

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 665.622.4

Р. Р. Фазулзянов, А. А. Елпидинский, А. А. Гречухина,
Н. Ю. Башкирцева

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАГЕНТОВ НА УСТАНОВКАХ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Ключевые слова: нефть, подготовка, переработка, коррозия, защита, реагент.

В статье рассмотрены технологии защиты от коррозии установок первичной переработки нефти, предусматривающие использование различных реагентов – деэмульгаторов, ингибиторов коррозии, нейтрализаторов. Раскрыты назначения тех или иных реагентов и требования, предъявляемые к ним в современных условиях нефтепереработки.

Keywords: oil, preparation, processing, corrosion, protection, reagent.

The article describes the technology of corrosion protection systems for primary refining, requiring the use of various agents - emulsifiers, corrosion inhibitors, neutralizers. Disclosed appointment of certain reagents and demands placed upon them in the present conditions of oil processings.

Введение

Установки первичной переработки нефти определяют производство основного объема товарной продукции нефтеперерабатывающего завода. Практически все технологические установки первичной переработки нефти отечественных нефтеперерабатывающих заводов введены в эксплуатацию более 30 лет назад. В результате обеспечение надежной работы технологического оборудования ЭЛОУ-АВТ является очень важной и актуальной задачей.

Одним из факторов бесперебойной работы установок является своевременная защита установок от коррозии. Данная проблема особо актуальна в связи с наметившимися в последние годы тенденциями к возрастанию объема переработки тяжелых высокосернистых нефтей. Защита технологических установок от коррозии позволяет в значительной степени снизить затраты на их ремонт, удлинить межремонтный пробег, что приведёт к повышению конкурентоспособности продукции НПЗ за счёт снижения себестоимости.

В настоящее время не существует универсальной технологии химико-технологической защиты от коррозии и, поэтому, исследования по указанному направлению весьма актуальны. В данной статье рассмотрены такие важнейшие компоненты ингибиторной защиты оборудования, как деэмульгаторы, ингибиторы коррозии и нейтрализаторы.

На нефтеперерабатывающие заводы поступает нефть с содержанием воды до 1%, хлористых солей до 900 мг/л. При большом содержании воды в нефти, поступающей на установки АВТ, нарушается технологический режим их работы, повышается давление в аппаратах и снижается их производительность, а также расходуется дополнительное количество тепла на подогрев нефти [1].

Еще более вредное действие, чем вода, оказывают на работу установок хлористые соли, содержащиеся в нефти. Присутствие хлоридов, щелочных и щелочноземельных металлов - это основной фактор, обуславливающий потенциальное корродирующее действие нефти в процессе ее перегонки.

Удаление хлоридов осуществляется на предварительной стадии электрообессоливания, где нефть интенсивно промывается пресной водой. Образующиеся при этом относительно стойкие водонефтяные эмульсии разрушаются комбинированным воздействием температуры, деэмульгатора и электрического поля в аппаратах-электродегидраторах (ЭЛОУ). Эффективность промывки нефти водой и полнота разрушения образующихся водонефтяных эмульсий зависят от ряда технологических факторов, причем одним из основных является применение эффективного реагента-деэмульгатора. Его роль заключается в снижении механической прочности защитных оболочек, образующихся на поверхности глобул воды в водонефтяной эмульсии. Перспективным направлением в поиске эффективных реагентов - деэмульгаторов для процессов переработки нефти является разработка композиционных составов на основе НП АВ [2].

Реагенты-деэмульгаторы, применяемые в нефтепромысле

В настоящее время на мировом рынке предлагаются деэмульгаторы нескольких типов соединений.

Первый тип – это блоксополимеры оксидов алкиленов. В зависимости от стартового вещества синтезируемые блоксополимеры могут быть прямоцепочными, симметрично-разветвленными и несимметрично-разветвленными. В качестве стартовых веществ применяют гликоли, этилендиамин, глицерин и др. Такие ПАВ

представляют собой довольно сложную смесь полимергомологов, и гомологический состав продукта в значительной мере влияет на его физико-химические свойства и деэмульгирующую способность. Этот тип деэмульгаторов имеет относительно широкий спектр действия и универсален при обработке нефтей с различными физико-химическими свойствами.

Второй тип образуют реагенты на основе алкилфенолоформальдегидных смол. Эти смолы используются в качестве гидрофобной основы ПАВ. Для получения соединений такого рода производится конденсация алкилфенолов, содержащих в алкильном радикале от 4-х до 9-ти атомов углерода, с формальдегидом в присутствии кислых и щелочных катализаторов. Продукт конденсации может иметь от 4 до 30 бензольных ядер. Присоединением оксида этилена, а иногда и оксида пропилена, можно подобрать нужное соотношение гидрофобной и гидрофильной части молекулы для достижения максимального деэмульгирующего эффекта.

Важную группу реагентов представляют собой так называемые сшитые деэмульгаторы. Здесь происходит соединение реагентов через ОН-группу или Н-группу с образованием высокомолекулярных продуктов. В качестве ди- или полифункциональных соединений, используемых как связующий агент, применяют дикарбоновые кислоты, треххлористую окись фосфора, диэпоксиды, диизоцианаты. За счет увеличения молекулярной массы соединения и благоприятной конфигурации исходных веществ получают реагенты с повышенной деэмульгирующей способностью. Это проявляется в снижении расхода реагента, сокращении времени процесса разделения, улучшении процесса обессоливания нефти и качества дренажной воды.

Создание современных товарных деэмульгаторов, как правило, осуществляется путем компаундирования активной основы и растворителя. В качестве растворителя используют низкомолекулярные спирты, в основном метанол, различные ароматические углеводороды, их смеси - часто отходы нефтехимических производств. Содержание растворителя в товарной форме реагента различно, обычно 30 – 50 % мас.

Различные группы реагентов-деэмульгаторов имеют не только ряд положительных свойств, но и проявляют некоторые недостатки. Так, некоторые реагенты обеспечивают отделение чистой воды, но эмульсии разрушаются недостаточно быстро. Другие реагенты способствуют быстрому разрушению эмульсии, но дренажные воды содержат много нефтепродуктов. Многие из реагентов недостаточно эффективно отделяют механические примеси.

Поэтому в последние десятилетия стали разрабатываться композиции, в составе которых несколько индивидуальных соединений, проявляющих синергетический эффект в смеси. Качественный и количественный состав композиций определяется эмпирическим методом. Такой подход обеспечивает получение деэмульгаторов,

эффективных для большего числа эмульсий. В состав композиции могут быть включены ПАВ со свойствами смачивателя, диспергатора, коагулянта. Новым направлением в создании деэмульгаторов в последние годы является использование композиций, в которых все большее место занимают катионные ПАВ [3].

Однако, при всем ассортименте предлагаемых деэмульгаторов не создан универсальный реагент. Это связано со свойствами добываемой нефти: с составом, физико-химическими и коллоидно-химическими свойствами нефти, содержанием асфальто-смолистых веществ; с минерализацией пластовой воды, составом и количеством механических примесей, обводненностью нефти и прочее. Все это предполагает специфические для каждого региона требования к реагенту-деэмульгатору и, в свою очередь, не позволяет осуществить обезвоживание нефти с помощью универсального для всех регионов реагента-деэмульгатора. Тем более многие факторы переменны не только при переходе от одного месторождения к другому, но и во времени в пределах конкретного объекта.

В настоящее время на НПЗ используют следующий ряд реагентов-деэмульгаторов:

Импортные:

- Dissolvan – фирма Клариянт (Германия);
- NALCO EC – фирма Налко (США);

Отечественные:

- Геркулес – Колтек (Москва);
- Ларсол – «Ларсол» (Нижекамск);

На сегодняшний день ВНИИ НП разработал ряд требований предъявляемых к деэмульгаторам, применяемым на НПЗ, которые должны быть учтены при их внедрении:

1. По степени гидрофильности деэмульгаторы могут быть разделены на 3 группы: водорастворимые, водо-нефтерастворимые и нефтерастворимые. Более перспективным является применение нефтерастворимых деэмульгаторов, которые как показывает отечественный и зарубежный опыт, отличаются от водорастворимых деэмульгаторов более высокой эффективностью, обеспечивают более низкое содержание нефтепродуктов в сбрасываемой с ЭЛОУ дренажной воде и не загрязняют её, так как в воде практически нерастворимы;

2. Деэмульгатор должен обладать высокой деэмульгирующей способностью, обеспечивая быстрое и эффективное разрушение водонефтяной эмульсии до остаточного содержания воды не более 0,1%, хлористых солей не более 5 мг/л, а также обеспечивать отсутствие промежуточного водонефтяного слоя;

3. Деэмульгатор должен обеспечивать требуемое качество нефти при следующих расходах (в зависимости от физико-химического состава нефти), указанных в таблице 1;

4. Деэмульгатор не должен способствовать возникновению коррозии в трубопроводах и технологическом оборудовании ЭЛОУ;

Таблица 1 - Физико-химический состав нефти

Группа нефти	Плотность нефти, кг/м ³	Удельный расход, г/т
Легкие	760-840	не более 5
Средней плотности	840-880	не более 10
Тяжелые	880-920	не более 30
Очень тяжелые	более 920	не более 50

5. Дезэмульгатор в товарном виде должен представлять собой однородную, нерасслаивающуюся, готовую к применению жидкость без механических включений;

6. Массовая доля активного вещества в товарной форме дезэмульгатора должна быть не ниже 50%;

7. Температура застывания дезэмульгатора не должна быть выше минус 50°C;

8. Дезэмульгатор, переходя в подготовленную нефть и полученные из неё нефтепродукты, не должен ухудшать их качество и приводить к осложнениям в последующих процессах их переработки;

9. Дезэмульгатор не должен иметь резкого запаха, должен быть нетоксичным продуктом;

10. Дезэмульгатор не должен изменять свои свойства в течение 1,5 лет при условии соблюдения правил хранения.

Однако даже самый эффективный дезэмульгатор не способен полностью удалить воду и соли из перерабатываемой нефти. В процессе перегонки происходит гидролиз хлорорганических соединений, присутствующих в сырой нефти, что повышает коррозионную агрессивность верхнего продукта колонн.

Коррозия - это самопроизвольное разрушение металлов и сплавов вследствие их взаимодействия с окружающей средой. По механизму процесса различают химическую и электрохимическую коррозию металлов

Ингибиторы коррозии и нейтрализаторы

Ингибиторы коррозии - это наиболее технологичный и эффективный способ борьбы с коррозией конденсационно-холодильного оборудования установок АТ (АВТ), нашедший широкое применение в нефтяной и газовой промышленности.

В качестве ингибиторов коррозии широкое распространение получили азотсодержащие соединения с длинной углеводородной цепью: имидазолины, амиды, алифатические амины и их производные, четвертичные аммониевые соединения и т. д., так как подобные вещества способны показывать достаточно высокий защитный эффект вследствие образования адсорбционной плёнки на поверхности металла [4, 5].

Для создания оптимальных условий образования защитной плёнки на поверхности металла, а именно для достижения pH 5-6,

применяют нейтрализаторы, которые взаимодействуют с кислыми компонентами (нафтеновые кислоты, HCl) верхнего продукта колонны, тем самым поддерживая нейтральность среды. Как правило, нейтрализаторы представляют собой низкомолекулярные амины.

Ингибитор коррозии должен удовлетворять следующим требованиям:

1. Не должен содержать металлов;
2. Скорость коррозии конденсационно-холодильного оборудования не должна превышать 0,1 мм/год;
3. Содержание растворённого железа в дренажной воде рефлюксной емкости не должно превышать 1 мг/л;

Требования, предъявляемые к нейтрализатору:

1. Уровень pH дренажной воды должен быть 5,5-6,5;
2. Нейтрализатор не должен образовывать нерастворимые в углеводородах соли.

Ингибиторы коррозии и нейтрализаторы для НПЗ - это в основном азотсодержащие органические соединения. Но в связи с жёсткими требованиями по содержанию азота в бензиновых и керосиновых фракциях следует уделить особое внимание распределению азота в материальных потоках установки первичной перегонки нефти при реагентной обработке.

Заключение

Как показано выше, комплексный подход к антикоррозионной защите оборудования установок атмосферно-вакуумной перегонки нефти заключается не только во впрыске вверх колонны ингибитора коррозии и нейтрализатора, но и в тщательном подборе дезэмульгатора для блока электрообессоливающих установок. Таким образом, важнейшие слагаемые технологии реагентной защиты технологического оборудования - это снижение обводненности и минерализации перегоняемой нефти и комплексный подход к выбору пакета реагентов, учитывающий специфические требования к каждому классу вводимых химических веществ.

Практическим лабораторным и опытно-промышленным работам по разработке технологии антикоррозионной защиты конкретных установок будут посвящены последующие статьи.

Литература

1. Саттарова Э.Д., Фазулзянов Р.Р., Елпидинский А.А., Гречухина А.А. Подбор реагентов-деэмульгаторов для глубокого обессоливания нефти // Вестник Казанского государственного технологического университета. - 2011. - №10. - С.165-168.
2. Саттарова Э.Д., Плохова С.Е., Елпидинский А.А., Гречухина А.А. Разработка композиционных составов для глубокого обессоливания нефти // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - №18. - С.233-235.

3. Плохова С.Е., Саттарова Э.Д., Елпидинский А.А. Изучение влияния анионных и катионных ПАВ на деэмульгирующую эффективность неионогенных ПАВ // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №16. – С.39-40.
4. Фархутдинова А.Р., Мукатдисов Н.И., Елпидинский А.А., Гречухина А.А. Изучение влияния ингибиторов коррозии на эффективность реагентов-деэмульгаторов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №18. – С.85-87.
5. Фархутдинова А.Р., Мукатдисов Н.И., Елпидинский А.А., Гречухина А.А. Составы ингибиторов коррозии для различных сред // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №4. – С. 272-276.

© **Р. Р. Фазулзянов** – асп. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, ramzik@yandex.ru; **А. А. Елпидинский** - канд. техн. наук, доцент той же кафедры, sinant@yandex.ru; **А. А. Гречухина** - канд. техн. наук, доцент той же кафедры; **Н. Ю. Башкирцева** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ.