

О проблеме образования нетипичных сероорганических отложений в теплообменном оборудовании установок первичной переработки нефти

**А.Р. Вартапетян, к.х.н., А.А. Зуйков (ПАО «НК «Роснефть»),
А.Н. Монахов (ООО «Коррсистем»),
И.И. Федоров (АО «Средневолжский НИИ НП»)**

Ключевые слова: нефтепереработка, поглотители сероводорода, формальдегид, отложения, коррозия нефтеперерабатывающего оборудования

Key words: corrosion of refinery equipment, formaldehyde depositions, overhead equipment corrosion, H₂S scavengers

Адрес для связи: a_vartapetyan@rosneft.ru

Введение

Начиная с 2011 г. на некоторых нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) России зафиксирована нетипичная ситуация с забиванием верхних трактов колонн отбензинивания и атмосферной перегонки нефти и стабилизации бензина большим количеством нехарактерных специфических отложений. В разной степени с подобной проблемой сталкивались практически все предприятия Центрального региона России (рис. 1).

Отложения в виде огромных количеств мелкодисперсного порошка светло-серого, белого или желтоватого цвета фиксировались главным образом по росту перепада давления на теплообменном оборудовании, забивке линий дренажа воды и при вскрытии секций АВО. Места локализации – трубные доски и трубные пучки АВО, рефлюксные емкости, линии дренажа воды из сепараторов.

Одними из первых эту проблему начали изучать поставщики реагентов для процессов первичной переработки нефти, поскольку первоначально именно с их реагентами ошибочно связывали забивку теплообменного оборудования и снижение эффективности антикоррозионной защиты [1].

Механизм возникновения и локализация отложений

Уже первые качественные анализы показали большую массовую концентрацию (от 15 до 90 %) органических серосодержащих соединений, наиболее вероятной причиной которых является применение на пунктах подготовки нефти реагентов – поглотителей сероводорода на основе формальдегида. В работе [2] приведен наиболее вероятный механизм образования подобных осадков



Известно, что обработка нефти и нефтепродуктов любыми поглотителями подразумевает обязательный стехиометрический избыток реагента для ускорения связывания H₂S. При обработке маловязких нефтей нормой дозировки поглотитель : сероводород считается соотношением от 1,5 : 1 до 5 : 1.

Простой расчет показывает, что при таких условиях для поглощения, например, 30 г свободного сероводорода потребуется введение в нефть до 90 г формальдегида. В ре-

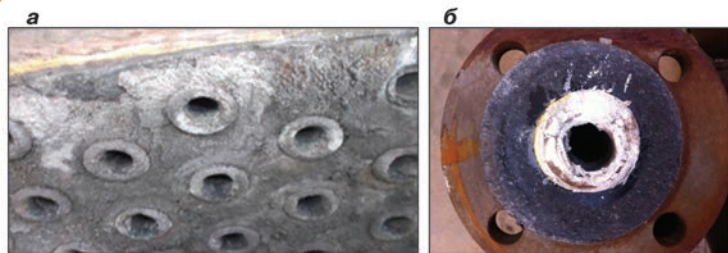


Рис. 1. Сероорганические отложения в камерах аппарата воздушного охлаждения (АВО) колонны К-1 (а) и линии дренажа воды из рефлюксной емкости Е-1 (б)

зультате реакции из каждых 34 г сероводорода образуется 64 г тиоспирта. Следующими стадиями являются димеризация и полимеризация с образованием различных длинноцепочечных полисульфидов типа $-(CH_2-S-CH_2-S)-$. В дальнейшем эти соединения под действием температуры и катализирующих соединений трансформируются в широкий спектр серосодержащих веществ от молекулярной серы до полиметиленсульфидов (ПМС) и бисульфидов.

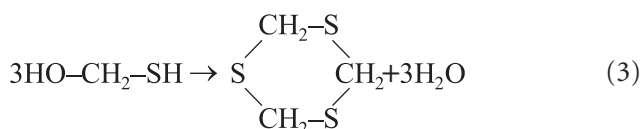
Таким образом, при переработке такой нефти на установке атмосферно-вакуумной трубчатке (АВТ) производительностью по сырью 600 т/ч через нее будет проходить до 38,4 кг/ч продуктов реакции формальдегида с сероводородом и до 36 кг/ч непрореагировавшего формальдегида. Дальнейшая судьба этих соединений в процессе переработки различна и, судя по локализации проблемных зон, зависит от их физико-химических свойств и молекулярной массы продуктов реакции:

1) непрореагировавший (остаточный) формальдегид может вступать по реакции (1) во взаимодействие со вторичным сероводородом, образующимся в результате термодеструкции сероорганических соединений нефти в «горячих зонах»: печных змеевиках, кубе атмосферной колонны;

2) непрореагировавший формальдегид также способен образовывать не растворимый в воде и плохо растворимый в нефтепродуктах параформальдегид



3) из меркаптометанола образуется циклический триан



и ПМС с различной длиной цепи

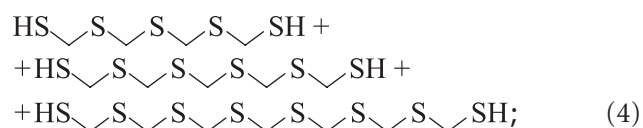
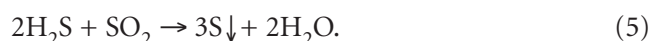


Рис. 2. Принципиальная схема продвижения ПМС и продуктов их деструкции по установке первичной переработки нефти (УППН)

4) присутствие в отложениях следов элементарной серы, также фиксируемое на некоторых заводах, может быть следствием параллельного протекания реакции окисления



Предполагается, что образующиеся соединения, обладая некоторой летучестью, достигают верха колонны и при последующем охлаждении выпадают в виде твердых осадков на теплообменном оборудовании, а также в рефлюксных емкостях, где скапливаются на границе раздела бензин – вода.

Это предположение подтверждают исследования, проведенные специалистами одного из НПЗ, столкнувшегося с данной проблемой в 2015 г. В промывочной воде блока ЭЛОУ установки АВТ-3 формальдегид не обнаруживается. В то же время его содержание, определенное по ГОСТ 55227-2012, в сепараторах Е-1 и Е-2 достигает соответственно 29 и 13 ppm (34,8 и 15,6 мг/м³). Это позволило предположить, что формальдегид поступает на установку в связанном с сероводородом виде, в этом виде он не растворим в воде и не выводится с водой на ЭЛОУ. При нагреве в кубе колонны К-1 указанные соединения разлагаются с обратным высвобождением формальдегида, сероводорода и/или меркаптанов. Все эти соединения, обладая высокой летучестью, попадают в верхний тракт колонны, где при охлаждении вновь вступают во взаимодействие между собой, образуя осадки различной молекулярной массы и вызывая коррозионные осложнения и снижение эффективности реагентов (рис. 2).

Источник проблем

В 2013–2014 гг. ежегодное потребление альдегидсодержащих поглотителей сероводорода превысило 15000 т [1]. Теоретически это означает, что на нефтеперерабатывающих предприятиях образуется 1,2–2 тыс. т/год отложений на установках первичной переработки нефти (товарные поглотители обычно представляют собой 25–37%-ные растворы формальдегида).

Основная доля сероводородсодержащих нефтей поступает с месторождений Республики Коми, Татарстана, Среднего и Нижнего Поволжья. Этим объясняется отсутствие подобных проблем на заводах восточной части России.

Проблема усугубляется тем, что в настоящее время на НПЗ отсутствуют сертифицированные методики для качественного и количественного анализа проб нефтей, поступающих в переработку, на содержание в них свободного формальдегида и/или продуктов его реакции. По методикам исследований (например, ГОСТ 55227-2012) возможно лишь косвенное, фактически качественное определение присутствия формальдегида в нефти. Согласно ГОСТ 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» сырая нефть по степени подготовки подразделяется на группы исходя из содержания коррозионноактивных соединений, в числе которых вода, сера, хлористые соли и хлорорганические соединения; присутствие формальдегида и прочих соединений не учитывается.

Исследование влияния формальдегида на степень коррозии оборудования

Образующиеся осадки повышают коррозионную агрессивность потоков. Особенно это относится к трубным пучкам аппаратов воздушного охлаждения установок АВТ, выполненных из латуни марки ЛАМШ-77-2-0,05. Также отмечалась язвенная коррозия трубных досок в зоне входа паров в конденсаторы.

В работе [3] проанализирована коррозионная агрессивность осадков ПМС. Установлено, что именно присутствие отложений и их агрессивность по отношению к медным сплавам является причиной разрушения аппаратов. Анализ подтвердил наличие в осадках ПМС, практически не растворимых в воде и избирательно растворимых в углеводородах. При температурном воздействии происходит их деструкция с образованием летучих серосодержащих соединений, полимеризующихся при конденсации. В результате образуются отложения, вступающие в реакцию с металлом оборудования.

В марте 2016 г. специалисты Центра коррозионных исследований АО «СвНИИ НП» провели анализ отложений ПМС, отобранных на линии дренажной воды из рефлюксных емкостей Е-1 и Е-3 ЭЛОУ-АВТ одного из НПЗ. Химический анализ показал, что отложения из емкости Е-1 представляют собой органические соединения с температурой плавления 85–87 °С, не растворимые в воде, хлороформе и толуоле и частично растворимые в этиловом спирте. Растворимая часть была проанализирована на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» с масс-спектрометрическим детектором. В результате установлено, что в состав органической части отложений входят циклические серосодержащие соединения (1,2,4-трителиан, 1,3,5-трипан и 1,2,4,6-тетратиепан). На рис. 3 приведены спектры этих соединений:

Затем был смоделирован процесс образования этих отложений при первичной переработке нефти с применением поглотителей сероводорода на основе формальдегида. Нефть Покровского месторождения, отобранная на Покровской УПСВ АО «Самаранефтегаз», насыщалась сероводородом в течение 30 мин. Для нейтрализации растворенного сероводорода в пробу нефти был введен поглотитель сероводорода DESTROL RM 31A (ТУ 2458-002-37166528-2013) в избыточном количестве. После поглощения

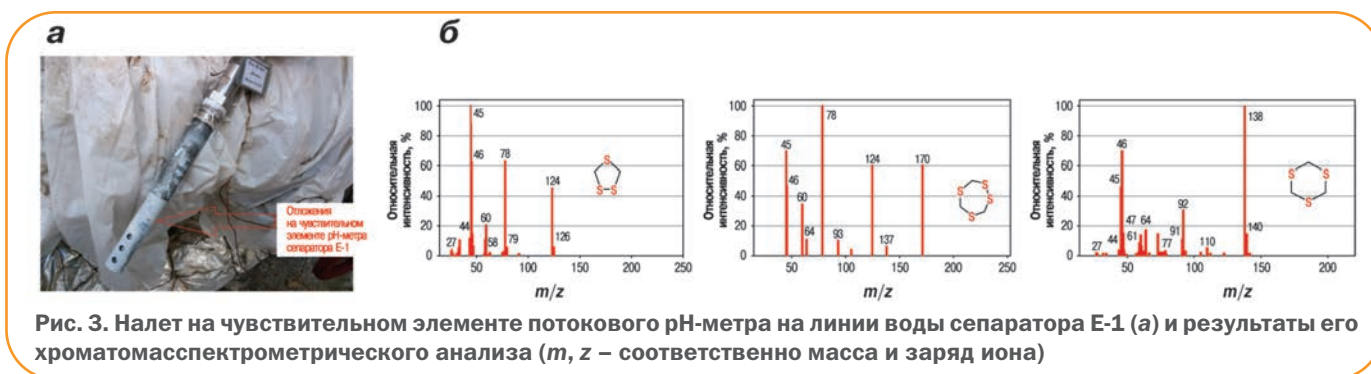


Рис. 3. Налет на чувствительном элементе потокового рН-метра на линии воды сепаратора Е-1 (а) и результаты его хроматомасспектрометрического анализа (m, z – соответственно масса и заряд иона)

сероводорода проба нефти была подвергнута перегонке с целью отгона бензиновых фракций (до 180 °С). В процессе отгонки в холодильнике было обнаружено незначительное количество отложений. Полученные отложения не растворимы в воде, но частично растворимы в этиловом спирте. Спиртовой экстракт был проанализирован на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» с масс-спектрометрическим детектором. В результате анализа установлено, что в состав растворимой в спирте части отложений входят циклические серосодержащие соединения, подобные представленным на рис. 4.

Совпадение пиков у циклических соединений серы в отобранных на установке АВТ-6 и синтезированных в колбе отложениях позволяет предположить единые причину и механизм их возникновения – использование в процессах добычи нефти поглотителей сероводорода на основе формальдегида.

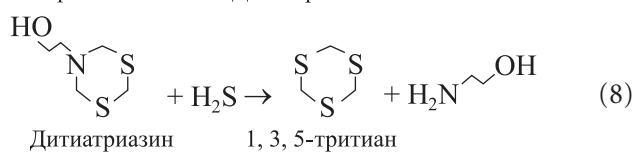
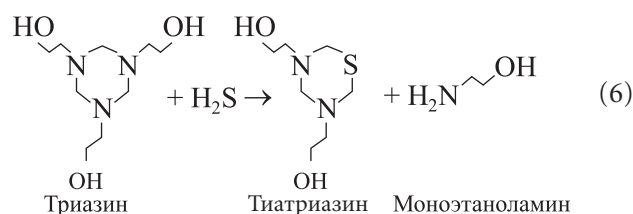
Существует и экологический аспект применения формальдегида на промыслах. Формальдегид, попавший в подтоварную воду на НПЗ, образует высокотоксичные стоки. ПДК формальдегида составляет 0,5 мг/м³, сероводорода в смеси с углеводородами — 3 мг/м³, т.е. формальдегид в 6 раз токсичнее сероводорода [4]. Таким образом, экологический и технологический вред от применения формальдегида намного выше вреда от присутствия самого сероводорода.

Альтернативные поглотители

На рынке химических реагентов имеется альтернатива формальдегидсодержащих поглотителям H₂S – реагенты на основе алкилтриазинов.

Триазиновые поглотители применяются, как правило, для обработки товарных мазутов и обладают рядом преимуществ, таких как экологичность (триазины являются соединениями 3 класса опасности), высокая скорость реакции и относительно малые дозировки вследствие лучшей диспергируемости.

Однако химизм связывания сероводорода триазином не позволяет гарантировать отсутствие отложений, так как одним из продуктов реакции также является 1,3,5-трииан



В связи с отсутствием информации о возможных рисках, связанных с применением формальдегидсодержащих и триазиновых реагентов на НПЗ, специалистам предстоит изучить следующие вопросы.

1. Возможность попадания, количество и влияние ПМС на свойства углеводородных фракций, включая реактивное топливо.

2. Влияние ПМС, способных к термодеструкции, на коррозию змеевиков и трансферных трубопроводов. По некоторым данным присутствие ПМС фактически повышает класс нефти по ГОСТ Р 51858-2002 (мало-сернистая ⇒ сернистая; сернистая ⇒ высокосернистая), требуя соответствующих изменений материально-го исполнения «горячих зон».

3. Исследование рынка поглотителей сероводорода для подбора составов, альтернативных формальдегиду, соединения которых с сероводородом термостабильны, не попадают в светлые фракции и/или не оказывают негативного влияния при попадании в светлые фракции.

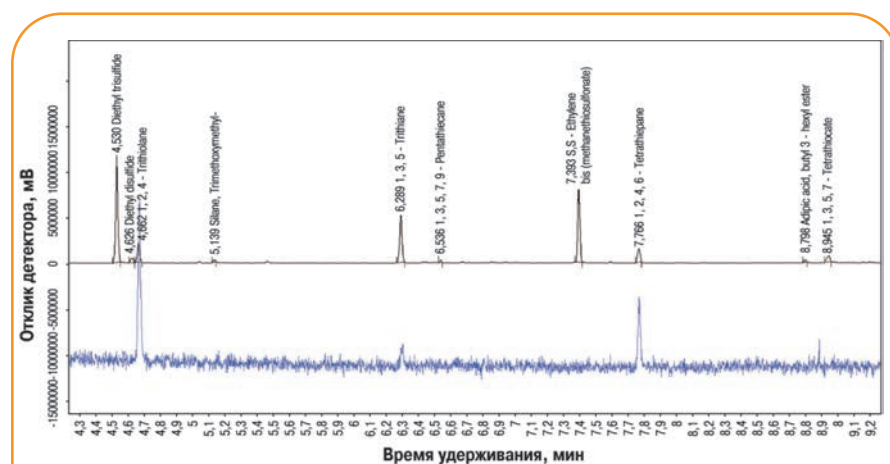


Рис. 4. Хроматограммы спиртового экстракта синтезированных (верхняя линия) и отобранных с электродов pH-метра (нижняя линия) отложений, полученные на хроматографе «Кристалл 5000.2»

4. Обоснованность нормирования содержания сероводорода в нефти и применение для этой цели поглотителей.

Необходимо отметить, что для защиты оборудования нефтегазоперерабатывающих заводов от коррозии еще в 1997 г. был введен в действие РД 153-39-026-97 [5]. На его основе в 2000-2001 гг. были подписаны приказы Минтопэнерго РФ [6, 7], которые упорядочивали применение химических реагентов при добыче нефти в целом и ограничивали, в частности, поступление на НПЗ России сырья, содержащего хлорорганические и другие соединения.

К сожалению, 5 мая 2011 г. Минэнерго РФ издало приказ №228 [8] об отмене этих исключительно важных документов. В результате началось массовое использование токсичных нейтрализаторов сероводорода и меркаптанов на основе формальдегида. Для успешной безаварийной работы нефтегазоперерабатывающих заводов необходимо восстановить порядок сертификации всех применяемых реагентов, включив в перечень тестов обязательное определение их стабильности при температуре до 350 °С с анализом продуктов их разложения. Положительный эффект обеспечит включение в ГОСТ Р 51858-2002 показателя содержания формальдегида в товарной нефти – «отсутствует».

Выводы

1. Применение формальдегидсодержащих поглотителей сероводорода вызывает образование осадков в теплообменном и емкостном оборудовании УППН, стимулирует коррозионное разрушение металла, блокирует действие ингибиторов коррозии и повышает токсичность водных стоков.

2. Интенсивный рост отложений повышает риск развития аварийных ситуаций, связанных с разгерметизацией оборудования АВО и «горячих» зон установок АВТ, снижает эффективность работы теплообменного оборудования, нарушает работу систем регулирования, потоковых датчиков рН, коррозиметров, термопар.

3. Появление вышеперечисленных проблем стало следствием ослабления регулирования в области отбора реагентов для применения на предприятиях добычи и транспорта нефти.

4. Для исправления ситуации необходимо восстановление порядка сертификации всех применяемых реагентов с обязательным контролем их свойств и термостабильности всех продуктов взаимодействия при температуре до 350 °С с анализом продуктов их разложения.

Список литературы

1. Хуторянский Ф.М., Цветков А.Л. Новые источники коррозии и отложений // Экспозиция Нефть Газ. – 2014. – № 3. – С. 78–79.
2. Мазгаров А.М., Набиев А.И. Технологии очистки сырой нефти и газоконденсатов от сероводорода и меркаптанов. – Казань: Казанский ун-т, 2015. – 38 с.
3. Хуторянский Ф.М., Цветков А.Л., Кляцкий Ю.Ю. Современное состояние химико-технологической защиты от коррозии установок первичной переработки нефти. Проблемы, пути совершенствования // Экспозиция Нефть Газ. – 2014. – № 4. – С. 56–59.
4. ГН 2.2.5.686-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
5. РД 153-39-026-97. Требования к химпродуктам, обеспечивающие безопасное применение их в нефтяной отрасли. Требования к химпродуктам, правила и порядок допуска их к применению в технологических процессах добычи и транспорта нефти.
6. Приказ Минтопэнерго России №117 «О сертификации химпродуктов, применяемых в технологических процессах добычи и транспорта нефти».
7. Приказ Минэнерго РФ №294 «О запрещении применения хлорорганических реагентов в процессе добычи нефти».
8. Приказ Минэнерго РФ №228 «О признании утратившими силу актов Минтопэнерго России и Минэнерго России».

References

1. Khutoryanskiy F.M., Tsvetkov A.L., *New sources of corrosion and deposits* (In Russ.), Ekspozitsiya Neft' Gaz, 2014, no. 3, pp. 78–79.
2. Mazgarov A.M., Nabiev A.I., *Tekhnologii ochistki syroy nefi i gazokondensatov ot serovodoroda i merkaptanov* (Technology of hydrogen sulphide and mercaptans removal from crude oil and gas condensate), Kazan: Publ. of KSU, 2015, 38 p.
3. Khutoryanskiy F.M., Tsvetkov A.L., Klyatskiy Yu.Yu., *The current state of chemical and technological corrosion protection of primary oil refining plants. Problems, ways of improving* (In Russ.), Ekspozitsiya Neft' Gaz, 2014, no. 4, pp. 56–59.
4. GN 2.2.5.686-98, *Predel'no dopustimye kontsentratsii (PDK) vrednykh veshchestv v vozdukh rabochey zony* (Maximum allowable concentrations (MACs) of harmful substances in occupational air).
5. RD 153-39-026-97, *Requirements for chemical products, ensuring their safe use in the oil industry*.
6. Order of Ministry of Fuel and Energy no. 117 "O sertifikatsii khimproduktov, primenyaemykh v tekhnologicheskikh protsessakh dobychi i transporta nefi" (On certification of chemical products used in the industrial processes of extraction and transport of oil).
7. Order of Ministry of Energy of Russia no. 294 "O zapreshchenii primeneniya khlororganicheskikh reagentov v protsesse dobychi nefi" (On the prohibition of the use of organochlorine reactants in the oil extraction).
8. Order of Ministry of Energy of Russia no. 228 "O priznanii utrativshimi silu aktov Mintopenergo Rossii i Minenergo Rossii" (Concerning the annulment of acts of Ministry of Fuel and Energy of Russia and Ministry of Energy of Russia).