

На правах рукописи



Надейкин Иван Викторович

**МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СЕРОВОДОРОДА И ЛЁГКИХ МЕРКАПТАНОВ
ПРИ АТМОСФЕРНОЙ ПЕРЕГОНКЕ НЕФТИ ЮРУБЧЕНО-
ТОХОМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды,
веществ, материалов и изделий

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2011

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» (г. Красноярск).

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Орловская Нина Федоровна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Слабко Виталий Васильевич
доктор технических наук, профессор
Капранов Борис Иванович

Ведущая организация: ФГОУ ВПО «Сургутский институт нефти и газа (филиал) Тюменского государственного нефтегазового университета» (г. Сургут).

Защита состоится « 08 » апреля 2011 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.099.05 при Сибирском федеральном университете по адресу: 660074, г. Красноярск, ул. Киренского, 26 в ауд. УЛК 115.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Сибирского федерального университета.

Автореферат разослан « 04 » марта 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



О.В. Непомнящий

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В северных районах Красноярского края дизельное топливо получают по технологии атмосферной перегонки нефти непосредственно на нефтяных промыслах, что крайне важно для обеспечения потребности в топливе в труднодоступных удаленных районах.

Нефти месторождений Севера Красноярского края, в том числе нефти Юрубчёно-Тохомского месторождения являются малосернистыми, поэтому их атмосферная перегонка является перспективным направлением получения экологических топлив.

В процессе переработки нефтей Юрубчено-Тохомского месторождения на малотоннажных установках атмосферной перегонки наблюдалось образование сероводорода и легких меркаптанов, не содержащихся в исходной нефти, негативно воздействующих на процесс перегонки и вызывающих разрушение технологического оборудования. Выявлено, что полученные дистилляты также содержали сероводород и лёгкие меркаптаны. Между тем, технический регламент предъявляет повышенные требования к содержанию общей и меркаптановой серы в топливах, что обуславливает необходимость контроля ее содержания.

Исследованиям методов контроля сероводорода и лёгких меркаптанов посвящены работы Оболенцева Р.Д., Айвазова Б.В., Галиевой Р.Т., Скрипника Е.И., Захарочкина Л.Д. и других исследователей. При этом в существующей системе контроля качества нефти отсутствуют методы, позволяющие спрогнозировать поведение термически нестойких серосодержащих соединений нефти и определить количество образующихся сероводорода и лёгких меркаптанов в процессе атмосферной перегонки.

В связи с этим, разработка новых методов и средств контроля сероводорода и лёгких меркаптанов при атмосферной перегонке нефти является актуальной задачей, решение которой позволит определить сероводород и лёгкие меркаптаны, выделить агрессивные нефти и перерабатывать их отдельно с соблюдением необходимых мер по защите технологического оборудования.

Цель работы. Разработка методов и средств контроля содержания сероводорода и лёгких меркаптанов, образующихся при атмосферной перегонке малосернистых нефтей.

Задачи исследований.

1. Разработать метод определения количества сероводорода и лёгких меркаптанов, выделяющихся при атмосферной перегонке нефти.
2. На основе разработанного метода исследовать склонность нефтей се-

вера Красноярского края к образованию сероводорода и лёгких меркаптанов при атмосферной перегонке.

3. Разработать информационно-измерительный комплекс для определения выделяющихся сероводорода и лёгких меркаптанов при атмосферной перегонке и оценки состава и свойств нефти.

4. Разработать методы контроля содержания общей, сероводородной, меркаптановой серы в прямогонных топливах нефтей.

Объект исследований – малосернистые нефти севера Красноярского края: Юрубчено-Тохомского, Курумбинского, Ванкорского месторождений.

Предмет исследований – контроль сероводорода и лёгких меркаптанов, выделяющихся при атмосферной перегонке малосернистых нефтей.

Методы исследования. Для решения поставленных задач использовались методы математической статистики, планирования и моделирования процессов, физико-химические методы исследования нефти и топлив, теория коррозии. Для обработки экспериментальных данных использовался пакет прикладной программы MATLAB 6.5.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, полученных автором, обеспечивается необходимым объемом экспериментальных исследований, удовлетворительной сходимостью теоретических и экспериментально полученных зависимостей, непротиворечивостью исследованиям других авторов, использованием экспериментального оборудования, позволяющего с достаточной точностью осуществлять измерения требуемых параметров, обработкой полученных результатов с применением средств вычислительной техники, программного обеспечения и методов математической статистики.

На защиту выносятся:

Научно-обоснованный метод определения содержания сероводорода и легких меркаптанов, позволяет определить количество сероводорода и легких меркаптанов, образующихся при атмосферной перегонке нефти.

Разработанный информационно-измерительный комплекс позволяет определить сероводород и лёгкие меркаптаны в нефти, состав и свойства нефти, ее агрессивности при перегонке.

Математическая модель процесса удаления серосодержащих веществ из среднедистиллятных топлив порошковыми сорбентами позволяет выбрать эффективный сорбент и оптимальные технологические условия.

Результаты экспериментальных исследований количественного содержания сероводорода метил- и этилмеркаптанов, выделяющихся при атмо-

сферной перегонке нефтей Юрубчено-Тохомского, Ванкорского месторождений, позволяют выбрать необходимые методы защиты технологического оборудования установки атмосферной перегонки нефти.

Научная новизна:

1. Разработан метод определения количества сероводорода и лёгких меркаптанов, выделяющихся при нагревании нефти в условиях атмосферой перегонки. Метод позволяет характеризовать нефти по склонности к образованию сероводорода и легких меркаптанов.

2. Впервые нефти севера Красноярского края количественно охарактеризованы по склонности к образованию сероводорода и легких меркаптанов. Внесен вклад в теорию образования сероводорода и легких меркаптанов при атмосферной перегонке нефти Юрубчено-Тохомского месторождения.

3. Предложен информационно-измерительный комплекс для оценки технологических свойств нефтей по количеству выделяющихся сероводорода и лёгких меркаптанов при атмосферной перегонке, позволяющий рекомендовать необходимые мероприятия по устранению воздействия сероводорода и лёгких меркаптанов на материалы технологического оборудования.

4. Разработана модель процесса удаления сернистых соединений из дистиллятов нефти порошковыми сорбентами, эффективность которой подтверждена экспериментально.

Практическая значимость работы. Разработанный метод определения содержания сероводорода и метил- и этилмеркаптанов, выделяющихся при атмосферной перегонке нефти, реализованный в виде информационно-измерительного комплекса может быть использован в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслях.

Полученные данные о выделяющихся сероводороде, метил- и этилмеркаптанов и поведении термически нестойких серосодержащих соединений нефти Юрубчено-Тохомского месторождения при атмосферной перегонке могут использоваться на мини нефтеперерабатывающих заводах, для оценки влияния сероводорода и лёгких меркаптанов на технологическое оборудование и качество получаемых дистиллятов.

Предложенные мероприятия по снижению воздействия сероводорода и лёгких меркаптанов на технологическое оборудование и повышению качества получаемых нефтепродуктов, могут быть использованы при проектировании и эксплуатации установок атмосферной перегонки нефти на мини нефтеперерабатывающих предприятиях.

Часть результатов диссертации использована при работе над проектом

«Разработка экспресс-анализа потенциального содержания серы в среднедис- тиллятных фракциях и мазуте, получаемых при атмосферной перегонке неф- тей на мини-НПЗ» в рамках «Программы развития СФУ на 2007–2010 годы» код ГРНТИ 31.21.29 и выполнении хозяйственного договора «Разработка технических и технологических решений по защите установки по перегонке нефти МП ЭМР «Байкитэнерго» (п. Байкит) от коррозии».

Результаты исследований внедрены на установке по производству пря- могогонных топлив в испытательной лаборатории МП ЭМР «Байкитэнерго» и в лаборатории ОАО «Красноярскнефтепродукт» филиал «Северный», а также в учебный процесс кафедры «Топливообеспечение и горючесмазочные мате- риалы» Института нефти и газа Сибирского федерального университета, что подтверждено соответствующими актами.

Личный вклад автора. Автором лично предложен метод определения содержания сероводорода и лёгких меркаптанов, установка для реализации метода, проведены эксперименты и получены результаты по определению сероводорода и лёгких меркаптанов. Общая научная идея и направления ис- следований сформулированы при участии научного руководителя.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на научных мероприятиях:

1. XII Международной научной конференции, посвященной памяти ге- нерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Ре- шетнева (Красноярск, 2008);
2. Всероссийской научно-практической конференции "Практика и тех- нологии успешной реализации инновационных проектов" (Иркутск, 2008);
3. VI Всероссийской научно–технической конференции «Политранс- портные системы» (Новосибирск, 2009);
4. XII Международном симпозиуме по непараметрическим методам в кибернетике и системному анализу (Красноярск, 2010);
5. XIV Международной научной конференции, посвященной памяти ге- нерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Ре- шетнева «Решетневские чтения» (Красноярск, 2010).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных перечнем ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, че- тырех глав, основных выводов, библиографического списка из 107 наимено- ваний и двух приложений. Работа содержит 174 страницы, включая 151 стра- ницу машинописного текста, 25 рисунков, 28 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована ее актуальность, поставлены цель и задачи исследований, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведен обзор существующих методов классификации нефтей, обзор и сравнительный анализ методов определения общей серы и серосодержащих соединений в нефти и нефтепродуктах, существующие методы их удаления.

В существующей системе методов контроля качества нефти отсутствуют методы, позволяющие спрогнозировать поведение термически нестойких серосодержащих соединений нефти и количество образующихся сероводорода и лёгких меркаптанов в процессе атмосферной перегонки.

Попытки учесть этот фактор велись в 50-70-е годы XX века, результаты представлены в работах Р.Д. Оболенцева, Б.В. Айвазова, К.В. Титовой, Р.Т. Галиевой, Е.И. Скрипника, Л.Д. Захарочкина, С.Т. Мещерякова, С.М. Вольфсона и других исследователей. Однако изучались только высокосернистые нефти Урало-Волжской нефтеносной области и Западной Сибири, при этом делался акцент на промышленную добычу сераорганических соединений.

Классификация нефтей по ГОСТ Р 51858–2002 «Нефть. Общие технические условия» делит нефти по содержанию сероводорода и лёгких меркаптанов на виды, имеющиеся в показатели качества нефти не дают информации о ее технологических свойствах. Известен метод определения содержания сероводорода и меркаптанов в нефти по ГОСТ Р 50802–95 «Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов», а также ГОСТ 22387.2-97 «Методы определения сероводорода и меркаптановой серы». Однако эти методы регистрируют только содержащиеся в товарной нефти и природных газах анализируемые продукты и не могут спрогнозировать количество выделяющихся при атмосферной перегонке нефти сероводорода и меркаптанов.

На основе проведенного анализа установлено, что недостаточно разработаны методы контроля содержания выделяющихся из нефти в условиях атмосферной перегонки сероводорода и лёгких меркаптанов. В этой связи определены основные направления и задачи исследований, включающие разработку методов текущего контроля нефти и способов снижения общей серы в среднестиллятных топливах.

Во второй главе представлен метод исследования малосернистых неф-

тей, позволяющий по выделению сероводорода и лёгких меркаптанов оценить их коррозионную активность в условиях атмосферной перегонки.

В качестве объекта исследования были выбраны малосернистые нефти севера Красноярского края: Юрубчено-Тохомского, Куюмбинского, Ванкорского месторождений.

Предметом исследования является контроль сероводорода и лёгких меркаптанов, выделяющихся при перегонке малосернистых нефтей.

Предложенные методы исследования нефти представлены на рис. 1.



Рисунок 1 – Методы исследования нефти

Разработан метод определения содержания сероводорода и легких меркаптанов при атмосферной перегонке нефти (рис. 2).

Для осуществления метода проба нефти отбирается в объеме 100 см³, помещается в установку перегонки, нагревается с отбором дистиллята и одновременным вытеснением вновь образующихся сероводорода и лёгких меркаптанов инертным газом из нефти и дистиллята в последовательно расположенные поглотительные растворы. После прекращения нагревания и полного вытеснения сероводорода и меркаптанов из нефти и дистиллята определяется количественное содержание сероводорода и лёгких меркаптанов в поглотительных растворах методом йодометрического титрования.

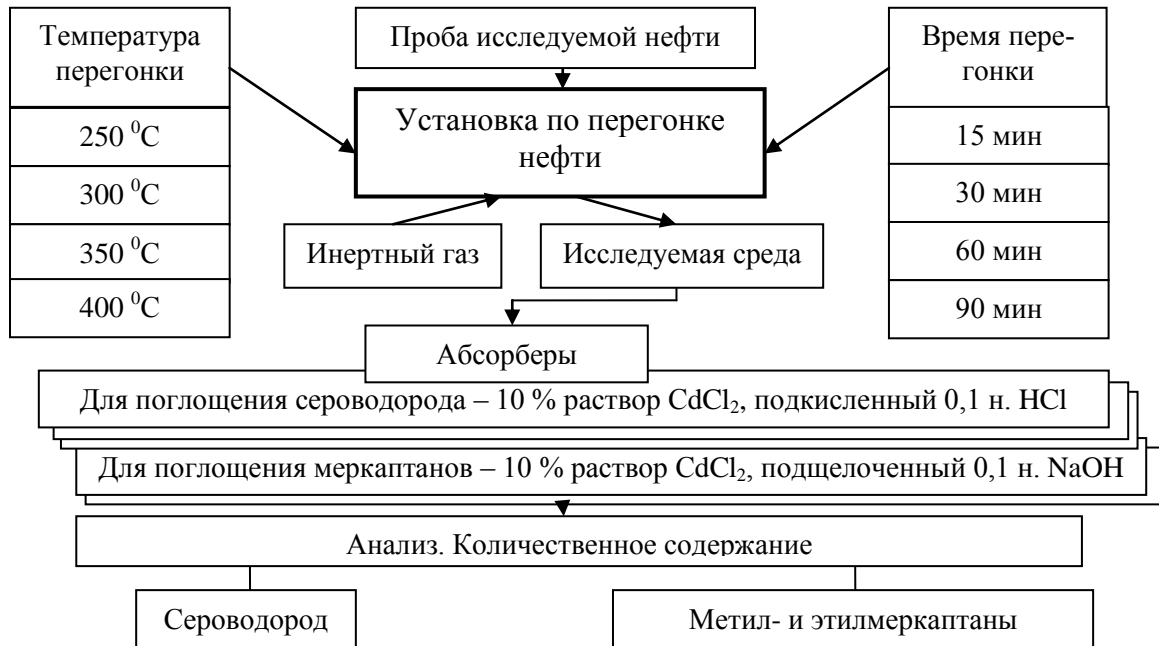


Рисунок 2 – Структурная схема метода определения содержания сероводорода и легких меркаптанов в нефти при атмосферной перегонке

Реализация метода определения сероводорода и лёгких меркаптанов (рис. 2), проводилась на усовершенствованной лабораторной установке (рис. 3), позволяющей определять сероводород и лёгкие меркаптаны, содержащиеся в нефти и выделяющиеся в процессе атмосферной перегонки.

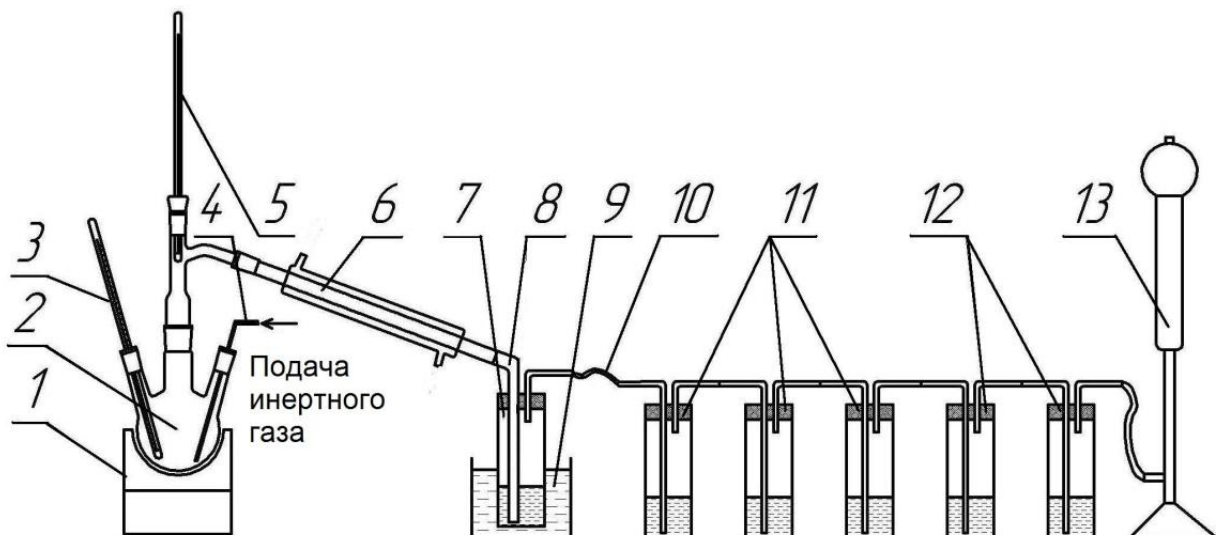


Рисунок 3 – Установка для определения сероводорода и лёгких меркаптанов в нефти

Установка содержит воздушный термостат 1, в который помещена трехгорлая колба-куб 2, снабженная термометром 3 и барботером 4 инертно-

го газа, соприкасающиеся с дном колбы-куба 2, насадку с термометром 5 для определения температуры паров нефти, холодильник 6, колбу-приемник 7 с барботером 8, которая установлена в водяной термостат 9. Колба-приемник 7 соединена гибким шлангом 10 с системой склянок 11 с поглотительными растворами сероводорода и склянок 12 с поглотительными растворами для определения меркаптанов. Система поглотительных склянок соединена с пузырьковым расходомером 13, предназначенным для определения расхода инертного газа.

После прекращения нагрева нефти и полного вытеснения сероводорода и легких меркаптанов из кубового остатка в колбе-кубе и дистиллята в колбе-приемнике в поглотительные растворы инертным газом в поглотительные растворы. Содержание сероводорода и легких меркаптанов в поглотительных растворах проводится методом йодометрического титрования.

Границы определения количества сероводорода в пересчете на один кг нефти составляет 0,2 – 500 мг, легких меркаптанов составляет 0,4 – 975 мг. Относительная ошибка не превышает 5 %.

Представлен метод исследования эффективности удаления сернистых соединений из среднестиллятных топлив порошковыми сорбентами. В качестве метода математического планирования эксперимента использовался многоуровневый факторный план D_9 ($3^{4//9}$), позволяющий выбрать эффективный сорбент и оптимальные технологические параметры процесса удаления сернистых соединений.

Разработанный метод позволяет обоснованно определить содержание сероводорода и лёгких меркаптанов нефти в условиях атмосферной перегонки и оценить коррозионную активность нефти и дистиллятов. Принятый многоуровневый факторный план математического планирования эксперимента по определению эффективности удаления серосодержащих соединений из прямых топлив позволяет обосновать наиболее эффективный сорбент и соответствующие технологические параметры процесса.

В третьей главе приведены результаты испытания нефтей севера Красноярского края по количеству выделившихся сероводорода и лёгких меркаптанов в условиях атмосферной перегонки, определен их углеводородный состав, определен состав серосодержащих соединений нефти, с помощью факторного эксперимента получены уравнения регрессии, позволяющие обосновать выбор эффективного сорбента в экспериментальных границах.

Определены показатели качества нефтей севера Красноярского края и Западной Сибири (табл. 2).

Таблица 2 – Показатели качества исследуемых нефтей

Показатель качества	Куюмбин- ская 1.0.1.1 ГОСТ Р 51858–2002	Юрубчен- ская 1.0.1.1 ГОСТ Р 51858–2002	Ванкорская 1.3.1.1 ГОСТ Р 51858–2002	Западно– Сибирская 2.1.1.1 ГОСТ Р 51858–2002	Нормативный документ
Плотность при 20 °С, кг/м ³	795	819,1	880	836,1	ГОСТ 3900-85
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	5,78	8,47	9,51	5,96	ГОСТ 33-2000
Содержание воды, %	-	-	-	0,05	ГОСТ 2477-65
Массовая доля серы, %	0,07	0,20	0,13	0,69	ГОСТ 1437 – 75
Содержание механических примесей, %	0,0050	0,0090	0,0050	0,0034	ГОСТ 6370-83
Содержание хлористых солей, мг/дм ³	88	7,1	3,4	7,5	ГОСТ 21534-76 Метод А
Содержание асфальтенов, %	-	0,110	0,118	-	ГОСТ 11851-85
Температура начала кипения, °С	42,5	45	50	47	ГОСТ 2177-99 Метод Б
Выход фракций %, до температуры:					ГОСТ 2177-99 Метод Б
100 °С	10	4,5	4	4,7	
200 °С	33	28,5	25	27	
300 °С	56	48,5	40	45	

Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения являются малосернистыми, особо лёгкими.

С помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС) получены сведения об углеводородном составе исследуемой нефти Юрубчено-Тохомского месторождения, а также полученных из нее прямогонных бензиновой и дизельной фракций. Использовался газовый хроматограф Agilent 7890А с квадрупольным детектором Agilent 5975С.

При хроматографировании «отбензиненной» исследуемой нефти с температурой начала кипения равной 100 °С и полученной из нее по ГОСТ 2177, метод А, прямогонной дизельной фракции (с температурой кипения 180 – 360 °С) обнаружили ряд нормальных алканов от октана С₈ до гексакозана С₂₆. В нефти массовое содержание алканов уменьшается в ряду от С₈ до С₂₆, дизельная фракция содержит повышенное (по сравнению с исходной нефтью) содержание нормальных алканов С₁₁ – С₁₇.

В дизельной фракции обнаружены циклоалканы, наиболее широко представлены замещенные циклогексаны (90 %), преобладают моно- и дизамещенные, содержание замещенных циклопентанов и бициклических нафтенов – по 5%. Из заместителей наиболее широко представлены нормальные алкилы (абсолютный максимум содержания принадлежит *n*-пентилциклогексану). В целом нефть Юрубчено-Тохомского месторождения

относится к нафтеново-метановому типу. Она наряду с алканами содержит также алициклические углеводороды. В состав исследуемой нефти входят алкилзамещенные циклические и бициклические нафтены. Это подтверждается, с одной стороны, масс-спектрами соединений прямогонной дизельной фракции исследуемой нефти и, с другой стороны, строением углеводородной части серосодержащих соединений, входящих в состав нефти Юрубчено-Тохомского месторождения.

В нефти Юрубчено-Тохомского месторождения содержатся соединения серы, составляющие в пересчете на общую серу 0,20 % масс. Данные в сравнении с другими нефтями представлены в табл. 1.

В нефти Юрубчено-Тохомского месторождения с помощью ГХ/МС обнаружены меркаптаны – октадекантиол; тиофены: 2-(2-метилпропил) тиофен, 2-метил-5-пропилтиофен, 2,3-диметил-5-пропилтиофен, 2-пентилтиофен.

Для выделения органических сульфидов была проведена экстракция Юрубченской нефти и ее дизельной фракции серной кислотой по методу З.И. Сюняева. Для выделения сульфидов проводилась реэкстракция водного раствора диэтиловым эфиром. ГХ/МС анализ эфирного экстракта показал наличие: меркаптана (1-октадекантиол), тиофенов (2-пентилтиофен, 2-(2-метилпропил)-тиофен), алкиловых эфиров сернистой кислоты (дициклогексилметилловый эфир), а также ряда кислородсодержащих соединений и углеводородов нефти. Органические сульфиды не были обнаружены, хотя по данным ряда исследователей именно сульфиды являются источником вторичных меркаптанов и сероводорода.

При переработке нефти часть сернистых соединений переходит в дистилляты в виде примеси. Менее стабильные сернистые соединения в условиях переработки нефти разрушаются с образованием новых сернистых соединений вторичного происхождения, в том числе сероводорода и легких меркаптанов. Некоторые сернистые соединения могут под влиянием повышенных температур восстанавливаться до элементарной серы, определенное количество которой переходят в дистиллят, растворяясь в нем.

Содержание общей серы в нефти и дистиллятах определялось на приборе «Спектроскан S» (табл. 4).

Таблица 4 – Содержание общей серы в пробах нефти и дистиллятах

Наименование	Юрубченская нефть	Ванкорская нефть	Юрубченская бензиновая фракция	Юрубченская дизельная фракция
Общая сера, мг/кг	2060	1301	340	484

Определено содержание сероводорода и лёгких меркаптанов, растворенных в нефти Юрубчено-Тохомского месторождения и полученных из нее дистиллятов. Содержание сероводорода и лёгких меркаптанов определялось на газовом хроматографе «Кристаллюкс 4000» (табл. 3, рис 4).

Таблица 3 – Содержание сероводорода и лёгких меркаптанов в нефти Юрубчено-Тохомского месторождения и дистиллятах, полученных на Байкитском нефтеперерабатывающем заводе.

Наименование пробы	Сероводород, мг/кг	Лёгкие меркаптаны сумма, мг/кг	Метилмеркаптан, мг/кг	Этилмеркаптан, мг/кг
Юрубченская нефть	Не обнаружено	0,136	Не обнаружено	0,136
Бензиновая фракция Юрубченской нефти	0,111	20,534	2,056	18,477
Дизельная фракция Юрубченской нефти	Не обнаружено	0,404	0,237	0,167

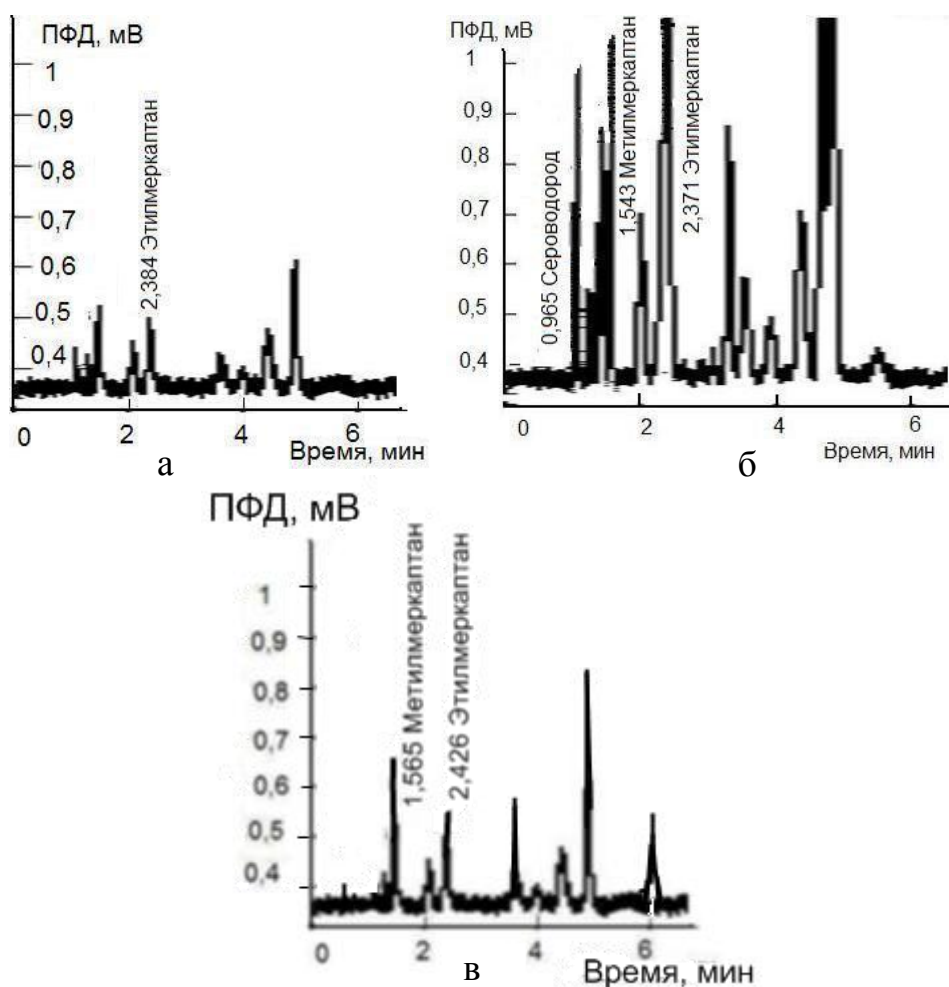


Рисунок 4 – Хроматоргаммы содержания сероводорода метил- и этилмеркаптанов в нефти (а), бензиновой фракции (б), дизельной фракции (в).

Исходная нефть Юрубчено-Тохомского месторождения содержит лёгкие меркаптаны в количестве 0,136 мг/кг, бензиновая фракция содержит сероводород – 0,111 мг/кг и лёгкие меркаптаны – 20,534 мг/кг, дизельная фракция содержит лёгкие меркаптаны – 0,404 мг/кг. По содержанию растворенных сероводорода и лёгких меркаптанов нефть является малосернистой. Полученные фракции содержат в разы больше лёгких меркаптанов и сероводорода чем исходная нефть.

В условиях малых НПЗ актуальны экспресс-методы определения агрессивности получаемых дистиллятов. В связи с этим, разработан экспресс метод определения окислительной способности для оценки содержания сернистых веществ в дистиллятах перманганатометрическим методом – определение показателя поглощения кислорода (ПК). ПК показывает количество поглощенного кислорода при окислении пробы нефтепродукта раствором перманганата калия. ПК составляет для свежеполученных дистиллятов Юрубченской нефти: бензиновой фракции – 420 мг кислорода на 100 мл топлива, дизельной фракции – 492 мг на 100 мл; углеводов бензиновой и дизельной фракций – 10 мг на 100 мл.

По результатам установлено, что дистилляты нефтей Юрубчено-Тохомского месторождения содержат соединения серы, окисляющиеся значительно легче, чем углеводороды.

Предложен метод определения коррозионной агрессивности узких фракций нефти, заключающийся в исследовании бензиновой и дизельной фракций Юрубченской нефти на медной пластинке. Установлено, что коррозионная активность фракций проявляется при температуре кипения 120 °С, а наибольшая – наблюдалась в интервале 150 – 205 °С, что свидетельствует о преодолении порога термостабильности и достижении температуры начала выделения сероводорода и лёгких меркаптанов.

Установлены технологические параметры работы установки по определению сероводорода и лёгких меркаптанов (рис. 3): температура, продолжительность нагрева нефти и скорость пропускания инертного газа.

Выбор температуры нагрева обусловлен тем, что необходимо стандартизировать результаты анализа различных нефтей. При нагревании нефти ниже 340 °С произойдёт неполное выделение сероводорода и меркаптанов, а нагревание более 360 °С нецелесообразно, ввиду разложения углеводородов. На основании экспериментальных исследований установлены условия атмосферной перегонки, при которых нефть нагревается не выше 350 – 360 °С.

На рис. 5 представлены результаты определения содержания сероводо-

рода и меркаптанов для Юрубченской нефти с разной температурой нагрева.

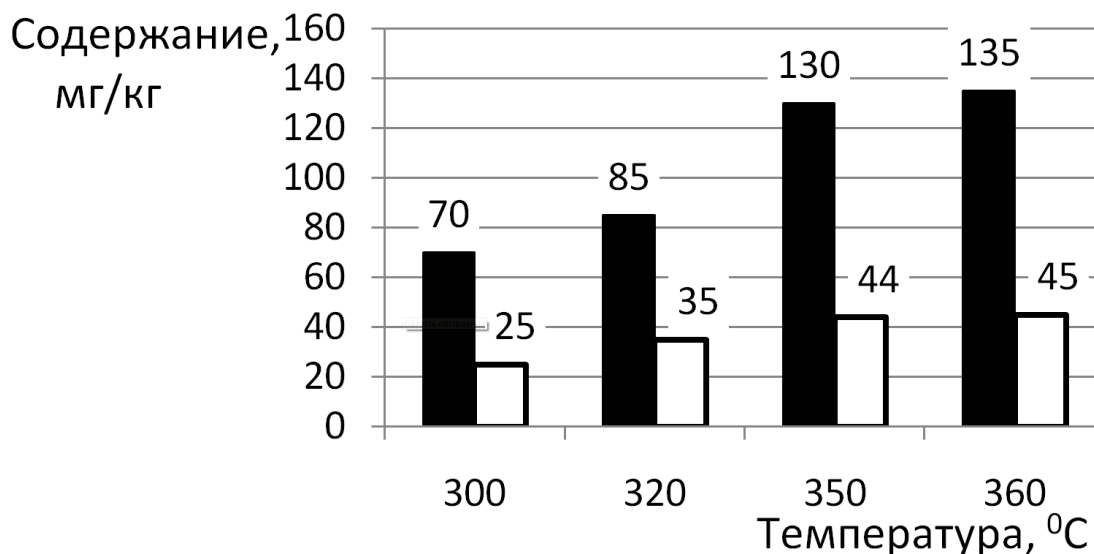


Рисунок 5 – Зависимость содержания сероводорода ■ и меркаптанов □ от температуры нагрева нефти, мг/кг

На основании полученных результатов анализа принята температура нагрева нефти равная 350 °С.

Выбор продолжительности нагрева нефти (рис. 6) обусловлен полным выделением сероводорода и лёгких меркаптанов из нефти и сокращением времени его определения с целью сокращения затрат и обеспечения экспрессности способа. Для сокращения затрат эксперимент проводили с минимально допустимым временем, равным 30 мин, из условия конденсации дистиллята с максимальной скоростью, которая составляет 1-2 капли в секунду.

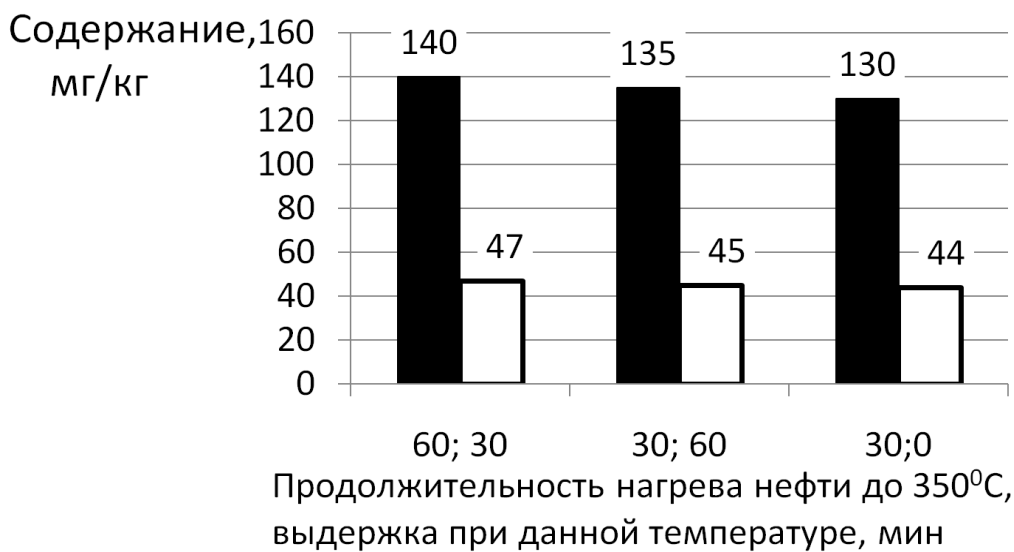


Рисунок 6 – Зависимость содержания сероводорода ■ и меркаптанов □ от продолжительности нагрева нефти, мг/кг

При барботировании нефти инертным газом происходит вытеснение вновь образующихся сероводорода и лёгких меркаптанов в поглотительные растворы. При малой подаче инертного газа происходит неполное вытеснение сероводорода и меркаптанов из нефти, при большой подаче – неполное улавливание сернистых соединений поглотительными растворами. В работе принята скорость подачи инертного газа равная 10 л/ч, как оптимальное значение, полученное в ходе эксперимента.

В итоге приняты следующие технологические параметры: температура нагрева нефти – 350 °С, продолжительность – 30 мин и скорость подачи инертного газа – 10 л/ч.

В качестве поглотительного раствора для определения сероводорода использовался подкисленный 10% раствор хлорида кадмия, а в качестве поглотительного раствора для определения лёгких меркаптанов – щелочной 10% раствор хлорида кадмия. Выбор обусловлен тем, что данные растворы хорошо поглощают сероводород и лёгкие меркаптаны и удобны при йодометрическом титровании.

Результаты определения сероводорода и лёгких меркаптанов, выделяющихся при атмосферной перегонке нефтей представлены в табл. 6.

Таблица 6 – Содержание сероводорода и лёгких меркаптанов, выделяющихся при перегонке исследуемых нефтей

Наименование нефти	Содержание сероводорода, мг/кг	Содержание лёгких меркаптанов, мг/кг
Юрубченская нефть	129	44
Ванкорская нефть	29	16
Западно-Сибирская нефть	56	13

Юрубченская нефть выделяет в 2-4 раза больше сероводорода и меркаптанов, чем другие нефти при достаточно низком общем содержании серы. Ванкорская нефть, выделяющая наименьшее количество сероводорода.

Для подтверждения экспериментальных данных проведен анализ осадков и отложений с внутренних поверхностей технологического оборудования установки атмосферной перегонки нефти Байкитского НПЗ (табл. 7) на рентгенофлуоресцентном спектрометре «Pioneer».

Показано наличие продуктов коррозионного разрушения оборудования, основные из которых – железо и сера. Это подтверждает заключения о том, что основными коррозионными агентами при перегонке нефти Юрубчено-Тохмского месторождения являются сероводород и лёгкие меркаптаны.

Таблица 7 – Состав отложений, отобранных с внутренней поверхности технологического оборудования установки атмосферной перегонки нефти.

Определяемый химический элемент	Концентрация химического элемента в осадке, %				
	Проба№1 Клапаны тарелок	Проба№2 Фильтр	Проба№3 Трубопровод	Проба№4 Тарелки колонны	Проба№5 Теплообменник
Na	-	0,640	-	-	0,160
Mg	12,800	0,250	-	4,900	-
Ca	31,100	1,970	0,100	15,100	-
Al	0,035	0,450		0,240	0,050
Si	1,680	1,130	0,220	1,550	-
S	1,660	0,979	25,800	11,900	10,800
Cr	0,377	0,196	0,319	2,910	
Mn	0,160	0,5240	0,120		0,142
Fe	17,430	75,920	53,680	28,830	62,810
Ni	0,299	-	0,226	2,160	-
Cu	0,189	0,197	-	0,352	-
Zn	-	0,238	0,100	0,855	7,310
Sr	1,130	-	-	0,439	-

В разделе представлены результаты эксперимента сорбции серосодержащих соединений среднедистиллятных топлив.

Исследование проводилось при расходе адсорбента 1–3 г/100г топлива (кодированное значение – x_1), времени обработки 20–60 мин. (x_2), температуре 10–30 °С (x_3), относительной активности адсорбента 1–3 (x_4). Определено содержание общей серы (точность определения – 4 мг/кг) и оптическая плотность дизельного топлива (точность определения – 0,005).

По полученным результатам проведена статистическая обработка разработанной математической модели главных эффектов зависимости содержания общей серы (\tilde{y}_1) и оптической плотности (\tilde{y}_2) в дизельном топливе. Определены дисперсия выхода модели, значимость коэффициентов регрессии, адекватность и информационная ценность модели. Математическая модель главных эффектов зависимости параметров \tilde{y}_1 и \tilde{y}_2 имеет вид:

$$\tilde{y}_1 = 942,4 - 15x_2 - 12,5x_4, \quad (1)$$

$$\tilde{y}_2 = 0,2339 - 0,0067x_2 - 0,0072z_2 - 0,0083x_3 - 0,0192x_4 + 0,0069z_4, \quad (2)$$

где $z_2 = 3x_2^2 - 2$, квадратичная зависимость от кодированного фактора x_2 ;
 $z_4 = 3x_4^2 - 2$, квадратичная зависимость от кодированного фактора x_4 .

Для технического осмысления полученных данных построены графики изменения содержания общей серы и оптической плотности в дизельной фракции от изменения факторов в экспериментальных границах (рис. 7 и 8).

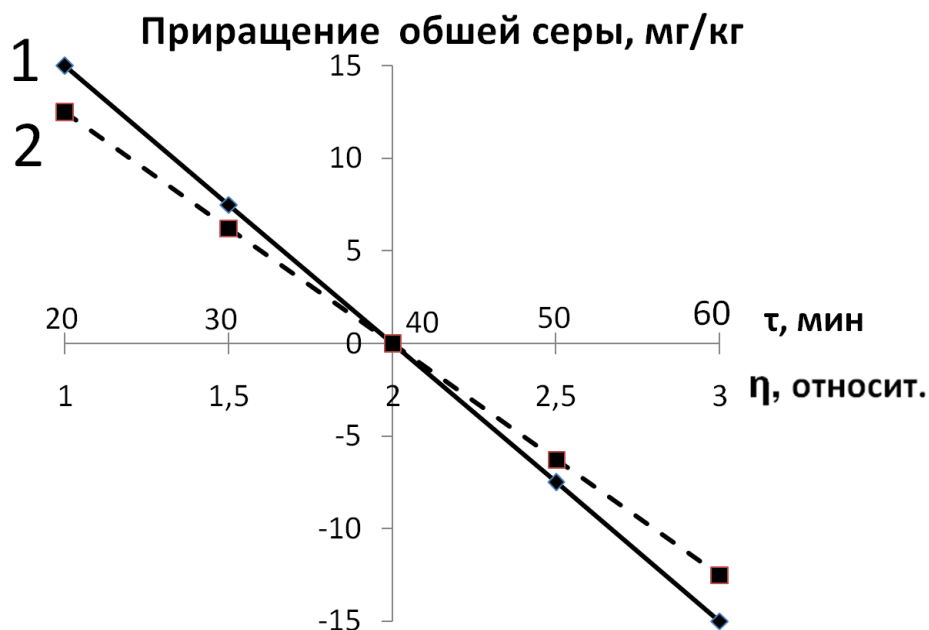


Рисунок 7 – Изменение содержания общей серы в дизельной фракции
1 – время обработки x_2 , t , мин; 2 – относительная активность адсорбента x_4 , η , относит.

Из рис. 7 видно, что уменьшение содержания серы происходит при увеличении времени выдержки (x_2) и количества активных центров (x_4) на поверхности сорбентов. Другие факторы (температура и расход сорбента) оказались незначимыми для исследованного интервала значений. Относительная ошибка модели не превышает 2,5%.

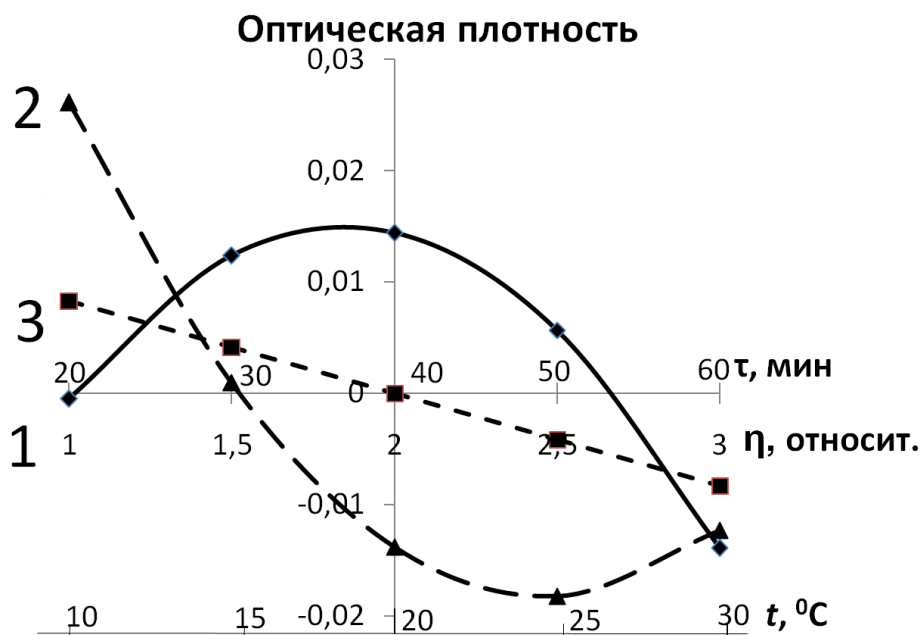


Рисунок 8 – Изменение оптической плотности дизельной фракции
1 – время обработки x_2 , τ , мин; 2 – относительная активность адсорбента x_4 , η , относит.;
3 – температура обработки – x_3 , t , °C.

Из рис. 8 видно, что увеличение времени, температуры обработки и активности адсорбента снижает оптическую плотность дизельной фракции. На снижении оптической плотности влияет удаление сернистых соединений и смол. Оптимальной температурой в указанных уровнях варьирования является 30⁰С. Относительная ошибка модели не превышает 10,5%.

Наилучшие результаты получены для силикагеля (ГОСТ Р 52063-2003). В связи с тем, что разница в результатах для разных сорбентов при физико-химической адсорбции невелика, предлагается исследовать иммобилизованные хемосорбенты на основе оксидов тяжелых металлов (оксида железа).

В четвертой главе представлены практические рекомендации:

1. Методы текущего контроля нефти, поступающей на предприятие, по потенциальному содержанию сероводорода и лёгких меркаптанов при атмосферной перегонке.

2. Организация информационно-измерительного комплекса для определения сероводорода и лёгких меркаптанов и оценки коррозионной активности нефтей (рис. 9).

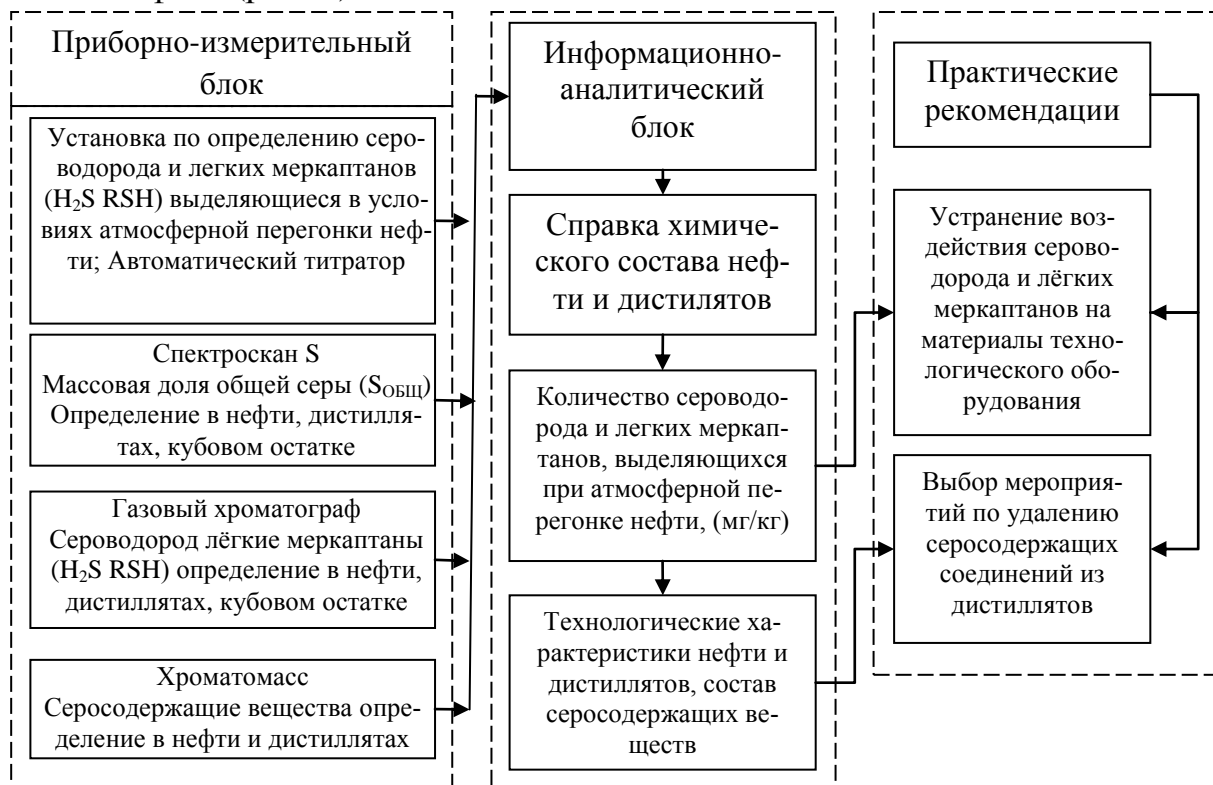


Рисунок 9 – Информационно-измерительный комплекс для определения сероводорода и лёгких меркаптанов и оценки коррозионной активности нефти.

3. Рекомендации по защите технологического оборудования включающие: выбор коррозионно-стойких материалов при изготовлении технологи-

ческого оборудования; применение химико-технологических методов защиты от коррозии, защелачивание сырья, применение ингибиторов коррозии в комплексе с пленкообразующими аминами (образование защитных пленок на оборудовании) (рис. 10); применение сорбентов для получения топлив с низким содержанием серы общей.

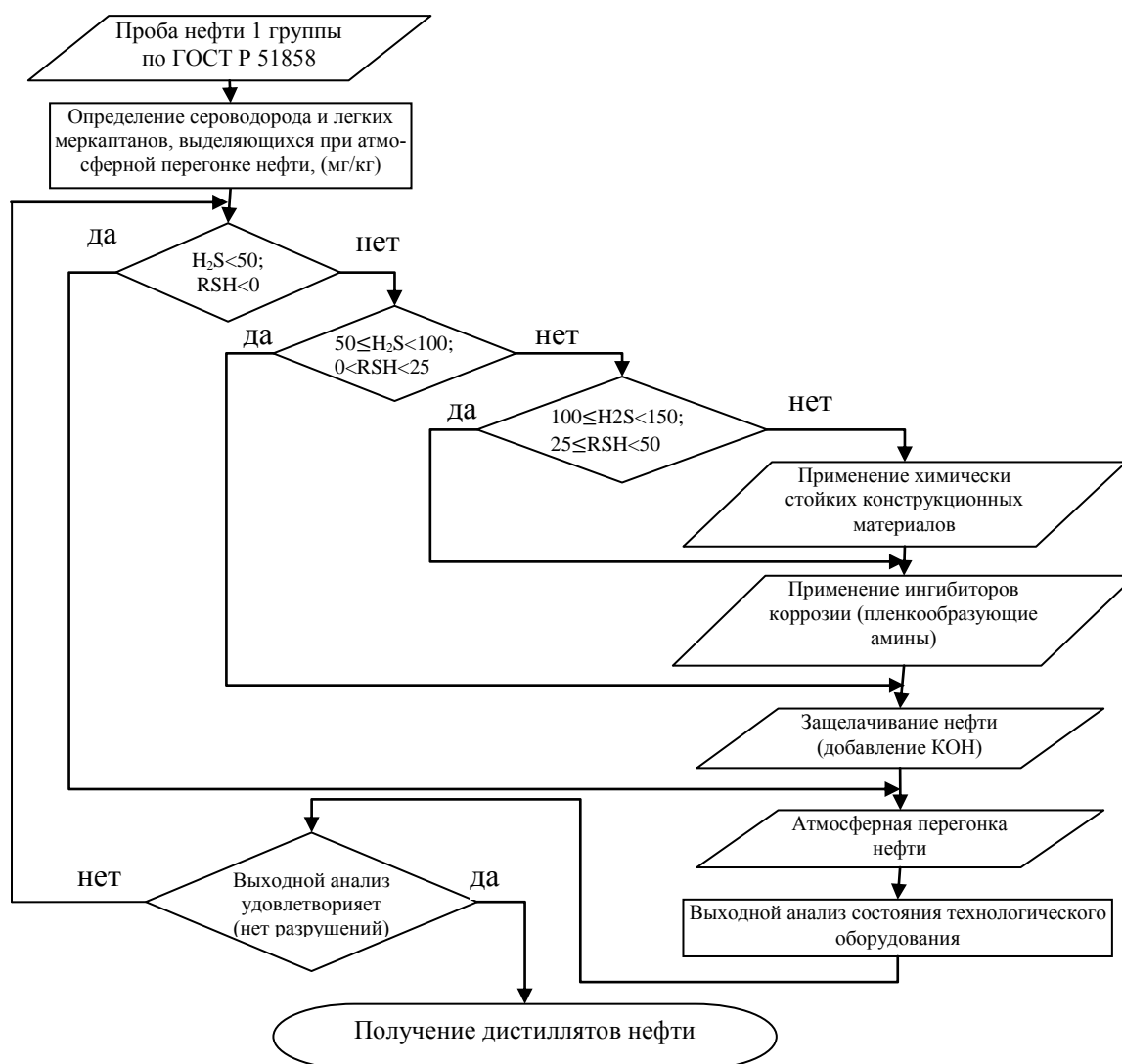


Рисунок 10 – Схема устранения воздействия сероводорода и лёгких меркаптанов на материалы технологического оборудования установки атмосферной перегонки нефти

Разработанные информационно-измерительный комплекс, метод определения содержания сероводорода и лёгких меркаптанов, выделяющихся при атмосферной перегонке нефти, алгоритм удаления серосодержащих веществ порошковыми сорбентами из дизельной фракции внедрены на предприятиях нефтепереработки, нефтепродуктообеспечения и в учебный процесс Сибирского федерального университета.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан метод контроля количества агрессивных серосодержащих веществ, выделяющихся в процессе атмосферной перегонки нефтей, добываемых в северных регионах Красноярского края, позволяющий установить химический состав и степень воздействия их на материалы технологического оборудования, снизить себестоимость получения дистиллятов, защитить технологическое оборудование от преждевременного разрушения.

2. Разработан информационно-измерительный комплекс для оценки агрессивности нефти при перегонке, включающий установку определения сероводорода и лёгких меркаптанов, позволяющий осуществить текущий контроль качества нефти и дистиллятов в условиях лабораторий малых и средних нефтеперерабатывающих заводов.

3. Охарактеризованы нефти севера Красноярского края по количеству выделяющихся сероводорода и лёгких меркаптанов при атмосферной перегонке. Внесён вклад в теорию образования сероводорода и лёгких меркаптанов при атмосферной перегонке нефти Юрубчено-Тохомского месторождения.

4. Определены условия повышения качества прямогонных топлив и обосновано применение сорбентов, позволяющих снизить содержание общей серы в них на 5,6%.

5. Предложены технические решения по уменьшению разрушающего воздействия выделяющихся серосодержащих веществ на технологическое оборудование, включающие выбор материалов технологического оборудования и применение ингибиторов.

Список основных публикаций по теме диссертации:

а) статьи в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК РФ

1. Надейкин, И.В. Пути повышения окислительной стабильности среднестиллятных топлив [текст] / Н.Ф. Орловская, И.В. Надейкин, Д.А. Шупранов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – №12. – С. 16 – 19.

2. Надейкин, И.В. Экспресс-метод оценки антиокислительной эффективности присадок к среднестиллятным топливам [текст] / Н.Ф. Орловская, И.В. Надейкин, Д.А. Шупранов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – №6. – С. 67 – 70.

3. Надейкин, И.В. К анализу возможностей получения реактивного топлива Джет А-1 на базе нефти Юрубченского месторождения [текст] / Ю.Н.

Безбородов, И.В. Надейкин, Н.Ф. Орловская, Д.А. Шупранов // Вестник СибГАУ. – 2009. – №3. – С. 122-124.

4. Надейкин, И.В. Изучение процессов жидкофазного окисления реактивных топлив на моделях [текст] / Н.Ф. Орловская, Д.А. Шупранов, Ю.Н. Безбородов, И.В. Надейкин // Вестник СибГАУ. – 2009. – №4. – С. 150–153.

5. Надейкин, И.В. Model-based study of oxidation processes in A jet engine fuel liquid phase [текст] / Н.Ф. Орловская, Д.А. Шупранов, Ю.Н. Безбородов, И.В. Надейкин // Вестник СибГАУ. – 2009. – №5. – С. 103–106.

б) прочие публикации

6. Надейкин, И.В. Комплекс мероприятий по защите от коррозии установки атмосферной перегонки нефти [текст] / Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Практика и технологии успешной реализации инновационных проектов», Иркутск, 23-24 октября 2008г. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2008. – С. 145–147.

7. Надейкин, И.В. Эвенкийская нефть – потенциальное сырье для производства авиационного топлива Джет А-1 [текст] / Д.А. Шупранов, И.В. Надейкин, Н.Ф. Орловская // «Решетневские чтения» XII Международная научная конференция, посвященная памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, 10 – 12 ноября 2008. – Красноярск: Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т. – 2008. – С. 146.

8. Надейкин, И.В. Экологические проблемы производства и использования топлив из нефтей Красноярского края [текст] / И.В. Надейкин, Д.А. Шупранов, Н.Ф. Орловская // Политранспортные системы Сибири: Материалы VI Всероссийской научно-технической конференции. – 2009. – Ч.2. – С. 74 – 76.

9. Надейкин, И.В. Исследование адсорбции серосодержащих соединений из неполярных углеводородных сред методом планирования эксперимента [текст] / И.В. Надейкин, Н.Ф. Орловская, Т.В. Мальцева // Материалы XII Международного симпозиума по непараметрическим методам в кибернетике и системному анализу, Красноярск, 20 – 23 сентября 2010. – Красноярск: Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т. – 2010. С. 38.

10. Надейкин, И.В. Удаление сернистых соединений и смол из дизельного топлива сорбентами [текст] / И.В. Надейкин, Н.Ф. Орловская, Т.В. Мальцева // «Решетневские чтения»: Материалы XIV Международной научной конференции, посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, 11 – 13 ноября 2010. Красноярск: Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т. – 2010. С. 408 – 409.