

# Нефть без серы – это реальность

---

ГЕНАДИЙ ШМАЛЬ

Президент Союза нефтегазопромышленников России

АНАТОЛИЙ ЗАМРИЙ

Исполнительный директор МЭАЦ СНГПР

НАТАЛЬЯ ВИКТОРОВА

Старший советник МЭАЦ СНГПР

ЛЕЙЛЯ АЛИЕВА

Аналитик МЭАЦ СНГПР

На сегодняшний день, обессеривание нефти и нефтепродуктов, а также квалифицированное использование выделенных сернистых соединений является одной из важнейших задач комплексной очистки нефти и ее переработки. Формы сернистых нефтяных соединений представлены в виде активной (сера элементарная, сероводород, меркаптаны) и пассивной (сульфиды, дисульфиды, тиофен и др.) серы. Ее содержание варьируется от сотых долей до 8%, в редких случаях концентрация серы превышает 10% по массе. Например, нефть месторождения Роузл Пойнт (штат Юта, США), содержит максимально известное количество серы 14% масс<sup>[1]</sup>.

Технологии сероочистки сложны и капиталоемки, поэтому высокосернистая нефть продается со скидкой по отношению к малосернистым сортам. Соответственно, от содержания серы в нефти зависят цены на нефтепродукты и с каждым годом требования к ее количеству в топливе ужесточаются. Например, принятый в Европе стандарт Евро-5 ограничивает содержание серы в дизельном топливе уровнем 0,001 %.

## СТРАШНОЕ СЛОВО – КОРРОЗИЯ

Наличие серы в нефтяных фракциях, особенно в активной форме, негативно сказывается на их эксплуатационных свойствах, что в дальнейшем приводит к следующим последствиям: повышенное смолообразование, снижение уровня стабильности, ухудшение детонационной стойкости топлив, интенсивное образование нагаров, значительное увеличение коррозии двигателей и др.

Серосодержащие соединения неравномерно распределяются по фракциям нефти, и, как правило, их концентрация увеличивается с повышением температуры кипения. Наиболее часто сера в нефтепродуктах встречается в следующих формах:

*Активная сера (наиболее агрессивная):*

- ◆ сера элементарная (до 0,1 % мас. от массы всей нефти);
- ◆  $H_2S$  – сероводород (нефти, содержащие в своем составе сероводород, могут вызвать сильное коррозионное разрушение резервуаров, судов, цистерн и трубопроводов);
- ◆ R-SH – меркаптановые соединения (15% от всех сернистых соединений нефти, одна из самых неблагоприятных примесей нефтепродуктов, так как способствует коррозии, смолообразованию в крекинг-бензинах, а также придает неприятный запах. Содержание меркаптановой серы ограничивается: в дизельных топливах – до 0,01 %, в реактивных – до 0,005 %);

*Остаточная сера:*

- ◆ R-S-R – сульфиды, R-S-S-R – дисульфиды (50–80% от всех сернистых соединений нефти);
- ◆  $C_4H_4S$  – тиюфен и его гомологи (наиболее химически стабильные неуглеводородные соединения, входящие в состав нефтепродуктов.);
- ◆ карбонилсульфид.

**Технологии сероочистки сложны и капиталоемки, поэтому высокосернистая нефть продается со скидкой по отношению к малосернистым сортам**

Выбор метода удаления сернистых соединений из нефти и ее фракций в основном определяется технологической и экономической эффективностью, а также отсутствием нежелательных побочных процессов и доступностью реагентов. Существующие технологии обессеривания прин-

ципально можно разделить на два направления: очистка сырой нефти (зона первичных процессов) и очистка нефтяных фракций (зона переработки). Отсутствие универсальной технологии обессеривания говорит о недостатках и разобщенности современных методов. Хотя ниже будут подробнее рассмотрены технологии, основанные на адсорбции, которые можно считать наиболее универсальными для применения в случае как сырой нефти, так и ее фракций и нефтепродуктов.

Технологии зоны переработки при их высокой производительности и эффективности отличает высокая капиталоемкость, энергоемкость, жесткие режимы и связанная с этим высокая категория опасности установок и объектов, а также невозможность очистки от серы с помощью этих технологий сырой нефти.

**Выбор метода удаления сернистых соединений из нефти и ее фракций в основном определяется технологической и экономической эффективностью, а также отсутствием нежелательных побочных процессов и доступностью реагентов**

На сегодняшний день одной из наиболее освоенных технологий сероочистки нефтяных фракций является гидроочистка, но перспектива дальнейшего развития данного метода находится под сомнением, так как имеет ряд недостатков. Это сложность реализации процесса, недостаточная глубина очистки, использование дорогих катализаторов и большого количества водорода. Данная проблема дала импульс развитию альтернативных направлений сероочистки, среди которых выделяют окисление, экстракцию, осаждение, алкилирование и адсорбцию<sup>[2, 3]</sup>.

Технологии зоны первичных процессов применяются в основном для очистки и подготовки к транспорту сырой нефти и газоконденсатов.

Для безопасного хранения и транспортировки высокосернистой нефти достаточным условием является удаление из нее сероводорода и меркаптановых соединений  $C_1-C_2$ . Данная проблема может быть решена благодаря селективному извлечению сернистых соединений щелочным раствором или окислением меркаптанов молекулярным кислородом<sup>[4]</sup>. Но, к сожалению, такой подход применим исключительно к очистке легких нефтей и газоконденсатов и нецелесообразен в демеркаптанизации тяжелых нефтей (например, нефти Татарстана).

С целью дезодорирующей очистки тяжелой нефти могут найти применение нейтрализаторы, которые в небольших количествах добавляются в сырье (сырую нефть) и селективно реагируют с сероводородом и меркаптанами. При добавлении нейтрализаторов на-

СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДМС ПО ОЧИСТКЕ СЫРОЙ НЕФТИ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ<sup>[6]</sup>

Краткое описание		Степень очистки	Примечание
ДМС-1 13 млн т/год		C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> меркаптаны – от 600 до 20 ppm; H <sub>2</sub> S – от 100 до 5 ppm	Очистка только легкой нефти (Тенгизский ГПЗ – 13млн т/год)
ДМС-3 2 млн т/год	1 стадия – защелачивание 2 стадия – окисление (O <sub>2</sub> ) катализатор ИВКАЗ температура ≈ 50–55°C давление 0,4–0,5 МПа	Меркаптаны –от 500 до 5 ppm; H <sub>2</sub> S – от 100 до 5 ppm	Очистка нефтяного сырья с высоким содержанием меркаптанов (Мажейкяйский НПЗ, ТОО «Жайкмунай»)
ДМС-1М		C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> меркаптаны –от 300 до 20 ppm; H <sub>2</sub> S – от 100 до 5 ppm	Очистка тяжелой нефти. Сложность реализации из-за образований эмульсии при защелачивании (СП «Татех»)
ДМС-1МА 2 млн т/год	Окисление при участии катализаторного комплекса 0,01–0,05%-ный раствор аммониевых солей сульфоталоцианинов кобальта в 25%-ном водном растворе аммиака (раствор КТК), 30–60°C, 4–10 атм.	H <sub>2</sub> S – от 500 до 5 ppm	Очистка тяжелой нефти от высокого содержания сероводорода (УПВСН «Кутема» НГДУ «Нурлатнефть» ОАО «Татнефть»)

чинается интенсивное взаимодействие с меркаптанами, в результате чего образуются нетоксичные инертные соединения (недостаток: активная нефть переходит в пассивную, но не извлекается, следовательно, нужна дополнительная стадия извлечения).

**Наиболее эффективной и промышленно освоенной технологией удаления сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов, главным образом из сырой нефти и газоконденсатов признаны процессы жидкофазной окислительной демеркаптанализации**

Существуют методы сероочистки нефти и нефтяных фракций путем экстракции растворителями. Данный метод продемонстрирован в работе<sup>[6]</sup>, в качестве растворителей использовали ацетонитрил, диметилацетамид, диметилсульфоксид, диметилформамид. Явным недостатком подобных процессов выступают ограниченная селективность указанных растворителей на ряду с высокой растворимостью экстрагентов, что является сдерживающим фактором для практической реализации подобных разработок.

Наиболее эффективной и промышленно освоенной технологией удаления сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов главным образом из сырой нефти и газоконденсатов признаны процессы жидкофазной окислительной демеркаптанализации. Данный способ сероочистки был успешно применен на установках серии ДМС, разрабо-

танных в ОАО «ВНИИУС»<sup>[6]</sup> (см. «Существующие технологии ДМС по очистке сырой нефти от сернистых соединений»).

Таблица иллюстрирует ряд технологий, которые имеют на, наш взгляд, общие недостатки:

- ◆ необходимость отделения очищенного топлива от фазы окислителя;
- ◆ очистка нефти до определенного значения ppm.

Логичным будет предположение о возможности успешного комбинирования двух технологий (окисление + адсорбция) или же проектирование самостоятельной технологии очистки сырой нефти и ее фракций, основанной на адсорбции.

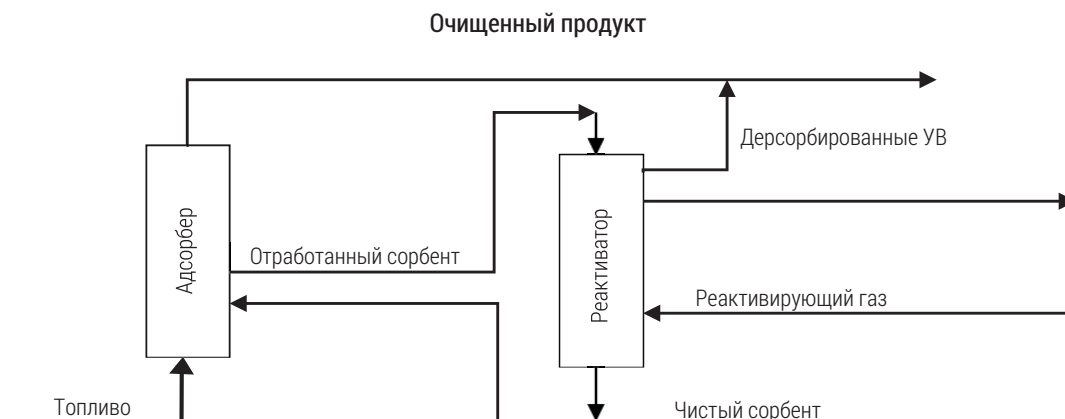
**АДСОРБЦИЯ:  
«МНЕ НЕ НУЖНЫ ПОМОЩНИКИ»**

Возможность использования адсорбции как самостоятельного метода очистки или в качестве заключительной стадии сероочистки нефти или ее фракций является весьма привлекательной, так как данная технология позволяет удалить даже остаточное содержание (следы) сернистых соединений. Помимо этого, к достоинствам данного метода можно отнести следующие:

- ◆ низкий уровень капитальных затрат;
- ◆ простота аппаратуры;
- ◆ возможность организовывать процесс при значительно более мягких условиях;
- ◆ безопасность производства (отсутствие высокого давления и температуры)<sup>[7]</sup>.

Очевидно, как и любой процесс, данный метод очистки имеет ряд своих недостатков: ограниченная сорбционная емкость, периодичность процесса в связи с регенерацией или выделением адсорбента и непосредственно сам процесс регенерации<sup>[8]</sup>.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА АДсорбЦИОННОЙ СЕРОочИСТКИ (ПРОЦЕСС IRVAD)



Оптимальным вариантом реализации процесса является селективная адсорбционная очистка на цеолитах, силикагеле, оксиде алюминия или оксиде цинка, проводимая при атмосферном давлении и умеренной температуре.

Так, авторы патента [9] проводили очистку дизельной фракции адсорбцией на чистом силикагеле и окиси алюминия в центробежном поле на роторном аппарате. Но главным недостатком описанного метода является периодичность процесса за счет выгрузки адсорбента.

Примером адсорбционной сероочистки может служить процесс IRVAD, разработанный инжиниринговой компанией Blackand Veatch Pritchard [10] (см. «Принципиальная схема адсорбционной сероочистки (процесс IRVAD)»).

**Возможность использования адсорбции как самостоятельного метода очистки или в качестве заключительной стадии сероочистки нефти или ее фракций является весьма привлекательной**

В технологии IRVAD используется сорбент на основе оксида алюминия. Для увеличения емкости адсорбента его обрабатывают неорганическими промотерами, тем самым увеличивая его селективность. Процесс проводится при низком давлении, но температуре порядка 240°C. По завершении процесса регенерация сорбента осуществляется гидрированием.

Наиболее известным примером адсорбционной сероочистки моторных топлив является технология удаления серы «Phillips S-Zorb» (ConocoPhillips Company, США). Процесс осуществляется в кипящем слое по схеме, сходной с процессом IRVAD, но при более жестких условиях (температура 340–410°C, давление 2–20 бар), что является существенным недостатком технологии,

так как процесс адсорбции предпочтительней проводить в более мягких условиях [11].

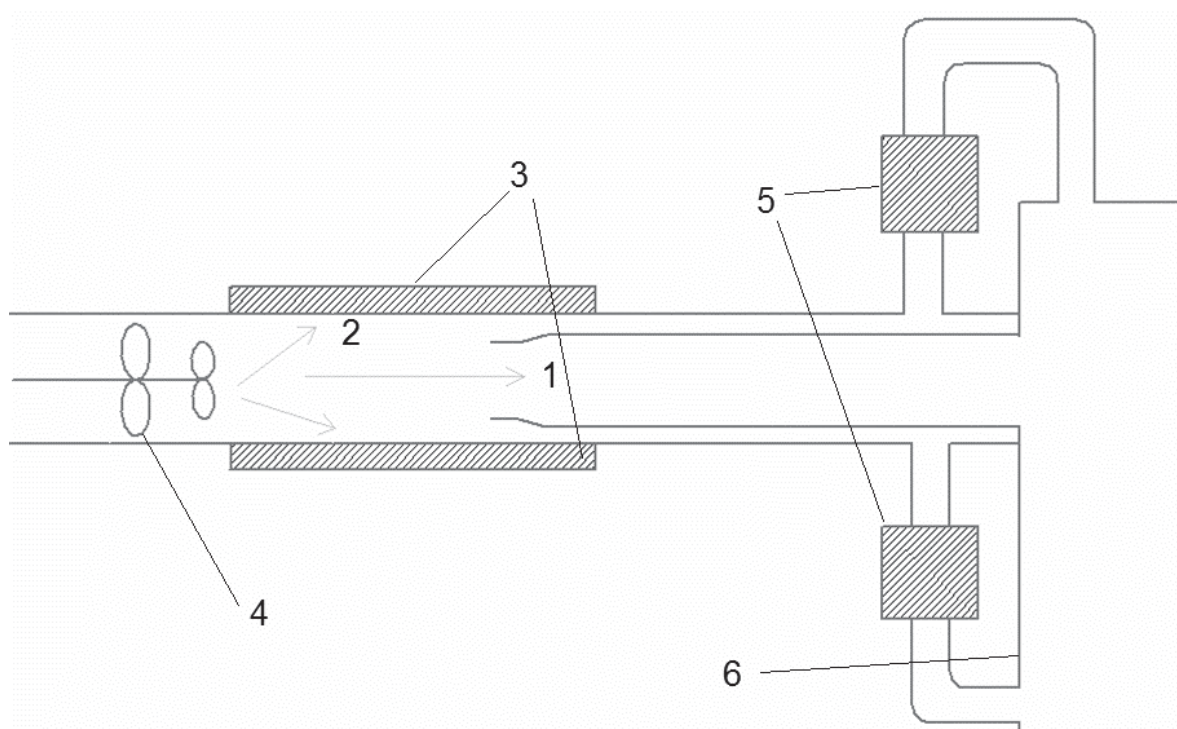
Немалый интерес в области адсорбционной сероочистки нефти представляет технология «умных микроконтейнеров» (УМК). В результате многолетних исследований, проводимых под руководством профессора Виктора Васильевича Ерохина и профессора Глеба Борисовича Сухорукова, были созданы предпосылки для исследовательских и опытно-конструкторских работ по применению данных принципиальных решений в технологиях обессеривания и деме­таллизации, наряду с рядом других весьма перспективных направлений. Трансфером технологий в нефтегазовую отрасль, нефтегазохимию и химию, разработками технологий и созданием инновационных установок с 2016 года активно занимается Межотраслевой экспертно-аналитический центр Союза нефтегазопромышленников России.

**НАСКОЛЬКО СООБРАЗИТЕЛЬНЫ УМНЫЕ МИКРОКОНТЕЙНЕРЫ?**

Свойства УМК, принцип работы и перспективные направления использования подробно уже были описаны в многочисленных публикациях.

Создание специального УМК, предназначенного непосредственно для обессеривания нефти или нефтяных фракций, происходит путем формирования капсулы из соответствующего адсорбента, в структуру которой внедряется ферромагнитная частица. Это дает возможность эффективно управлять процессом – осуществлять адресную доставку УМК с последующим управляемым выведением. Использование адсорбирующих УМК непосредственно в потоке позволяет обеспечивать огромную площадь поверхности контакта фаз активных компонентов с очищаемой средой (и, соответственно, высокую эффективность работы адсорбентов). Также одним из элементов управляемости процесса является возможность применять перемешивающее оборудование, оснащенное

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ РАЗДЕЛЕНИЯ НЕФТИ (НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ) И УМК



магнитными мешалками, обеспечивающими оптимальное равномерное распределение УМК в жидкой фазе, что повышает эффективность работы адсорбента.

Выделение УМК может проходить в две стадии (см. «Принципиальная схема установки разделения нефти (нефтяных фракций) и УМК»).

Первая стадия выделения необходима для удаления основной части отработанных УМК. Для осуществления данного процесса применяется магнитный сепаратор Алиевой-Замрий (САЗ), по принципу действия напоминающий стандартный гидроциклон, который встроено в трубу, отводящую продукт из адсорбера.

Принципиальное отличие заключается в контролируемом процессе сепарации частиц твердой фазы во вращающемся потоке жидкости за счет электромагнитных волн, исходящих от магнита 3, расположенного на внешней стороне трубы. Это обеспечивает сбор УМК у стенок продуктового трубопровода, и благодаря достаточной скорости процесса создается два потока; 1 – целевой очищенный поток, 2 – поток с концентрированным содержанием УМК. Такая технология разделения дает возможность осуществлять процесс вывода и замены адсорбента непрерывно.

Для минимизации потерь углеводородного сырья в качестве заключительной стадии используются магнитные фильтры 5. Принцип их действия максимально прост: магнитный фильтр на основе постоянных магнитов удаляет все ферромагнитные и парамагнитные частицы размером до 1 мкм. Кроме того, удаляются

немагнитные частицы, связанные с ферромагнитными. При самоочистке фильтра входной и выходной клапан закрываются, а магнитная система извлекается из нержавеющей трубных корпусов. Затем открывается шламовый клапан, и накопленный шлам сливается вместе с 4–5 литрами рабочей жидкости. Преимущества: практически отсутствуют энергозатраты (только потребление системы управления), заполненный магнитный фильтр не блокирует поток и не вызывает скачков давления.

Для формирования основных адсорбционных свойств контейнера, были проанализированы характеристики различных адсорбентов, успешно применяемых при сероочистке.

Наибольший интерес представляет продукт фирмы ОЛКАТ со следующими параметрами<sup>[1,2]</sup> (см. «Параметры адсорбентов АГС-60 и КАС-50»).

Достоинства адсорбентов АГС-60 и КАС-50:

- ◆ высокая сероёмкость;
- ◆ высокая глубина очистки;
- ◆ высокая механическая прочность (увеличивающаяся в процессе работы).

Предполагаемые условия процесса: исходя из того, что адсорбция является экзотермическим процессом, эффективность которого будет повышаться с понижением температуры, логично предположить низкотемпературный процесс в диапазоне (40–100°C). Помимо этого, на процесс адсорбции благоприятно влияет повышение давления, однако это увеличение не беспре-



ПАРАМЕТРЫ АДСОРБЕНТОВ АГС-60 И КАС-50

Показатели	КАС-50	АГС-60
Массовая доля основного вещества, % мас.	50–52	55–56
Сероемкость, % мас.	20–22	24–26
Коэффициент прочности, кг/мм	0,9–1,0	1,2–1,4
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,1–1,2	1,3–1,4

дельно. Вполне возможен вариант проведения процесса при атмосферном давлении.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ОЧИСТКИ НЕФТИ**

Для селективной очистки нефтяного сырья первичной зоны и зоны переработки от сернистых соединений была предложена схема, суть которой заключается в управляемом процессе адсорбции на сорбентах типа КАС-50 («Принципиальная технологическая схема очистки нефти от сернистых соединений при помощи УМК»).

**Для селективной очистки нефтяного сырья первичной зоны и зоны переработки от сернистых соединений была предложена схема, суть которой заключается в управляемом процессе адсорбции на сорбентах типа КАС-50**

Из емкости 1 нефть перекачивается насосом 2 в каскад адсорберов непрерывного действия (4, 6, 7) с суспендированным в объеме жидкой фазы адсорбентом (УМК). Эффективность процесса повышается путем интенсивного перемешивания очищаемой нефти магнитными мешалками, за счет движения твердых ферромагнитных частиц в жидкой фазе в электромагнитном поле. После использования каждого адсорбера очищенный от сернистых соединений поток отправляется на узел разделения от УМК в магнитный сепаратор (САЗ) и магнитный фильтр (МФ), принцип действия которых подробно описан выше.

Оба потока отходящие от МС и МФ, отправляются в следующий адсорбер 6, для извлечения остаточной серы, который по принципу действия аналогичен преды-

дущему. После прохождения контроля качества сырья процесс останавливается. Далее продукт перекачивается в товарную емкость 13, а УМК отправляется на регенерацию (данный процесс в схеме не отражен).

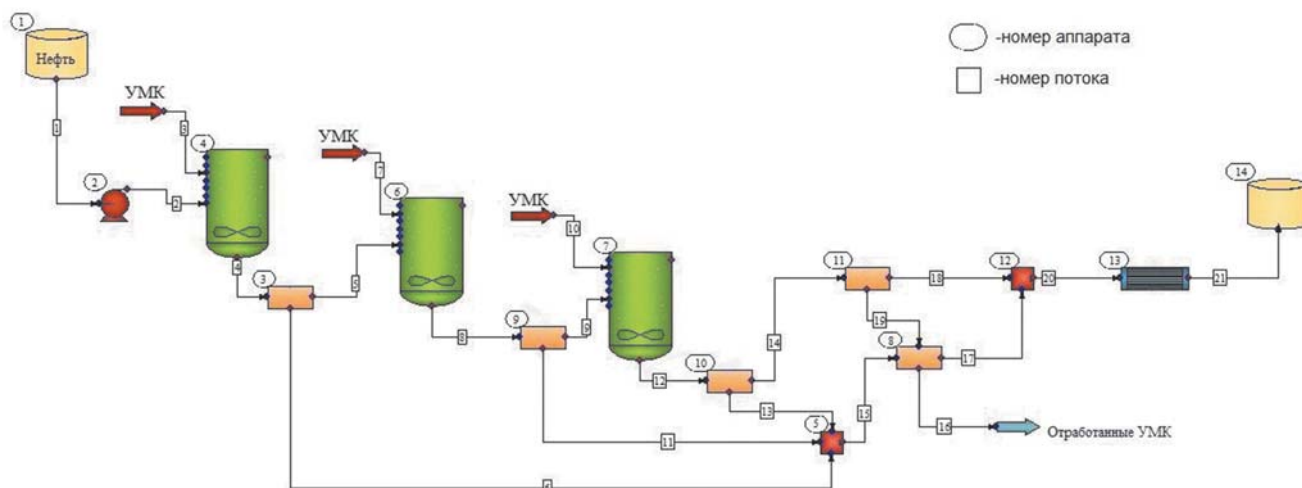
**ВЫВОДЫ**

По нашим предположениям, идея адсорбционной сероочистки нефти и ее фракций при помощи УМК является весьма перспективным направлением в мире нефтепереработки, которое обладает несомненными, на наш взгляд, достоинствами:

- ◆ высокая эффективность и производительность;
- ◆ простота конструкции и масштабируемость на разные объемы;
- ◆ гибкость технологии – возможность одновременного использования разных адсорбентов;
- ◆ возможность комплексного использования для очистки нефти и нефтепродуктов от нежелательных примесей с последующим их извлечением, а также в цепочке с другими технологиями;
- ◆ возможность применения в труднодоступных районах добычи, а также возможность использования технологии УМК в составе существующих технологических зон (добыча, транспорт, НПЗ);
- ◆ низкая энергоемкость и безопасность – за счет работы при мягких условиях протекания процесса;
- ◆ экономичность – низкий уровень капитальных и эксплуатационных затрат;
- ◆ инновационность;
- ◆ импортнезависимость.

Что касается преимуществ технологии, приобретаемых в результате использования УМК, то, опираясь на их свойства, наш процесс приобретает новые и весьма неожиданные плюсы для технологической реализации адсорбции в привычном ее понимании. Управляемость процесса позволяет нам осуществлять адресную доставку УМК и их запрограммированное выведение из системы за счет встроенных в капсулу ферромагнитных частиц. Помимо этого, благодаря такой конструкции объекта мы способ-

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ОЧИСТКИ НЕФТИ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ УМК



1 – исходная емкость; 2 – насос; 4, 6, 7 – адсорберы; 3, 8, 9, 10, 11 – магнитные сепараторы (САЗ); 5, 12 – смесители; 13 – магнитный фильтр; 14 – товарная емкость.

ны организовать равномерное распределение адсорбента в жидкой фазе сырья за счет интенсивного магнитного перемешивания. Также на основе этой особенности минимизируется пропуск адсорбента через систему разделения благодаря магнитному сепаратору и магнитному фильтру.

Таким образом, данная технология представляет собой весьма эффективную альтернативу существующим способам сероочистки нефти и нефтяных фракций и достойна технической реализации.

При наличии заинтересованного промышленного партнера и с применением государственных инструментов поддержки, таких как, например, субсидии на компенсацию части затрат на проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, понесенных в рамках ре-

ализации комплексных инвестиционных проектов, и субсидии на выпуск пилотных партий оборудования (инструменты, реализуемые Минпромторгом), разработка технологии и создание установок являются высокоперспективными и вполне реализуемыми в ближайшем будущем.

Ранние стадии исследований осуществляет МЭАЦ СНГПР, постепенно привлекая всех заинтересованных участников.

Разработанная в результате пионерная инновационная технология даст революционный прорыв на направлении, в котором давно и очень заинтересованы как добывающие, перерабатывающие предприятия, так и государство в целом, при весьма высоком экспортном потенциале технологии и оборудования. 🚀

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйгенсон А.С. // Сб. Проблемы переработки высокосернистых нефтей. ИздвоЦНИИТЭнефтехим, 1966. С. 59.
2. Гайле, А.А., Альтернативные негидрогенизационные методы повышения качества дизельного топлива: монография/ А.А. Гайле, Б.М. Сайфидинов – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2009
3. Капустин, В.М. Новые технологии в российской нефтепереработке и нефтехимии/ В.М. Капустин// материалы I Санкт-Петербургского форума «Инновационные технологии в области получения и применения горючих и смазочных материалов», Санкт-Петербург, 24 - 25 сентября 2013 г., с.12
4. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия
5. Заявка 2002108488, МПКС 10G21/14. Способ очистки нефтей от сернистых соединений / Р.С. Гусамов, Я.Д. Золотоносов, Г.Н. Марченко, С.Э. Межеричкий; заявитель ООО «Партнер». № 2002108488/04; заявл. 02.04.2002; опубл. 10.11.2003.
6. Мазгаров А.М. Технологии очистки сырой нефти и газоконденсатов от сероводорода и меркаптанов/ А.М. Мазгаров, А.И.Набиев. – Казань: Казан. ун-т, 2015.
7. Bu, J. Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons/ J. Bu, G. Loh, C. G. Gwie, S. Dewiyanti, M. Tasrif, A. Borgna// Chemical Engineering Journal – 2011 – 166 – p. 207–217
8. Кельцев Н.В., Основы адсорбционной техники, М.: Химия, 1984-592 с. Грег С., Синг К., Адсорбция, удельная поверхность, пористость, М.: Мир, 1980-408-415
9. Кадыров М.У., Крупин С.В., Барабанов В.П., RU №2171826
10. Babich, I.V. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review/ I.V. Babich, J.A. Moulijn – Fuel – 2003 – v. 82 – № 6 – p. 607–631.
11. Есипова Елена Владимировна, Диссертация «Химия и технология топлива и высокоэнергетических веществ», Москва, 2015 г, с.21
12. <http://www.olkat.ru/ags-60>