

На правах рукописи



СОЛОВЬЕВ ВАЛЕРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ
КИСЛОРОДНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НЕФТИ ОТ
СЕРОВОДОРОДА**

Специальность 2.8.4 – Разработка и эксплуатация нефтяных
и газовых месторождений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Альметьевск – 2024

Работа выполнена в Татарском научно-исследовательском и проектном институте нефти (ТатНИПИнефть) ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина

Научный руководитель: **Сахабутдинов Рифхат Зиннурович**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Вильданов Азат Фаридович**
доктор технических наук, профессор
Акционерное общество «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья», директор

Хайрулин Сергей Рифович
кандидат химических наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: **Акционерное общество «Институт нефтехимпереработки», г. Уфа**

Защита диссертации состоится 12 декабря 2024 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета 72.1.021.01 в Татарском научно-исследовательском и проектном институте нефти (ТатНИПИнефть) ПАО «Татнефть» по адресу: 423236, Республика Татарстан, г. Бугульма, ул. М. Джалия, д. 32.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Татарского научно-исследовательского и проектного института нефти www.tatnipi.ru.

Автореферат разослан «___» октября 2024 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук

Кабилова Алесия Хатиповна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Необходимость проведения работ по очистке подготавливаемой нефти от сероводорода обусловлена требованиями ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» и введением в действие Технического Регламента Евразийского Экономического Союза ТР ЕАЭС 045/2017 «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию», предусматривающими сдачу товарной нефти в магистральную систему с массовой долей сероводорода не более 20 млн⁻¹. Невыполнение данных условий может привести к остановке в приеме нефти и соответственно финансовым и репутационным рискам. До 01.01.2025 г. действуют отлагательные условия, согласно которому нефть сдается с массовой долей сероводорода не выше 100 млн⁻¹.

ПАО «Татнефть» является крупнейшей компанией по добыче и подготовке нефти с высокой концентрацией сероводорода, где в качестве основной технологии очистки нефти принята отдувка в колонном аппарате углеводородным газом, не содержащим сероводород. Данная технология внедрена на 7 объектах и имеет относительно низкие эксплуатационные затраты, основная доля которых приходится на последующую очистку газа отдувки от сероводорода.

В настоящее время в ПАО «Татнефть» эксплуатируются две технологии, способные обеспечить снижение массовой доли сероводорода в нефти до значения ниже 20 млн⁻¹ – нейтрализация сероводорода с использованием химических реагентов и окисление сероводорода кислородом воздуха в присутствии каталитического комплекса (КТК) – раствор катализатора на основе производного фталоцианина кобальта в 25 % водном растворе аммиака. Остальные технологии для достижения данной цели требуют внесения реконструкции в технологический процесс подготовки нефти и транспорта газа, модернизации оборудования и доочистки нефти нейтрализаторами сероводорода.

Многообразие рассмотренных технологий говорит об отсутствии универсального способа очистки нефти от сероводорода. Каждая из рассмотренных технологий имеет свои достоинства и недостатки, ограничивающие их область применения. Актуальность данной проблемы предопределил поиск новых подходов по снижению затрат на проведение процесса.

Степень разработанности темы

Проблема очистки нефти от сероводорода является обширной и существенный вклад в её решении внесли такие ученые и исследователи, как А.Ф. Вильданов, Л.Г. Григорян, С.П. Лесухин, А.М. Мазгаров, Г.Н. Позднышев, Р.З. Сахабутдинов, Э.Г. Теляшев, В.П. Тронов, К.С. Каспарьянц, А.А. Ануфриев, Р.М. Гарифуллин, О.М. Корнетова, А.М. Фахриев, А.Н. Шаталов, Д.Д. Шипилов и другие.

Цель диссертационной работы

Повышение эффективности удаления сероводорода из нефти.

В соответствии с указанной целью во время работы решались следующие задачи:

1. Анализ существующих способов удаления сероводорода из нефти.
2. Исследование вариантов каталитической очистки нефти от сероводорода.
3. Определение технологических параметров процесса окисления сероводорода техническим кислородом (концентрация кислорода в газовой смеси составляет более 90 %).
4. Разработка технологии кислородно-каталитической очистки нефти от сероводорода с совмещением транспорта нефти по трубопроводу.

Научная новизна работы

1. Установлено, что зависимость степени удаления сероводорода из нефти от расхода КТК при избытке технического кислорода 100 % к стехиометрическому соотношению выполняется при увеличении расхода КТК от 0,2 дм³/т.
2. Экспериментально установлена линейная зависимость степени нейтрализации сероводорода от избытка кислорода относительно стехиометрического соотношения для нефти плотностью 912-895 кг/м³ при температуре 60-85 °С.
3. Предложен метод очистки сероводородсодержащей нефти путем окисления сероводорода в присутствии каталитического раствора производных фталоцианина кобальта в 20-30 %-ном водном растворе аммиака при температуре 20-70 °С и избыточном давлении, при котором в качестве окислителя сероводорода используется кислородно-воздушная смесь с концентрацией

кислорода не ниже 62 % об., при этом кислородно-воздушная смесь подается в поток сероводородсодержащей нефти в нескольких равноудаленных точках по длине трубопровода.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработана технология очистки нефти от сероводорода с совмещением транспорта его по трубопроводу, включающая подачу технического кислорода в поток нефти в присутствии каталитического комплекса (патенты РФ № 2783439, № 2824203).

2. Установлено, что при увеличении расхода КТК с 0,6 до 1,4 дм³/т при избытке технического кислорода 40 % к стехиометрическому соотношению степень нейтрализации сероводорода увеличивается на 7 %; при увеличении с 1,0 до 1,2 дм³/т при избытке технического кислорода 60 % к стехиометрическому соотношению – на 5 %; при увеличении с 0,6 до 1,0 дм³/т при избытке технического кислорода 80 % к стехиометрическому соотношению – на 7 %.

3. Определена минимальная концентрация кислорода в газовой смеси, которая составляет не ниже 62 % для сверхвязкой нефти Татарстана. Подача кислорода с указанной концентрацией позволяет исключить убыль массы нефти за счет уменьшения поступления в систему большого объема балластного газа – азота, который при снижении давления увлекает с собой углеводородные компоненты нефти.

4. На основании экспериментов показано, что избыточное давление в системе 0,2-0,4 МПа достаточно для эффективного окисления сероводорода, что позволяет расширить область применения технологии кислородно-каталитической очистки.

5. Установлено, что снижение концентрации сероводорода происходит в первые 10 мин, что позволяет использовать разработанную технологию и на коротких участках транспортирования нефти.

6. Показана экономическая эффективность технологии кислородно-каталитической очистки нефти от сероводорода с совмещением транспорта нефти по трубопроводу по сравнению с технологиями жидкофазного окисления сероводорода кислородом воздуха с использованием водно-аммиачных растворов катализатора сероочистки (процесс ДМС-1МА) и применением реагентов-нейтрализаторов сероводорода.

7. Полученные результаты позволяют прогнозировать возможность использования технологии на установке подготовки нефти после ступени обезвоживания и обессоливания до узла накопления и хранения нефти.

Методы решения обозначенных задач

Решение поставленных задач осуществлялись с учетом анализа и обобщения результатов лабораторных и промысловых исследований. Моделирование процессов растворения и сепарации кислорода, определение интервалов допустимых параметров технологии проведены в программном комплексе Aspen HYSYS. Концентрация сероводорода в нефти определялась методом йодометрического титрования, вязкость нефти – с помощью вискозиметра Брукфильда.

Основные защищаемые положения

1. Результаты лабораторных исследований вариантов каталитической очистки нефти от сероводорода обеспечивают определение параметров процесса.
2. Найденные параметры (расход технического кислорода, удельный расход КТК, концентрация катализатора сероочистки в КТК, давление в системе) процесса окисления кислородом сероводорода, содержащегося в подготовленной нефти, позволяют минимизировать затраты на технологию очистки.
3. Разработанная технология кислородно-каталитического окисления сероводорода даёт возможность её совмещение с промысловым транспортом нефти.
4. Применение технологии нейтрализации сероводорода кислородом при транспортировке нефти в трубопроводе способствует кратному сокращению затрат на достижение требуемого показателя качества нефти.

Степень достоверности результатов

Основные положения и выводы подтверждаются результатами достаточного количества экспериментов, проведенных в лабораторных и промысловых условиях. Подлинность достигнутых результатов гарантируется использованием аттестованных методик лабораторных анализов.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Указанная область исследований соответствует паспорту специальности 2.8.4 – Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений (технические науки), а именно пункту:

5. Технологии и технические средства обустройства, добычи, сбора и подготовки скважинной продукции и технологические режимы их эксплуатации, диагностика оборудования и промышленных сооружений, обеспечивающих добычу, сбор, внутрипромысловый транспорт и промышленную подготовку нефти и газа к транспорту, на базе разработки, развития научных основ, ресурсосбережения и комплексного использования пластовой энергии и компонентов осваиваемых минеральных ресурсов с учетом гидрометеорологических, инженерно-геологических и географических особенностей расположения месторождений.

Апробация работы проведена на:

- международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию начала добычи первой башкирской нефти,
- XXXII молодежной научно-практической конференции института «ТатНИПИнефть».

Публикации

Основные результаты работы представлены в 6 печатных работах, в т.ч. в двух статьях, опубликованных в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных высшей аттестационной комиссией Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертационной работы, а также в двух патентах на изобретение.

Личный вклад

Автор участвовал в постановке целей и задач диссертационной работы, конструировал экспериментальное лабораторное оборудование, выполнил лабораторные исследования. Разработал пилотную установку и провел промысловые испытания, выполнил технико-экономическую оценку разработанной технологии. В соавторстве с коллегами принимал участие в подготовке к публикации статей, патентов на изобретение, с докладами выступал на конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация включает в себя введение, четыре главы, заключение, список сокращений и условных обозначений, список литературы из 151 наименований, и содержит 127 страницы, 28 рисунка и 28 таблицы.

Благодарность

Результаты теоретических, лабораторных исследований и промысловых испытаний, изложенные в диссертации, являются итогом работы автора под руководством доктора технических наук, профессора Сахабутдинова Р.З. при активной помощи Шаталова А.Н., Гарифуллина Р.М., Шипилова Д.Д. и других сотрудников отдела исследования и промысловой подготовки нефти, газа и воды института «ТатНИПИнефть». Автор благодарит всех, оказавших помощь в выполнении и обсуждении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводится обоснование актуальности темы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен анализ способов очистки нефти от сероводорода.

Технологии очистки нефти от сероводорода подразделяются на две группы, такие как химические и физические. Кроме того, существует отдельная категория, которая интегрирует элементы как химических, так и физических способов (комбинированные). К физическим методам относятся сепарация газа из нефти, десорбционная очистка в колонном аппарате и ректификация. К химическим – применение реагентов-нейтрализаторов и технологии окисления сернистых соединений в нефти кислородсодержащими окислителями.

Химический способ очистки нефти от сероводорода заключается во взаимодействии его веществами при котором получают менее агрессивные соединения. Химические методы подразделяются на:

- реагентные, при применении которых протекает химическая реакция нейтрализации сероводорода;
- экстракционные, которые основываются на использовании избирательного растворителя в растворе. При осуществлении контакта сероводород и легкие меркаптаны переходят в состав растворителя;
- окислительные, при которых сероводород окисляется до элементарной серы при использовании кислородсодержащих газообразных или жидких агентов.

Основным недостатком, ограничивающим область эффективного применения

реагентов-нейтрализаторов, являются продолжительное время реакции, большой расход, необходимость обеспечения эффективного диспергирования реагентов с нефтью и высокие эксплуатационные расходы из-за дороговизны нейтрализаторов. Вследствие возникновения осложнений в результате образования трудноудаляемых отложений в трубопроводах и оборудовании установок переработки нефти в перспективе возможно введение запрета на использование реагентов-нейтрализаторов, в которых содержится формальдегид или его производные.

По результатам анализа литературных источников следует, что в основе большинства предлагаемых окислительных способов очистки нефти и нефтепродуктов от сероводорода и меркаптанов, лежит Мерокс-процесс, сущность которого заключается в извлечении сероводорода и меркаптанов щелочью в водную фазу с последующим отделением её от углеводородной фазы и окислением сернистых соединений кислородом воздуха в присутствии катализаторных комплексов. Недостатком процесса «Мерокс» является большой расход щелочи, многостадийность процесса и большое количество сточных вод. Кроме того, эта технология не может быть применена для очистки тяжелой нефти от сероводорода из-за образования трудноразделяющихся эмульсий нефти с водным раствором щелочи. Для исключения указанных проблем АО «ВНИИУС» разработана технология окислительно-каталитической очистки непосредственно в нефти с применением воздуха в качестве агента окисления – процесс ДМС-1МА. Несмотря на сравнительно небольшие затраты на реагенты, данная технология характеризуется высокими капитальными вложениями (для осуществления реакции под избыточным давлением 1,0-1,2 МПа требуется реактор и сопутствующее оборудование), а также в результате двухступенчатой сепарации со снижением давления происходит убыль массы нефти за счет увлечения углеводородных компонентов с привнесенным азотом. Приоритетной областью ее применения являются объекты, удаленные от системы газосбора.

Технологии, в основном, отличаются применением разнообразных химических катализаторов, в которых чаще всего в качестве активной основы используется фталоцианин кобальта. В качестве окислителя используется кислород воздуха.

В настоящее время отсутствуют разработанные технологии по удалению сероводорода окислением техническим кислородом непосредственно в нефти после стадии её подготовки в сочетании с признаком совмещения транспорта нефти с очисткой и исключающие недостатки известных технологий.

Во второй главе приведены результаты лабораторных исследований (таблица 1) и моделирования процесса окислительной очистки нефти от сероводорода. Основные физико-химические свойства и состав нефти приведены в таблице 2. Эффективность удаления сероводорода из нефти оценивается отношением разницы между исходной и конечной концентрации сероводорода к исходному значению, выраженным в процентах.

Таблица 1 – Результаты лабораторных исследований процесса прямого каталитического окисления сероводорода, содержащегося в нефти

Время протека- ния реакции, час	Удельный рас- ход КТК, дм³/т	Массовая доля сероводорода в нефти, млн ⁻¹		Эффективность, %
		Исходная	Конечная	
Окислитель – воздух (избыток кислорода – более 4*)				
УПСВН «Каменка»				
0,5	0,3	189	96	49
1,5	0,3	171	77	55
0,5	0,5	145	25	83
0,5	1,0	158	6	96
смесь нефти УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи»				
0,5	1,0	300	85	72
0,5	2,0	306	15	95
УПСВН «Кармалка»				
0,17	0,3	51	22	57
Окислитель – обогащенный кислородом воздух (избыток - 1,2*)				
УПСВН «Каменка»				
0,17	1,0	174	26	85
0,33	1,0	174	18	90
0,5	1,0	174	17	90
смесь нефти УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи»				
0,5	1,0	328	33	90
0,5	2,0	328	9	97
УПСВН «Кармалка»				
0,17	0,3	53	26	51
* – кратность по отношению к необходимому количеству по стехиометрии реакции окис- ления сероводорода до элементной серы				

Согласно исследованиям АО «ВНИИУС» при окислении сероводород сначала поглощается аммиаком и образуется гидросульфид аммония (1), который затем окисляется до элементной серы (2) в соответствии с уравнениями реакций:



Таблица 2 – Основные физико-химические свойства и состав нефти

Наименование показателя	Место отбора			
	УПСВН «Каменка», узел учета нефти	УПСВН «Кармалка», узел учета нефти	УПСВН «Ашальчи», узел учета нефти	Смесь УПСВН «Ашаль чи» и УПСВ- 7
	Значение показателя			
Вязкость динамическая при 20 °С, мПа·с	380	430	3450	620
при 75 °С, мПа·с	20	24	80	34
Плотность при 20 °С, кг/м ³	935	940	964	945
при 75 °С, кг/м ³	900	904	932	910
Массовая доля воды, % масс	0,2	0,28	0,30	0,15
Массовая доля серы, %	3,9	4,5	4,5	-
Массовая доля смол, %	20	28	28	-
Массовая доля асфальтенов, %	4	5,6	5,5	-
Массовая доля парафина, %	4	3,1	1,6	-
Фракционный состав: начало кипения, °С				
до 140, % об.	-	2	-	3
до 180, % об.	4	5	2	5
до 220, % об.	8	10	5	9
до 260, % об.	13	15	9	14
до 300, % об.	25	26	25	29

Сравнивая полученные результаты (таблица 1) можно сделать вывод, что эффективности снижения массовой доли сероводорода при использовании в качестве окислителя воздуха и кислорода высокой концентрации (93 % об.), при одинаковых времени протекания реакции окисления и удельном расходе каталитического комплекса, в целом сопоставимы.

Однако, избыток кислорода в первом варианте больше, чем во втором. Следовательно, основным лимитирующим фактором процесса окисления сероводорода во всех экспериментах являются ограничения по массообмену, т.е. возможности «доставки» требуемых для окисления молекул кислорода к молекулам сероводорода.

Применение воздуха в качестве агента окисления приводит к росту гидравлических сопротивлений в напорном нефтепроводе от УПСВН вследствие выделения балластного азота воздуха из нефти по мере снижения давления, в результате чего возрастет нагрузка на товарные насосы. Для исключения данной проблемы целесообразно применять обогащенный кислородом воздух, который расходуется на реакцию с сероводородом практически полностью, а возможный избыток остаётся растворённым в нефти. Использование технического кислорода

уменьшает количество оборудования, необходимого для осуществления технологии жидкофазного окисления H_2S , и упрощает ведение процесса, позволяет исключить необходимость утилизации балластных газов.

Для определения минимально-достаточной концентрации кислорода в газовой смеси проведено моделирование процесса растворения его в нефти в программном комплексе Aspen HYSYS (таблица 3). В качестве модельной рассматривалась гипотетическая нефть, по своим свойствам и составу соответствующая характеристикам нефти с УПСВН «Каменка».

Таблица 3 – Определение минимальной концентрации кислорода, подаваемого в товарную нефть с УПСВН «Каменка»

Номер опыта	Концентрация кислорода в кислородно-воздушной смеси, %	Исходная массовая доля сероводорода, млн ⁻¹	Расход выделившегося газа, кг	Количество (выход) товарной нефти, кг/т нефти	Остаточная массовая доля H_2S , млн ⁻¹
1	21	300	2,10	997,90	8
2	61	320	0,02	999,98	6
3	62	334	0	1000	7
4	70	310	0	1000	9
5	80	323	0	1000	5
6	90	317	0	1000	8

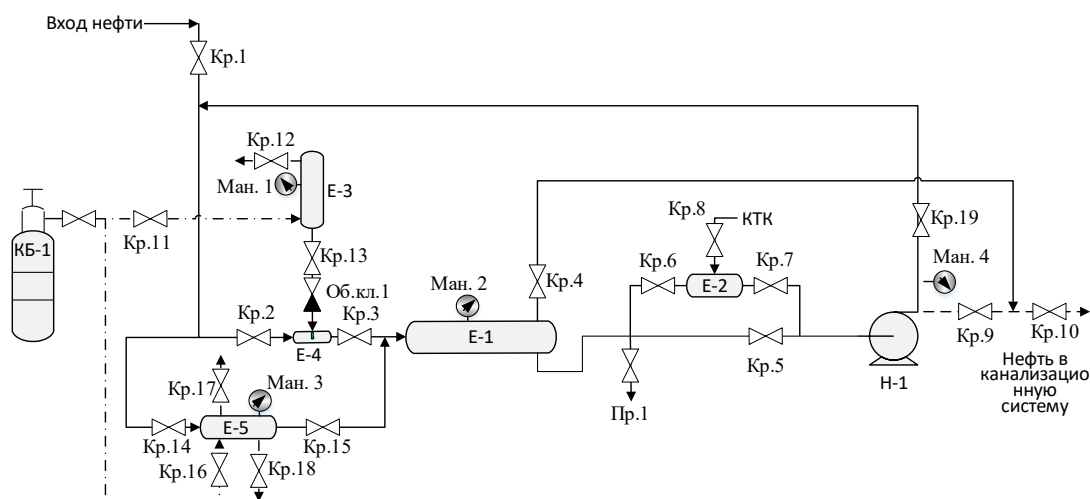
Выявлено, что подача обогащенного кислородом воздуха с концентрацией не ниже 62 % об. позволяет исключить убыль массы нефти за счет уменьшения поступления в систему большого объема балластного газа – азота, который при снижении давления увлекает с собой углеводородные компоненты нефти.

Совместно с институтом химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук рассмотрены вопросы взрывопожаробезопасности технологии при смешении товарной нефти с техническим кислородом. Определено, что образование взрывопожароопасной ситуации возможно только при наличии источника зажигания внутри нефтепровода, что в условиях нефтепровода маловероятно (аварийная или любая другая непредвиденная ситуации - сбой автоматики, поломка клапана, ошибка оператора, нарушение заземления и т.д.). При искусственном зажигании смеси нефти с кислородом возможно диффузионное горение с почти полным выгоранием

кислорода и большим ростом давления в замкнутой системе. При отсутствии источника зажигания возникновения вспышки, воспламенения, горения и взрыва не выявлено при любой концентрации кислорода в смеси его с азотом и парами нефти.

Принимая во внимание, что при промышленной подготовке нефти основное количество сероводорода переходит в газовую и водную фазу целесообразно проведение процесса окисления на конечной стадии после дегазации на ступенях сепарации и сброса пластовой воды на очистные сооружения, например, после товарных насосов. В связи с этим модельная установка кислородно-каталитического окисления сероводорода была смонтирована на линии «товарный насос-СИКН». Однако, учитывая возможности технологии, в перспективе необходимо проведение исследований целесообразности использования на установке подготовки нефти после ступени обезвоживания и обессоливания до узла накопления и хранения нефти.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований кислородно-каталитической очистки нефти от сероводорода. Испытания в условиях промысла были проведены на УПСВН «Каменка» ПАО «Татнефть». Принципиальная технологическая схема пилотной установки представлена на рисунке 1.



КБ-1 – кислородный баллон с редуктором; Е-1 – модельная емкость; Е-2 – емкость для подачи КТК; Н-1 – насос; Е-3 – мерная емкость для кислорода; Е-4 – емкость с устройством подачи кислорода; Е-5 – резервная емкость для кислорода.

Рисунок 1 – Принципиальная схема пилотной установки

Испытания проводились при различном расходе КТК, концентрации катализатора сероочистки в КТК, расходе технического кислорода и давлении в системе. В таблице 4 представлена расшифровка режимов работы пилотной установки.

Таблица 4 – Условия и характеристика режимов удаления сероводорода из нефти

Номер режима (условное обозначение режима)	Концентрация катализатора в КТК, %	Удельный расход КТК, дм ³ /т	Избыток кислорода к стехиометрии, %	Избыточное давление в модельной емкости, МПа
A1.4/40	1,0	1,4	40	0,7-0,9
A1.2/60	1,0	1,2	60	0,7-0,9
A1.0/-	1,0	1,0	- ¹	0,7-0,9
A1.0/0	1,0	1,0	без избытка	0,7-0,9
A1.0/20	1,0	1,0	20	0,7-0,9
A1.0/40	1,0	1,0	40	0,7-0,9
A1.0/60	1,0	1,0	60	0,7-0,9
A1.0/80	1,0	1,0	80	0,7-0,9
A0.9/80	1,0	0,9	80	0,7-0,9
A0.8/80	1,0	0,8	80	0,7-0,9
A0.6/40	1,0	0,6	40	0,7-0,9
A0.6/80	1,0	0,6	80	0,7-0,9
A0.6/100	1,0	0,6	100	0,7-0,9
A0.4/100	1,0	0,4	100	0,7-0,9
A0.2/100	1,0	0,2	100	0,7-0,9
A0.0/140	1,0	0,0	140	0,7-0,9
B1.2/60	0,5	1,2	60	0,7-0,9
B0.9/80	0,5	0,9	80	0,7-0,9
B0.2/100	0,5	0,2	100	0,7-0,9
B0.9/100	-	0,9 ²	100	0,7-0,9
Г0.9/80	1,0	0,9	80	0,2-0,4

Первая буква в обозначении режима означает величину концентрации катализатора в КТК (А и Г – 1,0 %, Б – 0,5 %. В – без катализатора, режим Г, в отличие от режима А, осуществлен при более низком давлении), последующая цифра после буквы означает расход КТК, последняя цифра – избыток технического кислорода к стехиометрическому соотношению. Например, режим А1.4/40 расшифровывается следующим образом: концентрация катализатора в КТК составляет 1,0 %; расход КТК – 1,4 дм³/т; избыток технического кислорода – 40 % к стехиометрическому соотношению; избыточное давление в модельной емкости – 0,7-0,9 МПа. Режим

¹ Без дозирования кислорода.

² Используется 25 % раствор аммиака без добавления катализатора.

А1.0/-: концентрация катализатора в КТК составляет 1,0 %; расход КТК – 1,0 дм³/т; без добавления кислорода; избыточное давление в модельной емкости – 0,7-0,9 МПа. Режим Б1.2/60: концентрация катализатора в КТК составляет 0,5 %; расход КТК – 1,2 дм³/т; избыток технического кислорода – 60 % к стехиометрическому соотношению; избыточное давление в модельной емкости – 0,7-0,9 МПа. В0,9/100: расход 25 % раствора аммиака составляет 0,9 дм³/т; избыток технического кислорода – 100 % к стехиометрическому соотношению; избыточное давление в модельной емкости – 0,7-0,9 МПа. Г0,9/80: концентрация катализатора в КТК составляет 1,0 %; расход КТК – 0,9 дм³/т; избыток технического кислорода – 80 % к стехиометрическому соотношению; избыточное давление в модельной емкости – 0,2-0,4 МПа.

Итоговые результаты исследований представлены в виде графического изображения на рисунках 2 и 3.

Основным показателем, характеризующим работоспособность предлагаемой технологии, является эффективность очистки нефти от сероводорода, которая определяется по формуле (3):

$$X = \frac{H_2S_{исх} - H_2S_{кон}}{H_2S_{исх}} \cdot 100, \quad (3)$$

где X – эффективность очистки нефти от сероводорода, %;

$H_2S_{исх}$ – массовая доля сероводорода в исходной нефти, млн⁻¹;

$H_2S_{кон}$ – массовая доля сероводорода в очищенной нефти, млн⁻¹.

Поэтому анализ результатов исследований выполнен на основе сравнения данного показателя при различных режимах работы пилотной установки.

На рисунках 2 и 3 в режимах работы пилотной установки, где достигнуто снижение массовой доли сероводорода ниже 20 млн⁻¹, значение эффективности очистки нефти от сернистого водорода представлено желтым цветом.

Выявлено, что увеличение расхода технического кислорода при одном и том же значении удельного расхода КТК приводит к повышению эффективности окисления сероводорода (рисунок 2). Такая же тенденция наблюдается, в основном, при увеличении расхода КТК при одном и том же значении избытка кислорода к стехиометрическому соотношению.

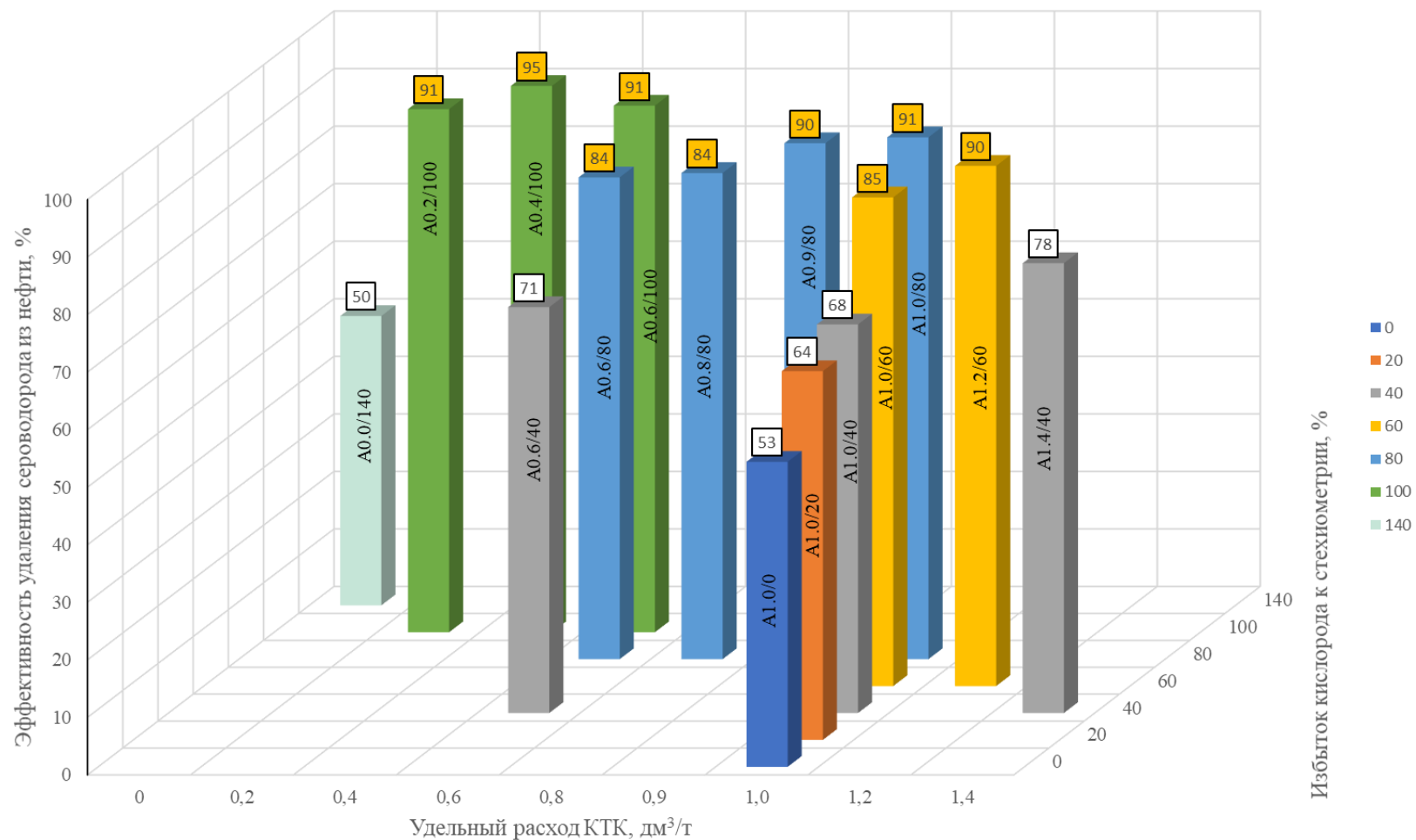


Рисунок 2 – Зависимость эффективности удаления сероводорода из нефти от расхода технического кислорода и КТК (режимы A0.0/140-A1.4/40)

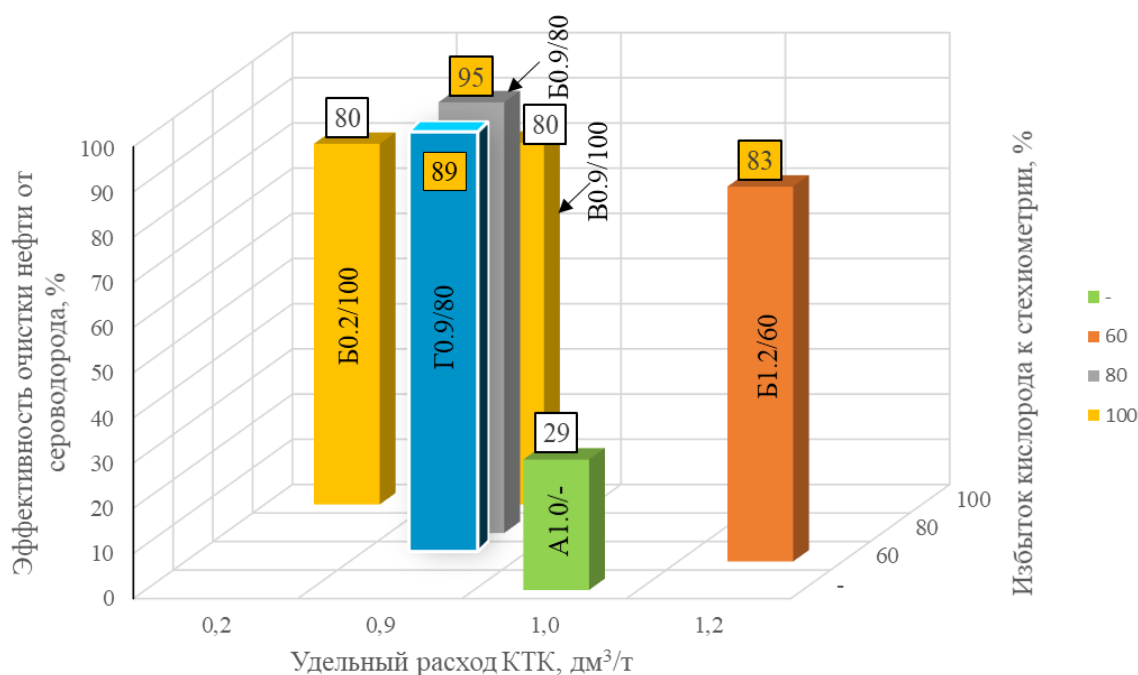


Рисунок 3 – Зависимость эффективности удаления сероводорода из нефти от расхода технического кислорода и КТК (режимы B1.2/60, B0.9/80, B0.2/100, B0.9/100, G0.9/80)

При отсутствии КТК и 140 % избытке к стехиометрическому соотношению кислорода снизить массовую долю сероводорода в нефти возможно только до вида 2 показателя качества (ниже 100 млн^{-1} и выше 20 млн^{-1}) по ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия».

Установлено, что без добавления технического кислорода и дозирования $1,0 \text{ дм}^3/\text{т}$ КТК показатель эффективности очистки нефти от сероводорода находится на низком уровне (рисунок 3). Сравнивая режимы A0.2/100 с B0.2/100 и A1.2/60 с B1.2/60 можно заключить, что двукратное снижение концентрации катализатора в каталитическом комплексе снижает эффективность удаления сероводорода с 91 до 80 % и с 90 до 83 % соответственно, а уменьшение концентрации катализатора в КТК в режиме B0.9/80 по сравнению с A0.9/80 не повлияло на эффективность. На эффективность очистки нефти не повлияло снижение давления в модельной емкости с 0,7-0,9 МПа (изб.) до 0,2-0,4 МПа (изб.), что видно по результатам при сравнении режимов A0.9/80 и G0.9/80 между собой.

При исключении катализатора сероочистки из каталитического комплекса (режим B0.9/100) возможно снизить массовую долю сероводорода в нефти со 122 до

24 млн⁻¹. Соответственно комбинация катализатора с 25 % раствором аммиака позволяет осуществлять более глубокую очистку нефти от сернистого водорода.

Сравнивая режимы А1.0/80 и А0.9/80 можно сделать вывод, что более предпочтительным является вариант с меньшим расходом КТК при одном и том же значении избытка кислорода к стехиометрическому соотношению. При сравнении режимов А0.6/100, А0.4/100 и А0.2/100 между собой очевидное преимущество с точки зрения экономии эксплуатационных затрат зафиксировано в режиме, при котором удельный расход КТК составляет 0,2 дм³/т. Двукратная экономия затрат на катализаторе сероочистки наблюдается в режиме Б0.9/80 в сравнении с А0.9/80 и Г0.9/80 при сохранении эффективности очистки на высоком уровне. Поэтому с практической точки зрения наиболее оптимальными режимами являются Б0.9/80 и А0.2/100.

На рисунке 4 представлены результаты исследований режимов работы пилотной установки, при которых достигнуто снижение массовой доли сероводорода ниже 20 млн⁻¹.

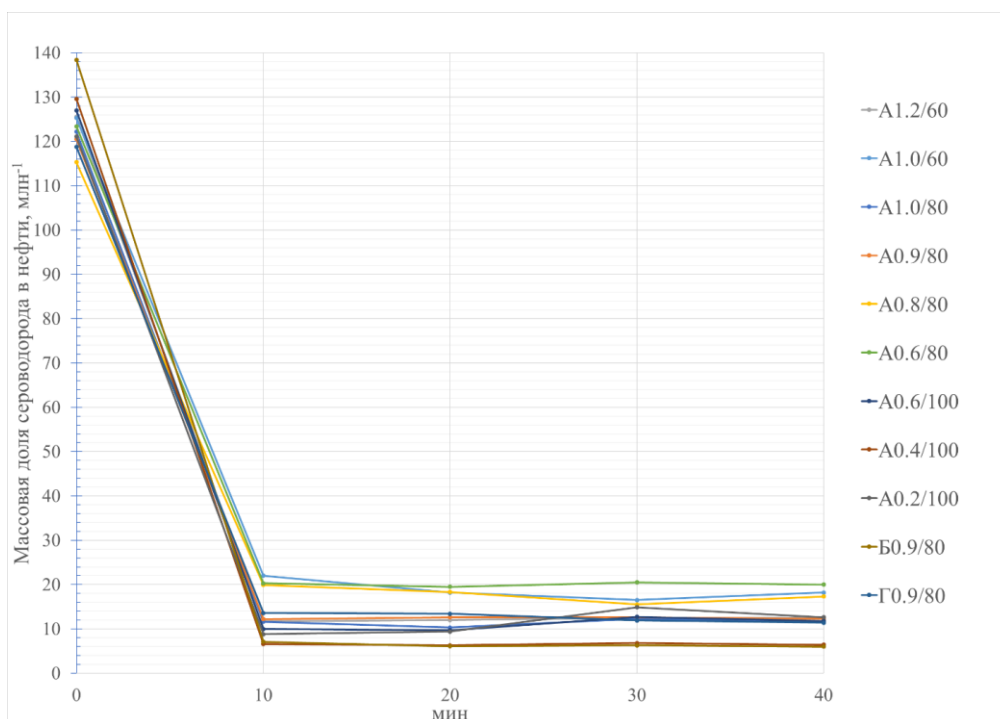


Рисунок 4 – Динамика изменения массовой доли сероводорода в нефти при проведении промысловых испытаний технологии очистки нефти от сероводорода в присутствии КТК и кислорода

Видно, что массовая доля сероводорода снижается в течение первых 10 мин после дозирования КТК и окислителя, далее концентрация сероводорода меняется незначительно в течение последующих 40 мин (в основном в интервале не более 5 млн^{-1}). Данное обстоятельство свидетельствует о практически полном израсходовании кислорода на процесс окисления сероводорода в первые 10 мин.

На рисунке 5 представлена зависимость эффективности очистки от добавляемого технического кислорода при удельном расходе КТК равное $0,6 \text{ дм}^3/\text{т}$ и $1,0 \text{ дм}^3/\text{т}$.

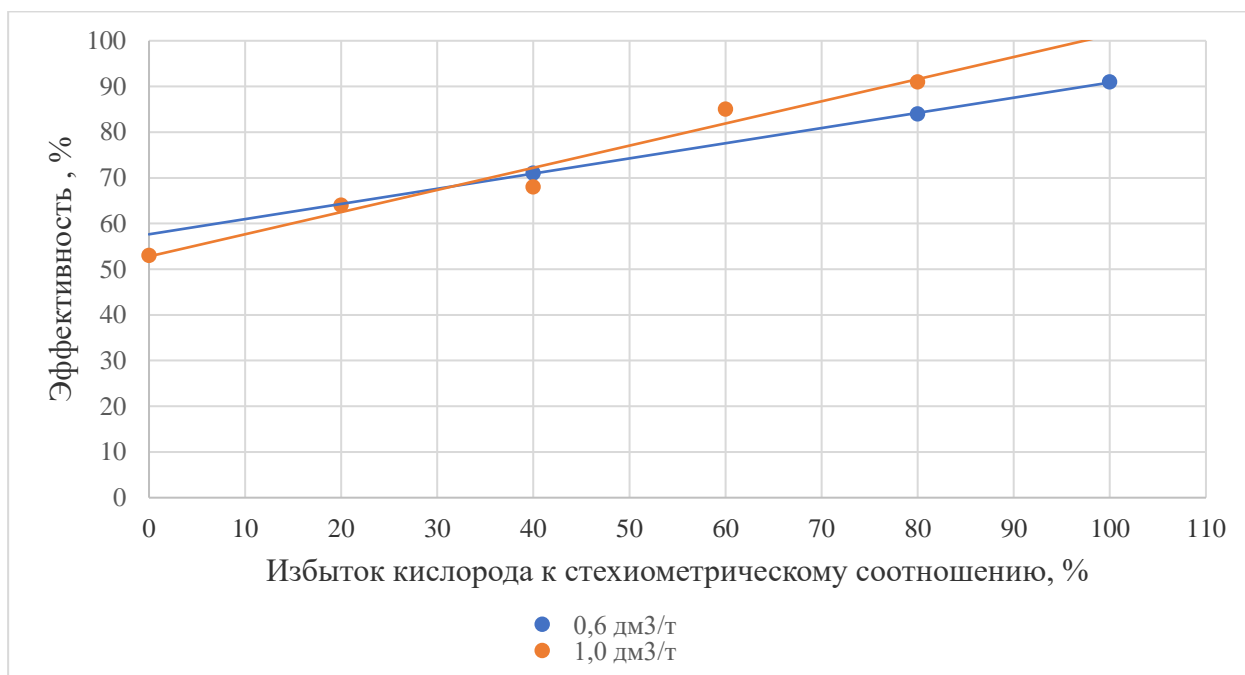


Рисунок 5 – Зависимость эффективности нейтрализации сероводорода от расхода кислорода

Показано, что данная зависимость является линейной. С точки зрения практического применения выявленное обстоятельство позволяет оперативно скорректировать расход кислорода в случае изменения исходной концентрации сероводорода. Например, за период 2019-2024 гг. на СИКН УПСВН «Каменка» массовая доля сероводорода в нефти снизилась с 200 до 140 млн^{-1} . Соответственно за счет регулирования подачи кислорода исключается чрезмерный его избыток в системе. В случае увеличения концентрации сероводорода – минимизируется риск нарушения требований по сдаче товарной нефти.

В ходе проведения промысловых испытаний технологии окисления сероводорода техническим кислородом с применением каталитического комплекса оценена коррозионная активность среды совместно с отделом защиты от коррозии института «ТатНИПИнефть». Выявлено негативное влияние использования кислорода на скорость коррозии стали 20. Поэтому при реализации технологического процесса рекомендуется на начальном участке использовать трубопровод в коррозионностойком исполнении.

На основании проведенных лабораторных исследований и промысловых испытаний, разработана технология кислородно-каталитической очистки нефти от сероводорода с совмещением транспорта нефти по трубопроводу.

В четвертой главе приведена технико-экономическая оценка внедрения технологии окисления сероводорода кислородом при транспортировке нефти в трубопроводе.

За базу сравнения приняты две технологии. Первая – технология жидкофазного окисления сероводорода кислородом воздуха с использованием водно-аммиачных растворов катализатора сероочистки (процесс ДМС-1МА), вторая – технология нейтрализации с применением реагентов.

Экономический эффект от внедрения предлагаемой технологии формируется за счет сокращения капитальных затрат в сравнении с первой технологией – процессом ДМС-1МА, эксплуатационных затрат в сравнении со второй технологией – нейтрализацией сероводорода реагентами.

При сравнении разработанной технологии с процессом ДМС-1МА срок окупаемости составляет 2 месяца, ЧДД – 122,6 млн руб., при сравнении с технологией нейтрализации с применением реагентов срок окупаемости составляет 1,9 года, ЧДД – 76,5 млн руб., применительно для условий УПСВН «Каменка».

На рисунке 6 приведены результаты расчетов экономической эффективности разработанной технологии при снижении массовой доли сероводорода до 100 и 20 ppm. Экономика зависит от многих факторов, главный из которых, при сравнении с технологией нейтрализации реагентами, является масса сероводорода, которая определяется произведением разности исходной концентрации сероводорода к конечной на расход нефти. Заштрихованная область выше кривой – область

эффективного применения разработанной технологии. Ужесточение требований по сдаче нефти приводит к расширению данной области.

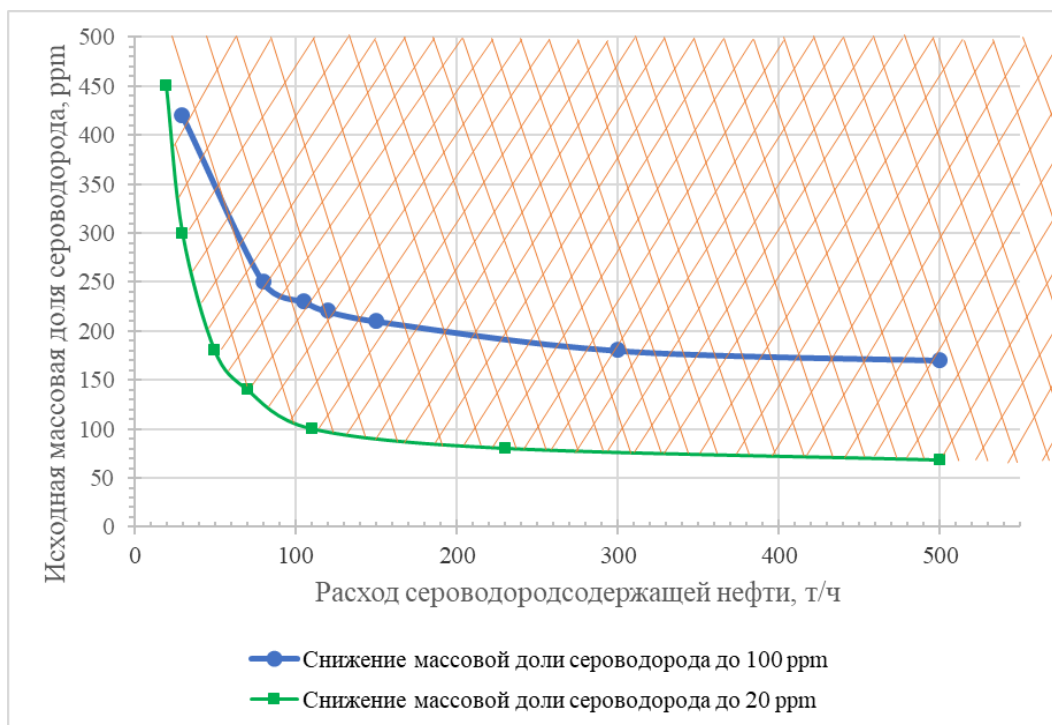


Рисунок 6 – Зоны технологических параметров экономически эффективного применения разработанной технологии

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе анализа существующих методов удаления сероводорода выдвинута идея о кислородно-каталитическом окислении сероводорода с совмещением транспорта нефти по трубопроводу, которая позволяет уменьшить затраты на реагенты и снизить капитальные вложения.

2. Проведенные исследования показали следующие преимущества использования кислорода высокой чистоты по сравнению с воздухом:

- процесс протекает при более низких давлениях;
- исключается убыль массы нефти;
- уменьшаются капитальные затраты (исключаются реактор окисления, сепараторы, нефтяной насос перед реактором и т.д.);
- отсутствует балластный азот в нефтепроводе, который выделяется по мере снижения давления с образованием газовых пробок, приводящий к росту нагрузки на товарные насосы.

3. На основании промысловых исследований пилотной установки определены оптимальные параметры процесса окисления сероводорода: расход каталитического комплекса – 0,9 и 0,2 дм³/т, расход технического кислорода – избыток 80 и 100 % к стехиометрическому соотношению, концентрация катализатора сероочистки в каталитическом комплексе – 0,5 и 1,0 % соответственно.

4. Установлено, что подача кислорода в поток нефти с концентрацией его в газовой смеси не ниже 62 % об. является минимальным при реализации технологии окислительной нейтрализации сероводорода с совмещением транспорта нефти по трубопроводу.

5. Определены границы области эффективного применения разработанной технологии при сравнении с технологией нейтрализации с применением реагентов – определяется в зависимости от расхода нефти и исходной концентрации сероводорода (заштрихованная зона над кривой линией на рисунке 6).

6. Разработана технология подготовки сероводородсодержащей нефти до 1 вида показателя качества (патенты № 2783439, № 2824203), которая позволяет эффективно очистить нефть от сероводорода при минимальных затратах по сравнению с известными технологиями.

Основные положения диссертации отражены в следующих публикациях:

Статьи в изданиях, входящих в Перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций

1. Кислородно-каталитическое окисление сероводорода в нефти / В.В. Соловьев, А.Н. Шаталов, Р.З. Сахабутдинов, А.А. Коржавин, В.В. Замашиков, Я.В. Козлов. – Текст : электронный // Нефтяная провинция : рец. науч. изд. сетевого распространения. – 2024. – № 2. – С. 242-253. – URL: <https://vkro-raen.com/files/009/562/198/9562198/original/38-16-V.V.Solovyev.pdf>. – DOI: <https://doi.org/10.25689/NP.2024.2.242-253> (дата обращения: 20.08.2024).
2. Исследование жидкофазного каталитического окисления сероводорода в нефти / В.В. Соловьев, А.Н. Шаталов, Р.З. Сахабутдинов, Р.М. Гарифуллин, Д.Д. Шипилов, Т.В. Ибряева, С.М. Кадысев // Нефтяное хозяйство. – 2024. – № 7. – С. 47-50.

Патенты

3. Патент N 2783439 Российская Федерация, МПК C10G 27/04 (2006.01), C10G 27/06 (2006.01). Установка очистки нефти от сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов : N 2022104471 : заявлено 21.02.2022 : опубликовано 14.11.2022 / Шаталов А.Н., Соловьев В.В., Гарифуллин Р.М. ; патентообладатель ПАО «Татнефть» имени В.Д. Шашина.
4. Патент N 2824203 Российская Федерация, МПК C10G 27/06 (2006.01), C10G 19/02 (2006.01). Способ очистки сероводородсодержащей нефти : N 2024114340 : заявлено 27.05.2024 : опубликовано 06.08.2024 / Соловьев В.В., Шаталов А.Н., Шипилов Д.Д., Авзалетдинов А.Г. ; патентообладатель ПАО «Татнефть» имени В.Д. Шашина.

Другие печатные труды

5. Разработка и исследование вариантов каталитической очистки нефти от сероводорода на примере объектов подготовки сверхвязкой нефти / В.В. Соловьев, А.Н. Шаталов, Р.М. Гарифуллин, А.А. Ануфриев, Д.Д. Шипилов // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть / ПАО "Татнефть". – Набережные Челны : Экспозиция Нефть Газ, 2022. – Вып. 90. – С. 244-249.
6. Шипилов, Д.Д. Обоснование выбора оптимальных технологий очистки нефти от сероводорода на объектах ПАО "Татнефть" / Д.Д. Шипилов, А.Н. Шаталов, В.В. Соловьев // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть / ПАО "Татнефть". – М. : Нефтяное хозяйство, 2019. – Вып. 87. – С. 283-291.
7. Оптимизация затрат и решение проблем очистки нефти от сероводорода на объектах ПАО «Татнефть» / Д.Д. Шипилов, А.Н. Шаталов, Р.М. Гарифуллин, В.В. Соловьев, А.З. Мингазова // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть / ПАО "Татнефть". – М. : Нефтяное хозяйство, 2021. – Вып. 89. – С. 268-276.
8. Технологии очистки нефти от сероводорода на объектах ПАО "Татнефть" / А.А. Ануфриев, А.Н. Шаталов, Д.Д. Шипилов, В.В. Соловьев // Повышение эффективности разработки нефтяных и газовых месторождений на поздней стадии : сб. тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. на базе Кубанского государственного технологического университета совместно с Российской академией естественных наук, посвященной 100-летию ФГБОУ ВО "Кубанский государственный технологический университет", 03-06 окт. 2017 г. / ФГБОУ ВО "Кубанский государственный технологический университет". – Краснодар : Издательский Дом - Юг, 2017. – С. 51.