**Богатырев Тамирлан Султанович. «Разработка технологии применения эффективных реагентов для очистки нефти от сероводорода»: диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.07 / Богатырев Тамирлан Султанович;[Место защиты: Астраханский государственный технический университет].- Астрахань, 2014.- 168 с.**

**АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ**



**УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

042 01457 ООО

**БОГАТЫРЕВ ТАМИРЛАН СУЛТАНОВИЧ**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТИ ОТ СЕРОВОДОРОДА**

Специальность 05.17.07. - Химия и технология топлива и высокоэффективных

веществ

**Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук**

Научный руководитель доктор технических наук, профессор Исмагилов Фоат Ришатович

**Астрахань - 2014**

**Содержание**

Стр.

Введение 5

1. Литературный обзор 11
   1. Современные методы очистки нефти и газа

от сероводорода и меркаптанов 11

* + 1. Очистка нефти и газового конденсата от сероводорода 12
    2. [Очистка попутных газов от сероводорода и меркаптанов 21](#bookmark0)
  1. Анализ и оценка промысловых технологий очистки нефти

[от сероводорода 27](#bookmark2)

* + 1. [Промысловые процессы очистки нефти от сероводорода 27](#bookmark3)
    2. Сравнительная оценка промысловых технологий очистки

нефти от сероводорода 30

* 1. Методы поглощения сероводорода при проведении подземного

ремонта скважин 31

* 1. Нейтрализаторы сероводорода - бактерициды для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий

в нефтедобывающей промышленности 34

1. Объекты и методы исследования 40
   1. Характеристика реагентов и исходных веществ для

синтеза поглотителей сероводорода 40

* + 1. Техническая характеристика и свойства аналогов

синтезированных поглотителей сероводорода и меркаптанов 40

* + 1. Физико-химические свойства исходных веществ, использованных

для синтеза новых поглотителей сероводорода и меркаптанов 41

* + - 1. [Реагенты, использованные в качестве стабилизирующих добавок 42](#bookmark7)
    1. Физико-химические свойства новых поглотителей

сероводорода и меркаптанов 43

* 1. Методика проведения лабораторных экспериментов и

опытно-промысловых испытаний 45

* + 1. Методика проведения лабораторных опытов по определению поглотительной способности реагентов

по отношению к сероводороду в нефти 45

* + 1. Лабораторная установка и методика очистки нефти

отдувкой газом в десорбционной колонне 46

* + 1. Лабораторная установка и методика вакуумной

очистки нефти 49

* + 1. [Методика синтеза поглотителей сероводорода и меркаптанов 51](#bookmark9)
    2. Показатели и методика проведения опытно-промышленных испытаний 51
  1. Методы аналитических исследований 54
     1. Методика измерения содержания сероводорода и

меркаптанов в промышленных образцах нефти 54

* + 1. Методика оценки поглотительной способности

реагентов по сероводороду 56

* + 1. Определение элементного состава продукта взаимодействия поглотителя с сероводородом 57
    2. Спектральные и химические методы исследования строения синтезированных реагентов 57

1. Исследование и подбор новых реагентов

для поглощения сероводорода и меркаптанов 59

* 1. Выбор направления по созданию новых реагентов

поглотителей сероводорода и меркаптанов 59

* 1. Синтез и исследование реагентов, полученных взаимодействием первичных аминов с формальдегидом 62
     1. Исследование и синтез аминоформальдегидных

поглотителей сероводорода 66

1. Лабораторные исследования эффективности

поглотителей сероводорода и меркаптанов при очистке нефти 77

* 1. Исследование очистке нефти от сероводорода,

метил- и этилмеркаптанов реагентами «АСМ -1» и «АСМ- 2» 77

* + 1. Исследование очистки нефти «Покровской» УПН 81
    2. Исследование очистки нефти «Бобровской» УПН 85
  1. [Исследование процесса очистки нефти двухстадийным методом 89](#bookmark14)
     1. Исследование по очистке нефти десорбцией газом

в колонном аппарате 90

* + 1. [Исследование по очистке нефти вакуумной сепарацией 95](#bookmark16)

1. Технология опытно - промышленной очистки

нефти от сероводорода и меркаптанов двухстадийным методом 101

* 1. Описание технологической схемы установки очистки нефти

и режимные показатели 104

[5.2. Технология опытного производства реагента «АСМ-2» 110](#bookmark19)

1. Технико-экономический и экологический анализ

процесса двухстадийной очистки нефти от сероводорода и меркаптанов 113

* 1. Технико-экономические показатели процесса очистки

нефти двухстадийным методом 113

* 1. Сравнительный анализ основных технико-экономических показателей исследуемых вариантов технологий очистки нефти

от сероводорода и метил- и этилмеркаптанов 118

* 1. Оценка экологических показателей рассматриваемых технологий

[очистки нефти от сероводорода и метил- и этилмеркаптанов 122](#bookmark12)

Выводы 125

Список сокращений 128

Список использованной литературы 130

Приложения 150

**Введение**

Объемы добычи сернистых и высокосернистых нефтей и газоконденсатов, содержащих коррозионные и высокотоксичные сероводород и низкомолекулярные меркаптаны, в России неуклонно растет. Добыча, подготовка, транспортирование, хранение и переработка таких нефтей создает ряд серьезных технологических и экологических проблем. Эти проблемы связаны в первую очередь с тем, что присутствие в добываемой нефти указанных сернистых соединений приводит к преждевременному коррозионному разрушению нефтепромыслового оборудования, трубопроводов и резервуаров, сокращению сроков их безаварийной эксплуатации и увеличению случаев аварийных разливов нефти в окружающую среду. Последствием этой ситуации является потеря нефти и возникновение опасных экологических ситуаций из-за попадания нефти в почву, водоемы и загрязнение атмосферы токсичными сернистыми соединениями. ГОСТ Р 51858-2002 с изм. № 1 от 01.01.2006 г. предусматривает нормирование содержания в подготовленной нефти сероводорода не более 20 млн'1 и метил-, этилмеркаптанов в сумме не более 40 млн'1 для нефтей первой группы вида качества. Жесткие требования по норме содержания сероводорода и легких меркаптанов, делает проблему внедрения эффективных технологий промысловой очистки углеводородного сырья, более актуальной и насущной для всех предприятий добывающих сероводородсодержащие нефти и газоконденсаты.

Одним из направлений решения актуальной проблемы промысловой очистки нефтей от сероводорода и легких меркаптанов, является поглощение их химическими реагентами непосредственно в нефти. Вопросами получения реагентов и технологии их применения занимались А.М. Фахриев, Р.А. Фахриев, А.М. Мазгаров, Р.С. Алеев, Ю.С. Дальпова, В.М. Андрианов, З.Г. Мурзагильдин, Р.З. Сахабутдинов, Г.Р. Теляшев, P.M. Теляшева, А.Г. Колесников, А.1-І. Шаталов и другие исследователи. Несмотря на то, что проведен значительный объем исследований в данной области, необходимость в усовершенствовании технологии очистки нефти на основе новых реагентов,

б

позволяющих довести качество нефти до требований современного стандарта, и отработка технологии получения этих реагентов остается актуальной задачей. Экологические требования диктуют необходимость применения реагентов необратимо реагирующих с сероводородом и меркаптанами, с образованием некоррозионных, нелетучих, легкоутилизируемых и малотоксичных сернистых соединений.

**Цель работы** заключается в разработке эффективных реагентов для очистки нефти от сероводорода и меркаптанов и усовершенствование технологии их производства и применения.

**Для достижения поставленной цели сформулированы и поставлены следующие задачи:**

1. Провести экспериментальные исследования по оценке поглотительной емкости этаноламинов, алкиламинов, полиаминов, аминоформальдегидных растворов по сероводороду. Выявить ее связь с химической структурой исходных аминов и условий реакции.
2. Установить структуру действующего вещества в аминоформальдегидных поглотительных растворах, условия его селективного образования в зависимости от характера и соотношения исходных сырьевых компонентов, а также условий его получения. Определить условия реакции взаимодействия действующего вещества с сероводородом и осуществить подбор химических добавок активирующих эту реакцию, найти наиболее благоприятные режимные параметры проведения реакции.
3. Провести исследования по применению эффективных реагентов для очистки нефти от сероводорода и меркаптанов. Установить расходные и оптимальные технологические показатели процесса очистки нефти, отвечающего стандарту на товарную нефть.
4. Изучить возможность минимизации расходов на реагентный метод очистки нефти, путем комбинирования его с методами физического воздействия на нефть - отдувки газом или вакуумирования очищаемой нефти перед обработкой поглощающим реагентом.
5. Разработать технологические основы процесса двухстадийной очистки нефти от сероводорода и меркаптанов.
6. Оценить технико-экономическую и экологическую эффективность разработанного двухстадийного процесса очистки нефти. Провести сравнительный анализ экономических показателей двухстадийной технологии очистки нефти с реагентной технологией.

**Научная новизна работы:**

1. Впервые исследована сравнительная поглотительная способность по сероводороду в ряду этаноламинов, первичных алкиламинов, полиаминов и установлена ее симбатная зависимость от основности аминов, в качестве количественного показателя которой, использован рКа. Установлено, что электроакцепторные заместители (ОН, NH2) в аминах понижают, а электродопорпые (алкильные) - повышают основность аминов. Это объясняется тем, что основные свойства растворов аминов связаны со способностью трехвалентного азота образовывать связь по донорно-акцепторпому механизму, присоединяя протон водорода.
2. Экспериментально определена сравнительная поглотительная способность по сероводороду аминоформальдегидных растворов, при этом в качестве аминов использован ряд этаноламинов, первичных алкиламинов, полиаминов. Установлена более высокая поглотительная способность амииоформальдегидпых растворов по сравнению с исходными аминами. Эти данные подтверждают образование в результате химического взаимодействия аминов с формальдегидом, нового действующего вещества - гетероциклических соединений со структурой 1,3,5-диоксазипов.
3. Показано, что выход 1,3,5-диоксазипов увеличивается с понижением основности аминов, что позволяет осуществлять подход к поиску аминов для синтеза новых реагентов и прогнозировать их эффективность в качестве поглотителей сероводорода и меркаптанов. Эти данные находятся в согласии с тем положением, что реакционная способность аминов к образованию соединений диоксазиновой структуры, связана с подвижностью атомов водорода,

которая увеличивается с понижением основности аминов.

1. Найдено, что максимальная селективность по 1,3,5-диоксазинам в реакции аминов с формальдегидом наблюдается при определенном значении основности реакционной среды. Для стабилизации основности реакционной среды предложено использовать специальную добавку, в качестве которой исследованы третичные амины N(R)3, где N-алкил, оксиалкил, циклоалкил, арил и алкиларил-группы, малоактивные по отношению к формальдегиду.

**Практическая ценность и реализация работы.** Разработаны основы технологии, применения эффективных поглотительных реагентов, заключающиеся в удалении основного количества сероводорода методом физического воздействия (вакуумирование или отдувка газом) на первой стадии, и обработкой реагентом на второй стадии, для поглощения остаточного количества сероводорода. Разработаны эффективные реагенты «АСМ-1» и «АСМ- 2», обладающие повышенной емкостью по сероводороду и меркаптанам (Патент РФ № 2485169, 2013 г). Отработана технология получения реагента «АСМ-2» па установке производительностью 10 т/сут., наработана партия этого реагента для проведения промысловых испытаний.

Разработаны исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки реализующей применение реагента ««АСМ-2», для нефтесборного пункта «Алаторка» ООО «Башминерал». Эти данные, а также результаты исследования реагента на образцах нефтей Ольховского и Кодяковского месторождений (ОАО «Оренбургнефть), показывают целесообразность разработанной технологии применения эффективного реагента ««АСМ-2» для очистки нефти от сероводорода и меркаптанов в промысловой практике. Партия реагента (4т) с положительным результатом испытана па нефтяном терминале ООО «ТерминалСервис» (г. Сорочипск), для доведения содержания сероводорода в нефти до товарного качества и очистки газов выветривания от сероводорода. Снижение содержания сернистых до требований стандарта и ниже (сероводорода до 5 млн"1 и меркаптанов 10 млн'1), в резервуарах товарной нефти, позволило значительно улучшить состояние атмосферного воздуха в районе расположения

нефтяного терминала, который непосредственно прилегает к густонаселенному, жилому кварталу.

Показана возможность применения реагента «АСМ-2» (Ют) для предварительной очистки водонефтяной эмульсии от сероводорода и меркаптанов и снижения ее коррозионной активности путем закачки в трубопровод, соединяющий установку предварительного сброса воды (УПСВ) НСП Кодяковское и НСП Ольховское НГДУ «Сорочинскнефть».

Высокая поглотительная эффективность реагента «АСМ-2» использована при создании совмєстею с ООО «Газпром подземремонт Оренбург», блока для удаления сероводорода из высококопцеитрированных, сероводородсодержащих газов выветривания (200 м3\ч.), установки для капитального ремонта скважин. Результаты испытания опытно-промышленного блока планируется использовать для серийного изготовления передвижных установок сервисной компании «Шлюмберже Лоджелко Инк».

Разработан стандарт предприятия ОАО «Грозпефтегаз» П1-01.05 С-0011 ЮЛ-010 «Технологический регламент по применению нейтрализаторов сероводорода и меркаптанов в продукции нефтегазовых скважин».

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывалась па: І-ой Всероссийской научно-практической конференции «Возрождение и перспективы развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности Чеченской Республики» (Туапсе, 2008); Международной учебно-научно- практической конференции «Трубопроводный транспорт-2009» (Уфа, 2009); Международной научно-практической конференции «Роль классических университетов в формировании инновационной среды регионов» (Уфа, 2009); VI Международной научно-технической конференции «Инновации и перспективы сервиса» (Уфа, 2009); V Международной конференции «Горное, нефтяное, геологическое и геоэкологическое образование в XXI веке» (Москва, 2010); Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в производстве, науке и образовании» (Грозный, 20 Юг); Международной отраслевой научной конференции профессорско-преподавательского состава

АГТУ посвященной 80-летию основания АГТУ (Астрахань, 2010); X Юбилейной окружной конференции молодых учёных «Наука и инновации XXI века» (Сургут, 2010); Международной научно-практической конференции

«Нефтегазопереработка-2010» (Уфа, 2010); Научно-практической конференции с международным участием «Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья» (Уфа, 2011); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2011», (Уфа, 2011); II Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в производстве, науке и образовании» (Грозный, 2012).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 26 работ, в том числе 1 патент на изобретение, 3 статьи в журналах по перечню ВАК, 13 статей в сборниках научных трудов и материалов конференций, 9 в периодических научных изданиях.

**Объем** и **структура работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка сокращений, списка литературы и приложений. Материал изложен на 168 страницах, содержит 32 рисунка, 29 таблиц и приложения. Список литературы включает 160 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

**Выводы:**

1. Найдена сравнительная поглотительная емкость по сероводороду в ряду водных растворов этаноламинов, первичных алкиламинов и полиаминов и установлена закономерность ее изменения в зависимости от основности аминов. Повышение емкости растворов аминов по сероводороду достигается при смешении их с раствором формальдегида, что объясняется образованием в результате протекания химического взаимодействия нового действующего вещества - гетероциклического соединения со структурой 1,3,5-диоксазинов.
2. Установлено, что наибольший выход 1,3,5-диоксазинов в растворе наблюдается при определенном мольном соотношении формальдегида к амину, что соответствует, также, наибольшей емкости полученного поглотительного реагента по отношению к сероводороду. Найдена количественная зависимость выхода 1,3,5-диоксазинов от основности исследованных аминов, что позволяет осуществлять подбор аминов для синтеза нового реагента на основе 1,3,5- диоксазинов и прогнозировать его поглотительную эффективность.
3. Для повышения выхода действующего вещества 1,3,5-диоксазинов в поглотительном растворе предложено дополнительно вводить в реакционную среду стабилизатор основности - вещества основного характера и малоактивные по отношению к формальдегиду и сероводороду, что обеспечивает его сохранность в поглотительном растворе на стадии его синтеза и применения. Показано, что присутствие стабилизатора основности в поглотительном растворе повышает его емкость по сероводороду. Исследование триэтаноламина и кубового остатка производства аминов С|7-С2о, как стабилизатора основности позволили на 15-20 % увеличить выход 1,3,5-диоксазинов в. поглотительном растворе и па 20-25 % его емкость по сероводороду.
4. В результате исследований разработан эффективный реагент для поглощения сероводорода и меркаптанов «АСМ-1» и «АСМ-2». Разработана технология получения и определены рациональные условия применения реагента для очистки нефти от сероводорода и меркаптанов на нефтях ОАО «Оренбургнефть» и ОАО «Башнефть».
5. Предложена двухстадийная технология очистки нефти от сероводорода и меркаптанов, в которой на первой стадии из нефти удаляют основное количество сероводорода и меркаптанов вакуумной десорбцией или отдувкой газом, на второй стадии проводится доочистка нефти реагентом «АСМ-2», для обеспечения соответствия качества нефти до норм ГОСТ Р 51858-2002.
6. Определены условия проведения первой стадии очистки: температура 50 °С, значение давления вакуума 0,03-0,04 МПа при вакуумной десорбции или удельный расход газа па отдувку 6-8 нм3/м3 нефти при указанной температуре. Технологии позволяют снизить удельный расход реагента в 3-5 раз по сравнению с «чисто» реагентным методом.
7. Разработана технологическая схема установки очистки высокосернистой нефти от сероводорода и легких меркаптанов по технологии двухстадийной очистки, выбрано основное технологическое оборудование, рассчитаны нормы расхода основных и вспомогательных материалов. Наиболее рациональным является применение технологии для нефтей высокодебитных месторождений или нефтей с высоким содержанием сероводорода.
8. Проведена экономическая и экологическая оценка строительства установок очистки высокосерпистой нефти по двухстадийной технологии, по двум вариантам, по первому варианту на первой стадии для удаления сероводорода используется вакуумирование нефти, по второму - отдувка газом. Показано экономическое преимущество обоих вариантов по сравнению с «чисто» реагентпой технологией. Сроки окупаемости капиталовложений на строительство установки очистки нефти по двухстадийпой технологии составляет менее 1 года на месторождениях, имеющих блок для утилизации сероводородсодержащих газов отдувки.
9. Опытные испытания реагента «АСМ-2» на ряде объектов ОАО «Оренбургнефть» подтвердили его высокую эффективность. Разработан стандарт предприятия ОАО «Грознефтегаз» «Технологический регламент по применению нейтрализаторов сероводорода и меркаптанов в продукции нефтегазовых скважин». Разрабатывается научно-техническая документация для получения сертификата на применение в нефтяной промышленности.

Автор выражает благодарность директору ООО «АНК» к.т.н. Андрианову В.М. и исполнительному директору НИ «Интегрированные технологии» к.х.н. Курочкину А.В. за помощь в организации производства опытных партий реагента и проведении промысловых испытаний, заведующему лабораторией Института химии УНЦ РАН д.х.н., профессору Ишмуратову Г.Ю. за постоянный интерес к работе и помощь в проведении спектральных исследований, начальнику отдела нормативного обеспечения бизнеса ОАО «Грознефіеі аз» Мулаеву М.Ш. за помощь, оказанную при разработке стандарта предприятия.