продуктом и в щелочной среде ($\text{pH} \geq 10$) способен одновременно взаимодействовать с легкими метил-, этилмеркаптанами с достаточно высокой скоростью с образованием аммиака, который при температуре подготовки нефти (20-80°C) далее взаимодействует с содержащимися в нефти нефтяными (нафтеновыми) кислотами, тем самым одновременно достигается снижение кислотности и коррозионности подготовленной товарной нефти. Эффективное снижение кислотности и коррозионности сырой нефти при обработке ее газообразным или жидким аммиаком при температурах 20-50°C и выше и давлениях 100-400 кПа описано и экспериментально подтверждено в пат. США № 6258258, С 10 G 17/22, 2001 г. В предлагаемом способе аммиак образуется в результате протекания реакций окисления остаточных количеств сероводорода и легких меркаптанов нитритом непосредственно в нефти и далее расходуется на нейтрализацию содержащихся нефтяных кислот и других кислых примесей (CO_2 , фенолов и т.п.), в результате чего отпадает необходимость специальной обработки нефти аммиаком с целью снижения ее кислотности и коррозионности. Следует указать, что водно-щелочной раствор гидросульфата также взаимодействует с сероводородом с образованием аммиака, и применение его в предлагаемом способе также обеспечивает снижение кислотности и коррозионности подготовленной товарной нефти за счет нейтрализации нефтяных кислот образующимся аммиаком. Однако гидросульфат сравнительно медленно реагирует с меркаптанами, а пиросульфит, гидросульфит и сульфит натрия вообще не взаимодействуют с меркаптанами, поэтому при подготовке сероводород- и меркаптансодержащей нефти в качестве наиболее эффективного реагента предлагается использовать именно водно-щелочной раствор нитрита натрия, обеспечивающий одновременную нейтрализацию остаточных количеств сероводорода, легких меркаптанов и нефтяных кислот. Целесообразность применения в качестве реагента водного раствора сульфита и гидросульфита натрия, содержащего сульфит и гидросульфит в мольном соотношении 1: (0,3 - 0,9), обусловлена стехиометрией протекающих реакций нейтрализации сероводорода и нефтяных кислот:



При введении в нефть раствора, содержащего избыток сульфита натрия, чем требуется по стехиометрии протекающей реакции нейтрализации сероводорода (2), т.е. в мольном соотношении сульфит : гидросульфит в растворе 1:(0,3-0,9), достигается нейтрализация содержащихся в нефти нафтеновых кислот по реакции (1) с образованием дополнительного количества гидросульфита для последующего взаимодействия с сероводородом по реакции (2), тем самым и в этом случае достигается снижение кислотности и коррозионности подготовленной нефти. Предлагаемые концентрации реагентов в применяемых растворах являются оптимальными, т.к. применение более разбавленных растворов реагентов (менее 15-20%) приводит к увеличению содержания воды в подготовленной нефти, а увеличение концентрации реагента в растворе более 35-40% нецелесообразно из-за выпадения осадка (кристаллизации) в зимнее время.

Предлагаемое количество дополнительно вводимого в нефть газа (0,5-2,5 м³/м³ нефти) подобрано с учетом того, что при введении газа в тяжелую нефть в количестве менее 0,5 м³/м³ не наблюдается существенного увеличения эффективности удаления

(десорбции) содержащегося сероводорода из сепарируемой нефти, а увеличение количества газа более $2,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ приводит к нарушению оптимальных параметров эксплуатации используемого жидкостно-газового эжектора и снижению его КПД из-за увеличения количества отсасываемого из вакуумного сепаратора газа сепарации нефти и

5 повышения давления в сепараторе.

Предлагаемый способ иллюстрируется принципиальной технологической схемой установки, приведенной на чертеже.

Установка включает подающий трубопровод 1 сырой сероводородсодержащей нефти, нефтегазовый сепаратор 2 первой ступени, трубопровод 3 отбора газа, сепаратор 4

10 второй ступени, установку 5 обезвоживания и обессоливания нефти (УОН), подводящий трубопровод 6, сепаратор 7 концевой ступени сепарации, трубопровод 8 с расходомером для подачи газа в нефть, трубопровод 9 отвода газов концевой ступени сепарации, жидкостно-газовый эжектор (ЖГЭ) 10 для создания вакуума в концевом сепараторе, сепаратор 11 рабочей жидкости ЖГЭ, насос 12 рабочей жидкости, теплообменник 13

15 рабочей жидкости, трубопровод 14 циркуляции рабочей жидкости, центробежный нефтяной насос 15, емкость 16 для применяемого реагента-нейтрализатора, дозировочный насос 17, трубопровод 18 для реакционной смеси, емкость 19 для выдержки реакционной смеси, трубопровод 20 для возврата реагента и трубопровод 21 для отбора товарной нефти.

Способ в преимущественном варианте осуществляют следующим образом.

20 Сырую сероводород- и меркаптансодержащую обводненную нефть по трубопроводу 1 подают в сепаратор 2 первой ступени и газ, отобранный из сепаратора, по трубопроводу 3 высокого давления направляют потребителю (газоперерабатывающий завод). Нефть через сепаратор 4 второй ступени (или непосредственно из сепаратора 2) поступает на УОН 5, в которой осуществляется подогрев нефтяной эмульсии до $30 - 65^\circ\text{C}$, процесс

25 термохимической деэмульсации и сброс пластовой воды. Обезвоженная и обессоленная нефть по трубопроводу 6 поступает в вакуумный сепаратор 7 концевой ступени сепарации, где из нефти десорбируются и отделяются сероводород и газообразные углеводороды, выделившиеся в процессе нагрева сырой нефти. При подготовке тяжелой карбоновой нефти с высоким содержанием сероводорода и низким содержанием

30 углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_3$ для повышения эффективности вакуумной десорбции сероводорода за счет гидродинамического воздействия на нефть, разрушения ее метастабильного состояния и увеличения коэффициента массопередачи на межфазной границе, в трубопровод 6 в поток обезвоженной нефти по трубопроводу 8 вводят расчетное количество легкого (сухого) газа первой ступени сепарации или имеющийся малосернистый

35 попутный нефтяной газ сепарации девонской нефти, или природный газ. Для исключения нарушения оптимальных режимов эксплуатации используемого ЖГЭ и, следовательно, вакуума в сепараторе 7 в сероводородсодержащую нефть вводят небольшое количество легкого газа, предпочтительно взятого из расчета $0,5\text{-}2,5 \text{ м}^3$ на 1 м^3 нефти, поступающей на концевую ступень сепарации. Сепарацию и удаление сероводорода в концевом сепараторе

40 7 проводят при температуре $30\text{-}65^\circ\text{C}$ и пониженном давлении, т.е. в вакууме.

Для сокращения потерь нефти (уноса ценных углеводородов C_4 и выше) с отсасываемыми ЖГЭ газообразными углеводородами, отводимыми по трубопроводу 9, и сохранения высокого выхода товарной нефти сепарацию проводят при остаточном давлении в сепараторе 7, обеспечивающем лишь 55-90%-ную степень удаления (десорбции)

45 содержащегося сероводорода, предпочтительно при остаточном давлении $0,07\text{-}0,05 \text{ МПа}$. При этом степень удаления сероводорода определяют по результатам периодических анализов нефти на содержание сероводорода на входе и выходе из концевого сепаратора 7 и регулируют давлением в сепараторе 7 и/или расходом легкого углеводородного газа, вводимого в нефть перед концевой ступенью сепарации. Вакуум в концевом сепараторе 7

50 создают с помощью ЖГЭ 10 за счет отсасывания газов сепарации рабочей жидкостью, в качестве которой используют воду, водонефтяную эмульсию или нефть, преимущественно пластовую воду, например сбрасываемую с УОН 5 при обезвоживании подготавливаемой нефти. Для уменьшения сероводородной и микробиологической коррозии трубопроводов

14 и оборудования насосно-эжекторной установки, включающей ЖГЭ 10, емкость-сепаратор 11, циркуляционный насос 12 и теплообменник 13, в состав циркулирующей рабочей жидкости дополнительно вводят эффективное количество (100-500 г/м³) ингибитора коррозии-бактерицида, например продукта взаимодействия формальдегида (формалина) с моноэтаноламином и/или аммиаком (пат. РФ № 2191849 и № 2197605).
5 Частично очищенную от сероводорода нефть из куба концевого сепаратора 7 подают в смесительное устройство (центробежный насос) 15, на входе в которое в поток нефти из емкости 16 с помощью дозирующего насоса 17 вводят эффективное количество химического реагента-нейтрализатора, в качестве которого преимущественно используют
10 20-40%-ный водно-щелочной раствор нитрита натрия с рН не ниже 10 (предпочтительно с рН не ниже 11), взятый из расчета 1-2 моль нитрита на 1 моль остаточных сероводорода и легких метил-, этилмеркаптанов, или продукт каталитического взаимодействия формальдегида (формалина) с моноэтаноламином, взятый из расчета 5-10 г на 1 г остаточных сероводорода и легких метил-, этилмеркаптанов. При подготовке
15 сероводородсодержащей нефти с низким содержанием легких метил-, этилмеркаптанов (менее 40 ppm) в качестве нейтрализатора сероводорода могут быть использованы и другие указанные выше химические реагенты, взятые в вышеуказанных оптимальных количествах. В проточном смесительном устройстве 15, например представляющем собой центробежный нефтяной насос, происходит эффективное смешение нефти с введенным
20 реагентом и при дальнейшем движении смеси по трубопроводу 18, последующем выдерживании ее в емкости 19 при давлении 0,1-1 МПа и температуре 15-65°C в течение 0,5-3 часов протекают вышеуказанные реакции нейтрализации остаточных количеств сероводорода и легких меркаптанов, а также нафтеновых кислот. Для уменьшения расхода применяемого реагента часть отделенного водного раствора (или нижней водонефтяной
25 эмульсии) из куба емкости 19 по трубопроводу 20 возвращают в смесительное устройство 15 для повторного использования. Часть отделенного водного раствора может быть использована также для приготовления новой порции применяемого 20-40%-ного водно-щелочного раствора нитрита натрия (или 15-35%-ного раствора другого реагента-нейтрализатора сероводорода). Подготовленная к транспорту очищенная товарная нефть
30 отводится по трубопроводу 21.

Предлагаемый способ апробирован в лабораторных условиях и иллюстрируется следующими конкретными, но не ограничивающими его примерами.

Пример 1. Тяжелую сероводородсодержащую карбоновую нефть, отобранную из сепаратора горячей ступени сепарации и содержащую 0,08 мас.% (800 мг/кг) сероводорода
35 и 0,07 мас.% меркаптановой серы, в т.ч. 30 ppm легких метил- и этилмеркаптанов, в количестве 100 мл загружают в термостатированную склянку Дрекселя, подключенную к вакуум-насосной установке, и производят сепарацию сероводородсодержащей нефти при температуре 50°C и вакууммировании $\Delta P=0,03$ МПа, т.е. при остаточном давлении в сепараторе 0,07 МПа. Затем сепарированную нефть анализируют на содержание
40 остаточного сероводорода методом потенциометрического титрования по ГОСТ 17323.

После проведения сепарации при пониженном давлении частично очищенную от сероводорода нефть из склянки Дрекселя загружают в реакционную колбу и вводят 30%-ный водно-щелочной раствор нитрита натрия с величиной рН 11,5, предварительно
45 приготовленный растворением твердого нитрита натрия по ГОСТ 19906, гидроксида натрия и триэтаноламина технического в воде, взятый из расчета 1,2 моль нитрита натрия на 1 моль остаточных сероводорода и метил-, этилмеркаптанов. Затем реакционную смесь перемешивают на магнитной мешалке при температуре 50°C и давлении 0,1 МПа. После перемешивания в течение 2 часов проводят количественный анализ очищенной нефти на
50 содержание сероводорода и меркаптанов.

Условия и результаты опыта приведены в таблице.

Примеры 2-11. Опыты проводят аналогично примеру 1 с использованием сероводородсодержащей нефти из сепаратора горячей ступени с концентрацией сероводорода 0,08 мас.% и меркаптанов 0,07 мас.%, но с введением в частично

очищенную нефть: 20%-ного водно-щелочного раствора пиросульфита натрия (по ГОСТ 11683) с рН раствора 7,1, предварительно приготовленного растворением твердых пиросульфита и гидроксида натрия в воде, взятого из расчета 1,2 моль пиросульфита на 1 моль остаточного сероводорода (пример 2); 20%-ного водно-щелочного раствора гидросульфита натрия с рН 7,2, взятого из расчета 3 моль гидросульфита на 1 моль остаточного сероводорода (пример 3); 30%-ного водно-щелочного раствора гидроксиламинсульфата с рН 11, взятого из расчета 2 моль гидроксилamina на 1 моль остаточного сероводорода (пример 4); 15%-ного водного раствора сульфита и гидросульфита натрия, содержащего сульфит и гидросульфит в мольном соотношении 1:0,5, взятого из расчета 2,0 моль сульфита натрия на 1 моль остаточного сероводорода (пример 5); 37%-ного раствора формальдегида (формалина) и моноэтаноламина (МЭА), взятых из расчета 2,2 моль формальдегида и 1,1 моль МЭА на 1 моль остаточных сероводорода и метил-, этилмеркаптанов (пример 6); формалина и этиламина (ЭА), взятых из расчета 2,2 моль формальдегида и 1,2 моль ЭА на 1 моль остаточных сероводорода и метил-, этилмеркаптанов (пример 7); формалина и 25%-ного водного раствора аммиака, взятых из расчета 3 моль формальдегида и 1,2 моль аммиака на 1 моль остаточных сероводорода и метил-, этилмеркаптанов (пример 8); 30%-ного водного раствора пероксида водорода и 20%-ного водного раствора гидроксида натрия, взятых из расчета 3 моль пероксида и 1,2 моль гидроксида на 1 моль остаточных сероводорода и метил-, этилмеркаптанов (пример 9); продукта каталитического взаимодействия 37%-ного раствора формальдегида (формалина) с моноэтаноламином в присутствии 0,5 мас.% щелочи (NaOH) в мольном соотношении формальдегид : амин 1:0,4, взятого из расчета 6 г продукта взаимодействия на 1 г остаточных сероводорода и метил-, этилмеркаптанов (пример 10); продукта каталитического взаимодействия формалина с 25%-ным водным раствором аммиака в присутствии 0,1 мас.% щелочи (NaOH) в мольном соотношении формальдегид : аммиак 1:0,3, взятого из расчета 10 г продукта взаимодействия на 1 г остаточных сероводорода и метил-, этилмеркаптанов (пример 11). При этом в примере 3 сепарацию нефти проводят при температуре 40°C и остаточном давлении 0,06 МПа, в примере 4 - при 60°C и 0,05 МПа, а в остальных примерах (5-11) - при 40°C и 0,05 МПа.

Условия и результаты опытов приведены в таблице.

Пример 12. Испытание используемого реагента-нейтрализатора на эффективность при одновременной нейтрализации сероводорода, легких меркаптанов и нефтяных (нафтенных) кислот. В реакционную колбу загружают прямогонную нефтяную фракцию н.к. - 300°C, выделенную отгонкой из сероводородсодержащей карбоновой нефти, содержащую 0,02 мас.% сероводорода, 0,01 мас.% легких меркаптанов и с кислотностью 9,9 мг КОН/100 мл. Затем в колбу вводят 20%-ный водно-щелочной раствор нитрита натрия с рН 11,6, взятый из расчета 1,8 моль нитрита на 1 моль сероводорода и легких меркаптанов, и реакционную массу перемешивают при температуре 50°C и давлении ~ 0,1 МПа в течение 3 часов. Затем проводят количественный анализ очищенной нефтяной фракции на содержание остаточных сероводорода, легких меркаптанов, определяют ее кислотность по ГОСТ 5985 и коррозионность испытанием на медной пластинке. Степень очистки сырья от сероводорода составляет 100%, от легких меркаптанов - 98% и кислотность - 1,9 мг КОН/100 мл. При этом очищенное сырье испытание на медной пластинке выдерживает, т.е. достигается снижение кислотности и коррозионности очищенного сырья.

Данные, представленные в таблице и в примере 12, показывают, что проведение процесса предлагаемым способом обеспечивает получение товарной нефти, удовлетворяющей современным требованиям ГОСТ Р 51858-2002 по содержанию сероводорода и легких метил-, этилмеркаптанов, а также снижение ее кислотности и коррозионности за счет одновременной нейтрализации содержащихся нефтяных (нафтенных) кислот при сохранении высокого выхода товарной нефти.

№ оп.	Условия проведения сепарации нефти			Остаточное содержание H ₂ S в нефти после сепарации, мг/кг (ppm)	Степень удаления H ₂ S при сепарации, %	Условия проведения доочистки нефти после сепарации при пониженном давлении				Остаточное содержание в товарной нефти:		
	Т, °С	Р, МПа	ДР, МПа			Т, °С	Р, МПа	τ, час	Применяемый реагент-нейтрализатор, моль/моль (г/г)	H ₂ S, мг/кг	метил-, этил-меркаптаны, мг/кг	
5	1	50	0,07	0,03	170	79	50	0,1	2	NaNO ₂ -1,2	отс.	следы
	2	30	0,07	0,03	376	53	30	0,1	2	Na ₂ S ₂ O ₅ -1,2	отс.	25
	3	40	0,06	0,04	255	68	40	0,1	2	NaHSO ₃ - 3,0	отс.	20
	4	60	0,05	0,05	113	86	60	0,1	2	NH ₂ OH-2,0	отс.	10
	5	40	0,05	0,05	215	73	40	0,1	2	Na ₂ SO ₃ - 2,0	отс.	20
10	6	40	0,05	0,05	215	73	40	0,1	0,5	CH ₂ O-2,2 и МЭА-1,1	отс.	следы
	7	40	0,05	0,05	215	73	40	0,1	2	CH ₂ O-2,2 и ЭА-1,2	отс.	следы
	8	40	0,05	0,05	215	73	40	0,1	2	CH ₂ O-3,0 и NH ₃ -1,2	отс.	следы
	9	40	0,05	0,05	215	73	40	0,1	2	H ₂ O ₂ -3,0 и NaOH-1,2	отс.	отс.
	10	40	0,05	0,05	215	73	40	0,1	2	(CH ₂ O + МЭА) - 6 г/г	отс.	следы
15	11	40	0,05	0,05	215	73	40	0,1	2	(CH ₂ O+NH ₃)-10 г/г	отс.	следы

Формула изобретения

1. Способ подготовки сероводородсодержащей нефти путем ее многоступенчатой сепарации, включающий удаление содержащегося в нефти сероводорода сепарацией при пониженном давлении (в вакууме), отличающийся тем, что сепарацию проводят при давлении, обеспечивающем достижение не более 90%-ной степени удаления содержащегося сероводорода, после чего в нефть при перемешивании вводят химический реагент-нейтрализатор, взятый в эффективных количествах, и полученную смесь выдерживают при температуре 15-65°С в течение времени, достаточного для нейтрализации содержащегося в нефти сероводорода до требуемого уровня.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве химического реагента в нефть вводят 20-40%-ный водно-щелочной раствор нитрита натрия с рН не ниже 10, предпочтительно взятый из расчета 0,9-2 моль нитрита на 1 моль остаточного сероводорода.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве химического реагента в нефть вводят 15-35%-ный водно-щелочной раствор пиросульфита или гидросульфита натрия с рН не ниже 7,1, предпочтительно взятый из расчета 1-2 моль пиросульфита или 2-4 моль гидросульфита на 1 моль остаточного сероводорода.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве химического реагента в нефть вводят 15-35%-ный водно-щелочной раствор гидросульфата с рН не ниже 7,2, взятый из расчета 1-2 моль гидросульфата на 1 моль остаточного сероводорода.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве химического реагента в нефть вводят 15-35%-ный водный раствор сульфита и гидросульфита натрия, преимущественно содержащий сульфит и гидросульфит в мольном соотношении 1:(0,3-0,9) и взятый из расчета 1-2 моль сульфита натрия на 1 моль остаточного сероводорода.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве химического реагента в нефть вводят около 37%-ный раствор формальдегида (формалин) и этаноламин, или алкиламин C₁-C₄, или аммиак, взятые из расчета 1,5-3 моль формальдегида и 0,5-1 моль амина или аммиака на 1 моль остаточного сероводорода.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве химического реагента в нефть вводят продукт(ы) каталитического взаимодействия формальдегида (формалина) с этаноламином и/или аммиаком в присутствии 0,1-3 мас.% щелочи (гидроксида, карбоната натрия или калия) в мольном соотношении формальдегид: амин (аммиак) 1:(0,3-0,5), взятый из расчета 5-10 г продукта взаимодействия на 1 г остаточного сероводорода.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве химического реагента в нефть вводят 25-50%-ный водный раствор пероксида водорода и 20-45%-ный водный раствор гидроксида щелочного металла или аммиака, взятые из расчета 1-3 моль пероксида и 1-1,5 моль гидроксида или аммиака на 1 моль остаточного сероводорода.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что при подготовке нефти, содержащей сероводород и меркаптаны, в качестве химического реагента в нефть вводят 20-40%-ный водно-щелочной раствор нитрита натрия с рН не ниже 11, взятый из расчета 1-2 моль нитрита на 1 моль остаточных сероводорода и легких метил-, этилмеркаптанов, или продукт(ы) каталитического взаимодействия формальдегида (формалина) с этаноламином в присутствии 0,1-3 мас.% щелочи в мольном соотношении формальдегид: амин 1:(0,4-0,6), взятый из расчета 5-10 г продукта(ов) взаимодействия на 1 г остаточных сероводорода и легких метил-, этилмеркаптанов.

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что часть отработанного водного раствора реагента после отделения от подготовленной нефти возвращают в технологический процесс.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что сепарацию при пониженном давлении проводят в концевом сепараторе при температуре 30-65°C и остаточном давлении 0,05-0,07 МПа до достижения 55-90%-ной степени удаления содержащегося в нефти сероводорода.

12. Способ по п.1 или 11, отличающийся тем, что перед сепарацией при пониженном давлении в нефть вводят углеводородный газ, выделившийся на первой ступени сепарации сероводородсодержащей нефти, или малосернистый попутный нефтяной газ, или природный газ, взятый из расчета 0,5-2,5 м³ на 1 м³ нефти.

25

30

35

40

45

50