

Разработка комплексного поглотителя сероводорода (ПСВ) и диоксида углерода из нефтегазопромысловых сред

В.А. Волков
к.т.н., директор¹

С.В. Афанасьев
д.т.н., профессор²
svaf77@mail.ru

¹ООО «Дельта-пром инновации», Самара, Россия

²Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

Постановлением Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 года принят в действие важнейший документ — технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» [1]. Он ужесточает требования к качеству различных видов топлива и содержанию в них компонентов, оказывающих негативное влияние на загрязнение окружающей среды [2].

Материалы и методы

Нормативно-правовая база. Эффективность разработанного ПСВ определялась хроматографическим методом по ГОСТ 50802-95 на хроматографе «Кристалл-5000.2».

Ключевые слова

нефть, очистка от сероводорода, нейтрализатор, состав

В частности, массовая доля серы в автомобильных бензинах класса 5 не должна превышать 10 мг/кг, что ниже показателя для группы 2 в 50 раз.

Выполнение данных жестких требований достигается путем совершенствования процессов переработки нефти и ее предварительной очистки от сернистых соединений (преимущественно сероводорода) перед отправкой на нефтеперерабатывающие заводы.

Известно, что доля месторождений с повышенным содержанием сероводорода и меркаптанов в углеводородах растет, отражаясь на коррозионной стойкости металлических частей оборудования при добыче, транспорте и переработке нефти, газа, газового конденсата. С 2008 г. в России введен [3], по которому запрещается транспортировка нефти с содержанием сернистых соединений более 100 ppm. В соответствии с изложенным, проблема нейтрализации и/или удаления сероводорода и меркаптанов из нефти является достаточно актуальной.

Для эффективного управления содержанием H_2S в нефти и продуктах ее переработки целесообразно использовать поглотители сероводорода (ПСВ).

Большинство из них является композициями, включающими формальдегид или уротропин, органический амин, метанол и другие продукты [4,5]. Их промышленному применению препятствуют высокая стоимость из-за применения импортных продуктов и недостаточно высокая эффективность.

Авторы работы предприняли попытку разработать поглотитель сероводорода, который лишен вышеотмеченных недостатков.

Соответственно, методология его рецептурного строения предусматривала применение

доступного отечественного сырья и простоту приготовления готовой композиции.

Для этих целей был использован отработанный абсорбент на основе метилдиэтанолamina (МДЭА) с отделения абсорбционной очистки диоксида углерода агрегата аммиака типа АМ-76. Содержание МДЭА в нем находилось в диапазоне 30÷35%. С целью применения водного раствора МДЭА в различных климатических условиях в состав ПСВ включен карбамидоформальдегидный концентрат (КФК-85) — продукт конденсации карбамида с газообразным формальдегидом, выпускаемый по [6] в ОАО «Тольяттиазот» и являющийся также доступным химикатом [7]. Содержание КФК-85 в составе ПСВ варьировало в интервале 30÷40% масс.

Было принято во внимание, что степень очистки углеводородов от H_2S и CO_2 может быть дополнительно повышена при использовании добавки органических растворителей, причем наиболее подходящим из них является N-метилпирролидон (N-МП). Согласно патентных источников, указанный продукт усиливает абсорбцию сероводорода, меркаптанов и CO_2 при его концентрации в ПСВ до 20% [8]. При рассматриваемом комплексном подходе можно также прогнозировать слабое пенообразование при вводе ПСВ в нефть, его низкую коррозионную активность и значительно меньшие удельные энергозатраты на изготовление.

Методика проведения исследования

Эффективность разработанного ПСВ определялась хроматографическим методом по ГОСТ 50802-95 [9] на хроматографе «Кристалл-5000.2».

В качестве объекта исследования была выбрана безводная высокосернистая нефть плотностью 0,865 г/см³. До введения нейтрализатора содержание сероводорода в ней составляло 160 ppm. Выполненный

Композиция	Концентрация ингредиентов, % масс.					Плотность, г/см ³	Значение рН	Т заст., °С, не выше
	МДЭА	КФК	Этиловый спирт	N-МП	Вода			
Дельта НС-1	37,0	-	-	-	63,0	1,088	8,7	-20
Дельта НС-4	22,2	40,0	-	10	27,8	1,166	8,5	-25
Дельта НС-5	-	40,0	60,0	-	-	0,975	7,7	-35

Таб. 1 — Состав испытуемых поглотителей сероводорода

Нейтрализатор	Расходный коэффициент нейтрализатора, г/г H_2S	
	до 20 ppm	до 0 ppm
Дельта НС-4	9,3	9,4
Дельта НС-5	25,3	25,4
Дельта НС-1	90,0	122,5

Таб. 2 — Сравнительная эффективность нейтрализаторов

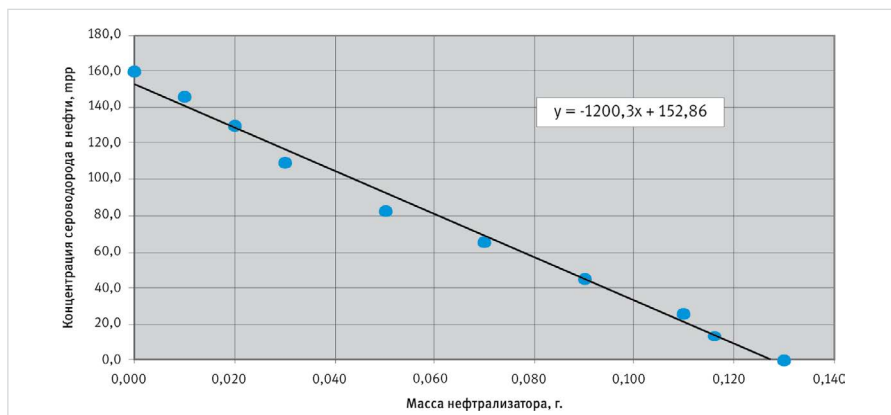


Рис. 1 — Зависимость концентрации сероводорода от количества добавленного ПСВ «Дельта НС-4»

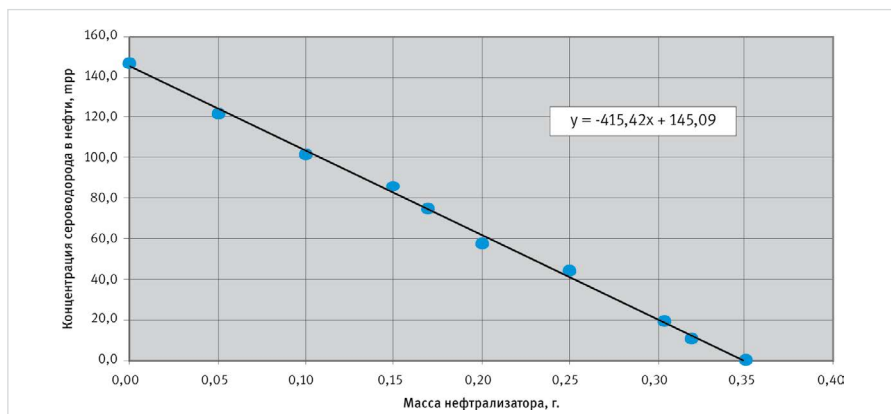


Рис. 2 — Зависимость концентрации сероводорода от количества добавленного ПСВ «Дельта НС-5»

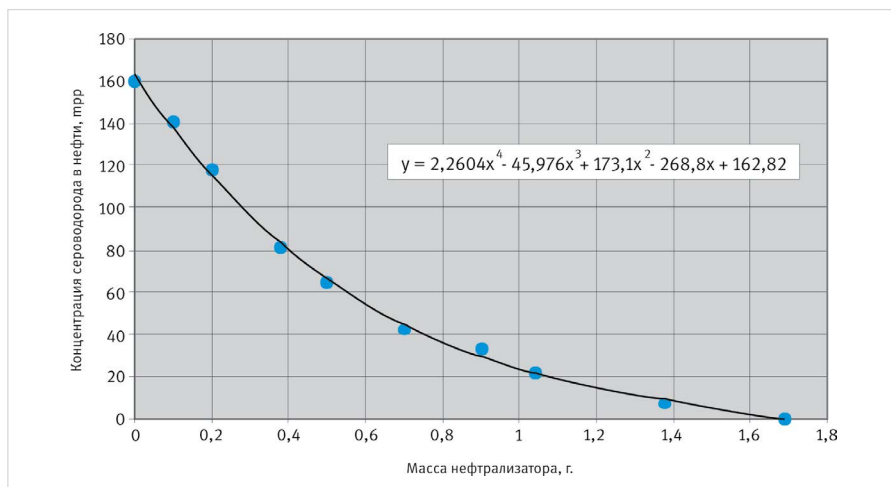


Рис. 3 — Зависимость концентрации сероводорода от количества добавленного ПСВ «Дельта НС-1»

Нейтрализатор	Количество добавленного реактива, мл	Индикация сероводорода	Примечание
Дельта НС-4	1,0	+	При добавлении нейтрализатора к воде выпадает белый кристаллический осадок
	2,0	-	
Дельта НС-5	3,0	+	
	6,0	-	
Дельта НС-1	5,0	+	Состав не эффективен
	10,0	+	
	20,0	+	
	30,0	+	

Таб. 3 — Определение степени очистки воды от сероводорода при вводе нейтрализаторов Дельта НС-5, НС-4, НС-1

эксперимент состоял из серии опытов с пробами нефти, в которую вводили разное количество нейтрализатора. Каждую пробу перемешивали в реакционной колбе с мешалкой в течении 3-х часов при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Погрешность измерений содержания сероводорода $\pm 3\%$. Полученные результаты представлены на рисунках и сведены в таблицы.

В таб. 1 приведен состав испытуемых поглотителей сероводорода.

На основании их испытаний были построены зависимости концентрации сероводорода от количества введенного ПСВ, которые представлены на рис. 1–3.

Из рис. 1 следует, что пороговое значение содержания сероводорода в 20 прр достигается при добавлении 0,112 грамма нейтрализатора «Дельта НС-4» к 100 мл нефти, а для полной его нейтрализации необходим ввод 0,13 г рассматриваемого продукта.

Расчеты показывают, что для указанной нефти с содержанием сероводорода 160 прр расход нейтрализатора, необходимый для достижения концентрации в 20 прр, составляет 1,29 кг/тонну нефти.

Поскольку нефти различаются по содержанию сероводорода и такой показатель не является универсальным, то расход нейтрализатора необходимо относить к фактическому количеству сероводорода. В этом случае расход «Дельта НС-4» составит 9,3 г/г (грамм нейтрализатора на грамм сероводорода) для достижения остаточного содержания сероводорода в 20 прр. Для полной нейтрализации потребуется добавка 9,4 г/г ПСВ «Дельта НС-4».

Аналогично «Дельта НС-4» проведены испытания двух других композиций (рис. 2 и 3).

Их сравнительная эффективность показана в таб. 2. Расход различных нейтрализаторов для достижения степени очистки нефти от сероводорода до 20 и 0 прр, согласно [3].

Из нее видно, что при одном и том же содержании H_2S наиболее эффективным оказался ПСВ «Дельта НС-4» с расходом, равным 9,4 кг на тонну очищаемой нефти. Это количество реагента обеспечивает полное удаление из нее сероводорода.

Наряду с серосодержащей нефтью была исследована возможность использования разработанных ПСВ для очистки от сернистых соединений подтоварных и сточных вод.

В качестве объекта испытания выбрана вода пластовая с минерализацией 250 г/л, плотностью 1,172 г/см³ и содержащая 200 прр H_2S . Метод определения сероводорода — качественный с помощью бумаги индикаторной свинцовой [10]. Результаты анализа представлены в таб. 3.

Из нее видно, что «Дельта НС-4» и «Дельта НС-5» при расходе 2 и 6 мл соответственно, удаляют сероводород из пластовой воды. Это обстоятельство позволяет рекомендовать данные составы для использования при проведении капитальных и подземных ремонтов скважин в составе жидкостей глушения, а также в системах поддержания пластового давления путем дозирования в воду, закачиваемую в пласт [11].

Итоги

Рассмотрение полученных результатов свидетельствует о том, что удалось подобрать состав поглотителя сероводорода,

обладающего высокой эффективностью и получаемого с применением доступных сырьевых компонентов.

Выводы

Исследован ряд поглотительных композиций для нейтрализации сероводорода в нефти и пластовой воде. Показано, что наибольшей эффективностью обладает Дельта НС-4, включающая водный раствор метилдиэтанолamina, карбамидоформальдегидный концентрат КФК-85 и N-метилпирролидон. Подписаны договора с тремя предприятиями ОАО «Роснефть» на проведение опытно-промышленных испытаний разработанного ПСВ.

Список используемой литературы

1. Технический регламент №118 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».
2. Трифонов К.И., Афанасьев С.В., Катышев С.Ф. Естественные и техногенные источники загрязнений атмосферы. Учебник. Самара: СНЦ РАН, 2014. 148 с.
3. ГОСТ 51858-2002. Нефть. Общие технические условия.
4. Патент RU № 2269567 Способ очистки нефти и газоконденсата от сероводорода и меркаптанов поглотительными растворами. Приоритет от 01.07.04, кл. C10G 29/20.
5. Патент RU № 2370508 Нейтрализатор сероводорода и способ его использования. Приоритет от 13.06.08, кл. C08L 61/24; C10G 29/22.
6. ТУ 2223-009-00206492-2007 Карбамидоформальдегидный концентрат марки КФК-85.
7. Афанасьев С.В., Махлай С.В. Карбамидоформальдегидный концентрат. Технология. Переработка. Монография. Самара: СНЦ РАН, 2012. 298 с.
8. Волков А.В., Турапин А.Н., Афанасьев С.В. и др. Разработка комплексного поглотителя сероводорода и диоксида углерода из нефтегазопромысловых сред // Нефть. Газ. Новации. 2014. №4. С. 99–102.
9. ГОСТ Р 50802-95 Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов
10. ТУ 6-09-5593-98. Бумага индикаторная свинцовая.
11. Патент RUN#2561169 Нейтрализатор (поглотитель) сероводорода и способ его использования. Приоритет от 06.05.14, кл. C10G29/20.

ENGLISH

OIL PRODUCTION

Development of the complex absorber of hydrogen sulphide (AHS) and carbon dioxide from oil and gas environments

UDC 622.276

Authors:

Vladimir A. Volkov — Ph.D., director¹

Sergey V. Afanasiev — Sc.D., professor²; svaf77@mail.ru

¹LLC "Delta-prom innovations", Samara, Russian Federation

²Togliatti state University, Togliatti, Russian Federation

Abstract

The most important document was approved by governmental decree of Russian Federation from the 27th of February 2008 — regulation "About requirements to car and plane gasoline, fuel oil and marine fuel for jet engines, and residual oil" [1]. It toughen the requirements for different combustible types and for containing there any components, influence negatively on environment pollution [2].

Materials and methods

Rules and regulations.

Effectiveness of developed AHS was defined by chromatographic procedure according to GOST 50802-95 at "Kristall-5000.2".

Results

Checking the obtained results testified that it was succeeding to find hydrogen disulphide absorbent composition with high efficiency and recovered using affordable raw components.

Conclusions

Range of absorbent components was studied to finding a way how to neutralize hydrogen

disulphide in oil and stratum water. It is shown that more effective has Delta NS-4, containing methyldiethanolamine water solution, carbamide-formaldehyde concentrate CFC-85 and N-methylpyrrolidone. There are signed 3 contracts with "Rosneft" branch companies for pilot-runs of developed AHS.

Keywords

oil, hydrogen disulphide refinery, neutralizing agent, composition

References

1. Regulation №118 "About requirements to car and plane gasoline, fuel oil and marine fuel for jet engines, and residual oil".
2. Trifonov K.I., Afanas'ev S.V., Katshev S.F. *Estestvennye i tekhnogennye istochniki zagryazneniy atmosfery* [Natural and man-caused sources of environment pollution]. Textbook. Samara: Samara scientific center RAS, 2014, 148 p.
3. GOST 51858-2002. Oil. General specifications.
4. Patent RU № 2269567 *Sposob ochistki nefi i gazokondensata ot serovodoroda i merkaptanov poglotitel'nymi rastvorami* [Oil and gas well condensate refinement method of hydrogen disulphide and mercaptans by absorbing solutions]. Priority from 01.07.04. cl C10G 29/20.
5. Patent Ru № 237058 *Neytralizator serovodoroda i sposob ego ispol'zovaniya* [Hydrogen disulphide neutralizer and its using]. Priority from 13.06.2008. cl C08L 61/24; C10G 29/22.
6. Technical conditions 2223-009-00206492-2007 Carbamide-formaldehyde concentrate CFC-85.
7. Afanas'ev S.V., Makhlay S.V. *Karbamidoformal'degidnyy kontsentrat. Tekhnologiya. Pererabotka* [Carbamide-formaldehyde concentrate. Technology. Refining]. Monograph. Samara: Samara scientific center RAS, 2012, 298 p.
8. Volkov A.V., Turapin A.N., Afanas'ev S.V. and oth. *Razrabotka kompleksnogo poglotitelya serovodoroda i dioksida ugleroda iz neftegazopromyslovykh sred* [Development of complex absorber of hydrogen disulphide and carbone dioxide from oil and gas environment]. *Neft'. Gaz. Novatsii*, 2014, issue 4, pp. 99–102.
9. GOST 50802-95 Petroleum. Method for determination of hydrogen sulfide, methyl- and ethylmercaptans.
10. Technical conditions 6-09-5593-98. Plumbous detector paper.
11. Patent RU 2561169 *Neytralizator (poglotitel') serovodoroda i sposob ego ispol'zovaniya* [Neutralizer (absorbent) of hydrogen and its using]. Priority from 06.05.14, cl C10G29/20.