

На правах рукописи

Ситдикова Светлана Рафкатовна

**ПРИМЕНЕНИЕ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ
ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ
ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ**

07.00.10. – ИСТОРИЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ

02.00.13. – НЕФТЕХИМИЯ

АВТОРЕФЕРАТ

ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Уфа 2003

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Мовсумзаде Эльдар Мирсамедович

доктор технических наук, доцент
Мастобаев Борис Николаевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Хабибуллин Раис Рахматуллович

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Удалова Елена Александровна

Ведущее предприятие: ООО «Инжиниринговая компания «БашНИПИнефть»

Защита состоится "23" декабря 2003 года в 15.00 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.289.01 при УГНТУ по адресу: 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УГНТУ.

Автореферат разослан "20" ноября 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета

А.М. Сыркин

Актуальность темы.

Подготовка нефти на промыслах занимает важное положение среди основных процессов, связанных с добычей, сбором и транспортированием товарной нефти потребителю - нефтеперерабатывающим заводам или на экспорт. От качества подготовленной нефти зависят эффективность и надежность работы магистрального трубопроводного транспорта, качество полученных из нее продуктов.

На конечных стадиях разработки нефтяных месторождений содержание воды в нефти может достигать 90% и более, при этом сырье, поступающее на установки подготовки нефти, характеризуется не только разнообразием физико-химических свойств, но и изменением его состава во времени.

На всем протяжении освоения нефтяных месторождений для подготовки нефти применяли большое количество зарубежных и отечественных химических реагентов. Однако нередко свойства реагентов использовали нерационально, что приводило их к перерасходу или затрудняло получение нефти высокого качества.

В связи с этим исследование развития и перспектив применения химических реагентов в области подготовки нефти является актуальной задачей.

Цели работы:

- проанализировать и установить основные этапы и направления применения химических реагентов;
- определить группы наиболее эффективных реагентов, позволяющих повысить качество товарной нефти и снизить себестоимость подготовки нефти.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые в историко-техническом плане рассмотрено применение химических реагентов для решения задач подготовки нефти, определены и исследованы основные периоды развития процессов подготовки нефти с использованием химических реагентов.

Впервые рассмотрена и проанализирована связь между развитием производства химических реагентов химической и нефтехимической промышленностями и использованием их при подготовке нефти.

Практическая значимость заключается в том, что впервые обобщен материал по истории применения химических реагентов при подготовке нефти. Определены приоритетные направления и перспективные группы реагентов. Материалы работы приняты к использованию в ГУП «Институт проблем транспорта энергоресурсов», он учитывается при разработке и подборе химических реагентов для подготовки нефти к транспорту.

Результаты работы используются при чтении курсов “Проектирование и эксплуатация газонефтепроводов”, “Основы нефтегазового дела” для студентов специальности 09.07.00 в Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

Апробация работы. Результаты работы представлены на I, II Всероссийской научно-практической конференции "Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела" (г.Уфа-2000г, 2001г.), XIII Международной научно-технической конференции "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии" (г.Тула-2000г.).

Основное содержание работы. Диссертация изложена на 122 страницах, включая 10 таблиц и 10 рисунков, и состоит из трех глав, выводов и списка литературы.

В первой главе представлены предпосылки и основные методы подготовки нефти. Вторая глава посвящена исследованию исторических этапов применения основных химических реагентов для совершенствования процессов подготовки нефти. В третьей главе приведены технологии получения наиболее часто применяемых химических реагентов при подготовке нефти.

Глава I. Предпосылки использования химических реагентов в процессах подготовки нефти.

К 1930-ым годам во многих нефтяных районах Советского Союза наблюдалось значительное увеличение добычи эмульсионных нефтей. Так

например, в 1937 г. по тресту “Азизбековнефть” суточная добыча эмульсии достигала 8 тыс. т и больше. В малгобекской нефти содержание воды доходило до 10%, в вознесенской - до 14%. Высокое содержание воды (до 12%) и золы наблюдалось в небитдагской нефти. Ишимбаевская нефть содержала до 3% воды и до 0,4% солей. Отмечалось, что большинство добываемых эмульсионных нефтей и эмульсий являются чрезвычайно стойкими, не поддающимися разложению обычными методами подогрева и отстоя.

В результате отсутствия или недостаточности деэмульсации добываемых нефтей на промыслах значительная часть нефтей попадала на нефтеперегонные заводы с эмульсией, что вызывало значительный перерасход топлива на установках, увеличение давлений в аппаратуре, способствующих увеличению износа оборудования, образованию течей в соединениях. Наиболее серьезной проблемой при переработке эмульсионных нефтей являлось наличие в них солей, отлагающихся на стенках аппаратуры, забивающих ее и вызывающих коррозию.

Так, при переработке на Саратовском заводе ишимбаевской нефти, содержащей до 0,3-0,4% солей, наблюдались значительные отложения солей в нагревательных трубах печей. Забивание труб происходило иногда через 20 часов работы. Значительные отложения солей на жаровых трубах и стенках цилиндрических кубов имели место также на заводах в г.Грозном при переработке зольнистой калинской нефти. Вследствие этого быстро прогорали жаровые трубы кубов.

В 1930-1940-ые годы проблеме деэмульсации уделялось недостаточное внимание. На промыслах предпочитали сжигать эмульсии в прудах, спускать в амбары для отстоя или же откачивать в нефть, загрязняя ее, чем заниматься их разложением.

Проведение исследований по деэмульсации, проработка некоторых методов и их внедрение происходили большей частью кустарно, неорганизованно, без достаточного изучения имеющихся литературных данных, зарубежного опыта.

Для устранения отмеченных последствий переработки эмульсионных нефтей требовалось скорейшее разрешение проблемы деэмульсации с применением совершенных методов. С точки зрения развития и обеспеченности наиболее эффективной была признана подготовка нефти с использованием химических реагентов.

II. Исторические этапы применения основных химических реагентов при подготовке нефти на основных месторождениях.

2.1. Применение химических реагентов в 1930-1960 годы.

В 1930-ые годы способы подготовки нефти являлись дорогостоящими и малопродуктивными.

Примером нерационального метода деэмульсации считали способ Буха, заключающийся в обработке эмульсии регенерированной серной кислотой. Операции деэмульсации с последующей промывкой водой производили в открытых амбарах. Они были сложны, громоздки, а необходимость хранения нефти в ямах была сопряжена со значительными потерями бензиновых фракций.

К 1934 г. химический метод деэмульсации заключался в добавлении к эмульсии или нефти реагентов-деэмульгаторов и в последующем отстое от воды и грязи.

В 1930-ых годах промывка водой являлась весьма эффективным способом очистки нефти от примесей, загрязняющих и корродирующих нефтеперегонную аппаратуру. Уже в конце 1934 г. на основании работ АзНИИ промывка внедрялась на существовавшей в то время 32-кубовой батарее завода им. Сталина в Баку. Было установлено, что промывка должна проводиться в присутствии деэмульгатора. В качестве деэмульгаторов были испытаны НЧК (нейтрализованный черный контакт), керосиновые щелочные отбросы, а также деэмульгаторы: сульфокислый кальций, сульфокислый алюминий и нафтенаты алюминия.

К 1950-ым годам для подготовки нефти использовали термический, термохимический и электрический методы подготовки.

Из термических методов наибольшее распространение получил подогрев нефти с отстоем, однако эти методы были недостаточно эффективны и не обеспечивали надлежащую обработку нефти.

Из термохимических методов наибольшее распространение получил метод обработки нефтей с применением различных деэмульгаторов, из которых наиболее эффективным на тот период оказался НЧК (нейтрализованный черный контакт).

В 1950-е годы электрический метод получил широкое распространение, было разработано большое количество электрообезвоживающих и обессоливающих установок. Метод электрической подготовки нефти обычно сопровождался промывкой нефти водой и применением деэмульгатора.

В те же годы наиболее применяемым деэмульгатором на деэмульсационных установках оставался НЧК (нейтрализованный черный контакт), получаемый из отходов от производства керосинового или газойлевого контакта. Вырабатывался и применялся также сульфонафт - нейтрализованный кислый гудрон от очистки масел олеумом. Оказалось возможным использование для производства деэмульгаторов кислых гудронов от очистки трансформаторных масел, также содержащих высокомолекулярные сульфокислоты. НЧК и сульфонафты как деэмульгаторы имели существенные недостатки, одним из которых являлся большой расход и вследствие этого высокая стоимость деэмульгаторов.

В 1950 г. было подтверждено, что замена нейтрализатора (NaOH) при получении сульфонафта (и НЧК) аммиаком позволяла удешевить их стоимость, повысить концентрацию, уменьшить расходы по транспорту, облегчить применение, повысить эффективность деэмульгаторов и значительно сократить расходы.

В 1956 г. на промыслах Башкирии количество эмульсионных нефтей составляло 54% от добычи и в 1957 г. возросло до 60%. Аналогичное положение

наблюдалось и на других промыслах. В последующие годы добыча эмульсионных нефтей непрерывно возрастала.

В эти годы во ВНИИНП (Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтяной промышленности) проводились работы в направлении радикального улучшения качества НЧК и получения более эффективных нефтерастворимых деэмульгаторов.

Оказалось, что аммиачные НЧК (полученные нейтрализацией кислого гудрона аммиаком) обладали более высокой поверхностной активностью, чем натриевые. Впервые это подтвердилось на примере горьковского сульфонафта в 1957 г., аналогичные испытания проводились и с НЧК некоторых других заводов. Из заводских НЧК наилучшими являлись НЧК завода им. Менделеева и омский, получаемые сульфинированием (первый SO_3 , второй - моногидратом).

Опытом промысловых установок подтвердилось, что аммиачный уфимский НЧК при расходе в 1,5 раза меньше давал лучшие результаты обезвоживания нефти, чем натровые НЧК.

В 1959-1960 гг. впервые на промыслах и нефтеперерабатывающих заводах были проведены промышленные испытания неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) - КАУФЭ₁₄, УФЭ₈, ОП-7 и ОП-10 в качестве деэмульгаторов нефтей при их обезвоживании и обессоливании.

КАУФЭ₁₄, УФЭ₈, и ОП-7 в качестве деэмульгаторов были испытаны на электрообессоливающей установке Ново-Куйбышевского нефтеперерабатывающего завода при обработке мухановской нефти. Все испытанные реагенты при расходе 50-75 г/т перерабатываемой нефти дали вполне удовлетворительные результаты по обезвоживанию и обессоливанию мухановской нефти. Расход деэмульгаторов в 10-14 раз меньше расхода НЧК при тех же качественных показателях обезвоживания и обессоливания.

2.2. Применение химических реагентов в 1960-1980 годы.

За период 1960-1980 гг. появились десятки импортных химических реагентов, выпускаемых в: ФРГ, ГДР, Японии, Англии, Австрии, Америки, Италии, Франции. Испытания, проводимые в эти годы институтом БашНИПИнефть и ЦНИЛРами (центральные научно-исследовательскими лабораториями) по их применению в НГДУ объединения “Башнефть” позволили подробно описать характеристики импортных неионогенных реагентов, применяемых для деэмульсации нефти.

Проведенные на московском нефтеперерабатывающем заводе в июне-ноябре 1962г. промышленные испытания совместно с (ВНИИ НП) Всесоюзным научно-исследовательским институтом нефтяной промышленности новых поверхностно-активных импортных деэмульгаторов 4411, 4422 показали, что они представляли собой органические неионогенные поверхностно-активные вещества типа полиалкиленгликолей с молекулярной массой 2500-3500.

Сравнительные испытания эффективности неионогенных деэмульгаторов и НЧК, производимые параллельно на двух установках системы Московского нефтеперерабатывающего завода, позволили сделать следующие выводы:

- деэмульгаторы при расходе 20-30 г/т (4411 и 4422) показали удовлетворительные результаты по обезвоживанию и обессоливанию смеси татарских нефтей, лучший раздел фаз наблюдался при использовании деэмульгатора 4411 в количестве 25-27 г/т и температуре подогрева нефти $95-110^{\circ}$;
- расход деэмульгаторов 4411 и 4422 был в 20-30 раз ниже расхода НЧК при тех же качественных показателях обезвоживания и обессоливания.

В 1968 г. сотрудники ВНИИСПТнефть Позднышевым Г.Н., Мансуровым Р.И., Ручкиной Р.М. выделили способ синтеза фосфорилированных производных полиэтиленгликолевых эфиров спиртов и технология их промышленного получения на основе отечественного промышленного сырья. Основным сырьем для получения реагента, названного оксифос, являлись смеси гексаэтиленгликолевых эфиров синтетических спиртов $C_8 - C_{10}$ и хлорокись фосфора.

Образец полученной опытной партии деэмульгатора оксифос широко испытывался в лабораторных условиях при обработке нефтей различных месторождений Советского Союза. Для получения кондиционных нефтей, исследованных на месторождениях Урало-Поволжья удельный расход деэмульгатора оксифос (г/т) составлял: мухановская угленосная - 110; радаевская - 155; яринская - 15; туймазинская - 35; бавлинская - 30. Проведенные испытания разработанного реагента показали, что по своей эффективности при обработке эмульсий нефтей большинства месторождений оксифос не уступал дисолвану 4411 и мог применяться для обработки промысловых эмульсий.

В 1974 г. для сокращения удельных расходов дефицитных импортных реагентов-деэмульгаторов по рекомендации института ВНИИСПТнефть в НГДУ "Арланнефть" проводились промышленные испытания с применением водорастворимого модифицированного гидрофильного полимера полиакриламида (ПАА) - продуктом смешения 2-8% водных растворов акриламида, 40% формальдегида (формалина) и 20% водного раствора карбонида (мочевины).

С 1974 г. все большее внимание уделялось вопросам внедрения в практику промышленной подготовки маслорастворимых реагентов-деэмульгаторов. Использование их для обезвоживания и обессоливания нефтей по сравнению с водорастворимыми было в большинстве случаев более эффективно, а ввод их менее трудоемок, так как по физико-химическим свойствам (низкая температура застывания, невысокая вязкость) их можно было применять в неразбавленном виде.

Разработанные и предложенные к внедрению отечественные реагенты-деэмульгаторы - проксанол-186, проксанол-305, проксамин-385 представляли собой пастообразные вещества с температурой плавления 31-37⁰С. Пастообразная консистенция создавала трудности при использовании их в промысловых условиях, особенно в зимнее время.

В 1975 г. с целью получения легкоподвижного продукта с температурой застывания не ниже (-30⁰С) сотрудниками Гипровостокнефти Ю.С.Смирновым,

А.А. Петровым, Л.В. Эпштейн проводились работы по улучшению товарных качеств реагентов-деэмульгаторов.

Поставленная задача решалась путем подбора соответствующего растворителя, небольшое количество которого улучшало физические свойства продукта, при этом его деэмульгирующая способность не ухудшалась. Наиболее подходящим растворителем для реагентов проксанол-186, проксанол-305, проксамин-385 являлся метанол, так как он был доступен, имел небольшую стоимость и низкую температуру застывания.

В 1975 г. сотрудники ВНИИСПТнефть Л.А. Пелевина, Г.Н. Позднышева, Р.И. Мансурова исследовали переход от способа обессоливания путем промывки нефти определенным количеством пресной воды к физико-химическому методу удаления солей из нефти с помощью высокомолекулярных полиэлектролитных добавок типа полиакриламида, позволяющих улучшить качество подготавливаемой нефти и сократить расходы дефицитных реагентов-деэмульгаторов.

Дальнейшему улучшению технико-экономических показателей подготовки нефти способствовало применение водорастворимых полимеров в технологических процессах обезвоживания и обессоливания нефти. Однако в связи со сложностью транспортирования и хранения гелеобразного полиакриламида, содержащего в своем составе в качестве балласта до 90-94% воды, предполагалась его замена на порошковые продукты.

В 1976 г. сотрудниками ВНИИСПТнефть Г.Н.Позднышевым, А.А. Емковым, Д.П. Ворончихиной проводилась работа по исследованию процесса растворения порошковых полимеров в воде, что способствовало выпуску порошкообразных водорастворимых полиакриламидов взамен гелеобразных.

На месторождениях Башкирии вопросами подготовки нефти начали заниматься с 1952 г., когда в НГДУ “Туймазынефть” была построена первая нефтестабилизационная установка с электродегидраторами промышленной частоты для обезвоживания. Для подготовки тяжелой арлано-чекмагушевской

угленосной нефти были построены термохимические, а также установки комплексной подготовки нефти (УКПН) с шаровыми электродегидраторами и отстойниками в Ашите и Шушнуре (НГДУ “Арланнефть”) и Мончарово (НГДУ “Чекмагушнефть”).

С 1963 г. по рекомендации БашНИПИнефти в целях предотвращения образования стойких эмульсий в промысловых трубопроводах и снижения вязкости перекачиваемой жидкости в НГДУ “Башнефть” начали осуществлять подачу деэмульгаторов в систему сбора нефти, в частности, дисолвана 4411. К 1977 г. в объединении “Башнефть” работало 30 установок по подготовке нефти, в том числе 15 УКПН, из которых 10 - с блоками стабилизации, а в 5 - работали по схеме обессоливания.

Активными исследованиями в области подготовки нефти Башкирии в эти годы занимались работники объединения “Башнефть” Галлямов М.Н., Юмашева С.М., Брызгин Е.П.

В 1970-ые годы продолжались исследования по выбору экономичных и эффективных реагентов на конкретных месторождениях.

В 1977 г. ГрозНИИ Р.К. Хабибуллиной и Н.П. Прищенко проводились исследования по применению деэмульгаторов (дисолван 4411, проксамин 385, ОЖК и др.) в количестве 10-20 г/т к нефти месторождения Самгори.

Высокое содержание парафиновых углеводородов (до 30%), смол (до 15%) и асфальтенов (до 3%) в нефти и высокая минерализация вод месторождений Мангышлака обусловили необходимость применения более эффективных методов подготовки нефти в отличие от применяемого ранее термохимического способа. Для этой цели были предложены дисолван-4411 на месторождении Жетыбай и серво-5348 на месторождении Узень. В результате применение дисолвана 4411 позволило снизить обводненность товарной нефти до 0,5-1% при удельном расходе - 68 г/т подготовленной нефти.

В результате исследования эффективности действия реагентов на месторождениях Узбекистана было установлено, что наиболее действующими

деэмульгаторами для подготовки нефти месторождений Средней Азии являлись Виско К-3-Е, сепарол 29, дисолван 4490. Эти реагенты обеспечивали низкое содержание остаточной воды и солей при наименьших удельных расходах.

В 1978 г. Порайко И.Н. и Арутюнов А.И. (Управление Приднепровскими нефтепроводами) выделили первое промышленное применение водорастворимых полимеров акриламида (ПАА, АМФ) для более полного обезвоживания нефти.

На основании лабораторных опытов по термостатированному деэмульгированию и обессоливанию белорусской нефти было установлено наличие обессоливающего и обезвоживающего действия смесей ПАА+дисолван 4411, ПАА+доуфакс в соотношении 1:4 с общим минимальным расходом 30 г/т.

Путем прибавления незначительных количеств ПАА (10-15 г/т) в предварительно нагретую и обработанную дисолваном эмульсию (30 г/т) удавалось снижать содержание воды до 0,06-0,36%. Последовательной дозировкой в горячую эмульсию вначале вводили дисолван, а затем водорастворимый полимер и получали полностью обезвоженную нефть нефтяных месторождений Украины, Башкирии, Мангышлака, Перми, Оренбуржья, а также Прикамского месторождения ТАССР. В качестве таких гидрофильных полимеров для обезвоживания нефти испытывались КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза), ПАН, ГИПАН, полиоксы и полиакриламиды (ПАА, АМФ).

В 1979 г. сотрудники ВНИИСПТнефть Плахута Г.Н., Емков А.А., Позднышев Г.Н. в ходе изучения влияния полимерных добавок к отечественным неионогенным деэмульгаторам выделили следующие полиэлектролиты, дающие положительные результаты: полиакриламид (ПАА), метас, гипан, седипур и нитролигнин.

Для дальнейшей интенсификации процессов глубокого обезвоживания и обессоливания нефти было предложено использовать: ТатНИПИнефтью - путевую деэмульсацию и встроенные секционные каплеобразователи между блоками нагрева и отстаивания; СибНИИ НП - устройства разрушения нефтяных эмульсий (УРВ), представляющие разновидность трубных каплеобразователей;

ВНИИСПТнефтью - композиции реагентов, состоящих их неионогенных ПАВ - деэмульгаторов и водорастворимых полиэлектролитных добавок (типа полиакриламида, метаса и т.п.).

Совместными усилиями СПКБ “Союзнефтеавтоматика”, КБ объединения “Саратовнефтегаз”, ВНИИКАнефтегаз, ТатНИИнефтемаш, ЦКБН, ВНИИСПТнефть, Гипровостокнефть, ТатНИПИнефть успешно разрабатывалось новое и совершенствовалось существующее блочное автоматизированное оборудование для сбора, подготовки нефти, газа и воды на промыслах.

Дальнейшее развитие подготовки нефти на промыслах было связано с разработкой высокоэффективных комплексно-действующих отечественных реагентов, способствующих интенсификации процессов глубокого обезвоживания и обессоливания нефти, создания методов и средств разрушения стойких нефтяных эмульсий.

2.3. Применение химических реагентов в период с 1980 по 2003 годы.

Одной из важнейших задач, стоящих перед нефтяной промышленностью в 1980-е годы являлся переход на реагенты-деэмульгаторы отечественного производства вместо дорогостоящих импортных. Затраты на деэмульгаторы составляли 20-37% себестоимости подготовки нефти.

В 1982-1983 гг. в НПО “Союзнефтепромхим” была разработана безметанольная товарная форма реагента СНПХ-44, представляющего собой 50%-ный раствор дипроксамина-157 в смеси с кубовыми остатками производства бутанола, оксосинтезом и ароматическим растворителем.

В 1989 г. сотрудники Гипровостокнефти Смирнов Ю.С. и Мелошенко Н.П. подчеркивали, что впервые в отрасли было сформировано направление и создана методика разработки высокоэффективных деэмульгаторов, обеспечивающая возможность получения деэмульгаторов применительно к различным

технологическим процессам подготовки нефти с разнообразными физико-химическими свойствами.

Гипровостокнефть совместно с НПО “Полимерсинтез” и МНПО НИОПиК разработал серию высокоэффективных деэмульгаторов на базе неионногенных ПАВ. Товарные деэмульгаторы были представлены блоксополимерами окисей алкиленов, их производными и композициями на их основе.

В 1980-ые годы были разработаны и испытаны отечественные деэмульгаторы дипроксамин 157-65 М, проксамин 385-50, проксанол 305-50 и реапон 4в ”(табл. 1), созданы мощности по их производству на Казанском ПО “Оргсинтез”, синтезированы новые марки отечественных деэмульгаторов - реапоны 1, 2, 3 и 101, СНПХ-42 и СНПХ-43, ДСН-20 и другие.

Таблица 1

Физико-химические свойства деэмульгаторов

Деэмульгатор	Содержание активного вещества, %	Динамическая вязкость, мПас при температуре, °С				Температура, °С	
		110	220	430	1220		
Реапон 1м	50	110	220	430	1220	-56	12
Реапон 2	50	40	80	200	500	55	7
Реапон 3	65	50	110	270	1150	-50	9
Реапон 4в	55	50	105	260	900	<-50	25
Реапон 101	50	32	58	74	260	-50	17
Проксамин НР-71	70	37	81	230		-50	
Проксанол 186-50	50	26	57	174	1580	<-50	18
Проксамин 385-50	50	36	80	200	1200	<-50	18

В 1991г. сотрудники ВНИИСПТнефти Емков А.А., Мансуров Р.И. отмечали, что промышленный ассортимент отечественных деэмульгаторов, потеснив импортные, не позволил полностью исключить закупки импортных деэмульгаторов без изменения качества подготовки нефти. Так, например, дипроксамин 157-65М нашел применение в 19 производственных объединениях,

однако эффективность его использования не всегда соответствовала уровню импортных реагентов.

В последующие 1990-е годы в НИИнефтепромхиме сотрудниками Н.А. Лебедевым, О.А. Варнавской, Т.В. Юдиной, В.Б. Тузовой, Л.В. Наумовой в результате исследований был создан ряд высокоэффективных реагентов, обладающих различными свойствами и отличающихся условиями применения.

Процессы химизации к 1995 г. разделяли на 2 периода: качественный и количественный рост 1980-1990 гг. и спад с 1991 г. За 1980-1990 гг. объем применения химпродуктов в технологических процессах подготовки нефти в СССР увеличился с 31,5 до 36,5 тыс.т, а к 1993 г. составил всего - 27,3 тыс.т.

В настоящее время по результатам промышленных испытаний, проведенных на различных месторождениях России, наиболее эффективными химическими реагентами для совершенствования процессов подготовки нефти признаны деэмульгаторы на основе неионогенных ПАВ (поверхностно-активные вещества). Деэмульгаторы этого типа получают присоединением окиси этилена или окиси пропилена к органическим веществам с подвижным атомом водорода. Исходным сырьем для такого синтеза служат органические кислоты, спирты, фенолы и другие, а также окись этилена и окись пропилена.

Глава III

Исторические аспекты производства химических реагентов для подготовки нефти.

Впервые предположение о роли поверхностно-активных веществ для подготовки и переработки нефти было высказано Л.Г. Гуревичем еще в 1912-1916 гг. и изложено в его фундаментальном труде “Научные основы переработки нефти”. В России способ химического деэмульгирования нефтей был запатентован в 1913 г. Л.Ф. Беркганом, в США – в 1914 г. Барникелем.

С тех пор синтезировано и предложено большое количество поверхностно-активных веществ в качестве деэмульгаторов нефтяных эмульсий.

Динамику производства химических реагентов можно рассмотреть на примере развития промышленного получения первых деэмульгаторов – НЧК и более совершенных реагентов типа блоксополимеров окисей этилена и пропилена, наиболее часто используемых в процессах подготовки нефти.

3.1. Производство анионоактивного деэмульгатора НЧК.

Анионоактивный деэмульгатор - нейтрализованный черный контакт (НЧК) широко применялся в Советском Союзе с 1930-х годов для деэмульгирования нефтей. Деэмульгатор НЧК постепенно вытеснялся более эффективными неионогенными деэмульгаторами, расход которых в десятки, а иногда и в сотни раз меньше при лучшем качестве деэмульгирования. В смесях с некоторыми веществами деэмульгирующая активность НЧК увеличивалась, что позволяло несколько снизить его расход.

Деэмульгатор НЧК является технической смесью продуктов сульфирования, смолистых веществ, сульфатов и др. Деэмульгирующими свойствами в НЧК обладают в основном соли водорастворимых сульфонафтенных кислот - анионоактивные вещества. Химический состав сульфонафтенных кислот, содержащихся в НЧК, разнообразен и зависит от состава и качества дистиллятов, взятых для сульфирования.

Деэмульгатор НЧК сначала получали как побочный продукт при производстве так называемого светлого контакта Петрова (сульфонафтенные кислоты, растворимые в масле), а также при очистке нефтяных дистиллятов серной кислотой, олеумом или серным ангидридом. Когда потребность нефтяной промышленности в деэмульгаторах возрасла, были сооружены специальные установки для производства НЧК сульфированием керосино-газойлевых фракций нефти и нейтрализацией получаемого кислого гудрона. Первая установка по производству НЧК была создана в 1943 г. на Уфимском НПЗ, а потом и на других заводах.

Группа рационализаторов УНПЗ и сотрудников ЦНИЛ: Р.М. Карпоносова, Д.А. Стром, И.И. Кантор, Я.И. Середа, М.Х. Мавлютова, О.А. Чернявская предложили получать новый деэмульгатор из недефицитного местного сырья (вакуумного газойля) путем сульфирования серной кислотой.

В 1960-1970 годы НЧК получали, главным образом, сульфированием вакуумного газойля, выкипающего до 360°C на 40-45%. Сульфирование проводили 98%-ной серной кислотой при температуре, не превышающей $50-60^{\circ}\text{C}$, в два приема, подавая по 20-25 вес.% кислоты на газойль в каждый прием. Расход серной кислоты составлял 500 кг на 1 т получаемого НЧК.

Некоторые установки работали на отработанной (от процесса алкилирования) 80-85%-ной серной кислоте, что удешевляло производство НЧК и способствовало экономии свежей серной кислоты. В качестве сырья для сульфирования некоторые заводы использовали также газойль каталитического крекинга (рис.1.).

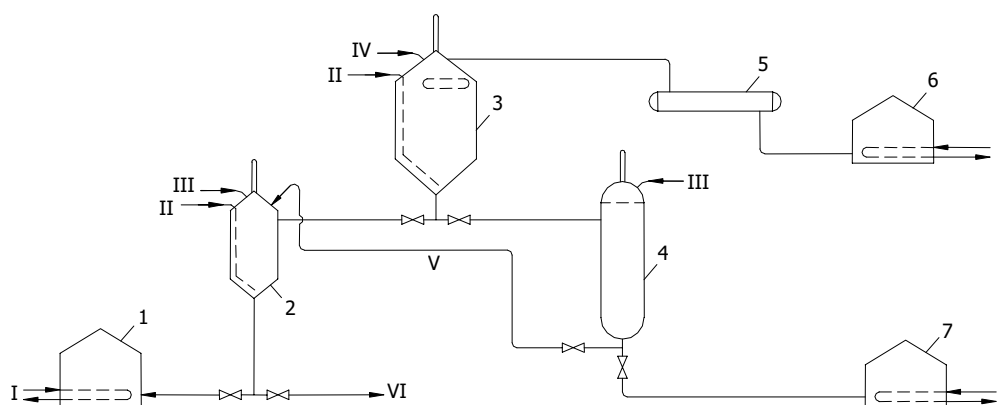


Рис.1 Технологическая схема производства НЧК

1- емкость для НЧК; 2 – щелочная мешалка; 3 – кислотная мешалка; 4 – промывная колонна; 5 – теплообменник; 6 – емкость для сырья (газойль); 7 – емкость для отработанного газойля.

Линии: I – водяной пар; II – щелочь; III – вода; IV – серная кислота; V – сульфированный газойль в щелочную мешалку; VI – вода в канализацию.

Товарный деэмульгатор НЧК по техническим условиям содержал не менее 15% сульфонафтяных кислот, не более 12% сульфатов, не более 5% минерального масла; был нейтральным или слабощелочным ($\text{pH} = 7 - 8,5$).

Качество промышленных партий НЧК зависило от многих факторов и изменялось в широких пределах. Как показал опыт работы, аммиачный НЧК, предложенный инженером Е.А. Мышкиным более эффективный, чем натриевый, и экономически более выгоден.

3.2. Производство деэмульгаторов типа блоксополимеров окисей этилена и пропилена.

В 1960-е года процесс получения деэмульгаторов типа блоксополимеров осуществляли периодически в три ступени (рис.2). На первой ступени получали промежуточное полипропиленгликолевое производное. В реакционный аппарат 1 загружали расчетное количество обезвоженного сырья и 0,1-0,5% катализатора. В качестве катализатора применяли едкие натр и калий или метилат натрия.

Массу нагревали до $80-90^{\circ}\text{C}$ и азотом вытесняли из аппарата воздух. Мерник 2 заполняли жидкой окисью пропилена. По достижении температуры реакционной массы 80°C в реакторе создавали вакуум и из мерника 2 сжатым азотом подавали в реактор 1 через барботер окись пропилена. Процесс вели при $90-120^{\circ}\text{C}$ и избыточном давлении 1,2-1,5 ат. При полимеризации происходило интенсивное поглощение окиси пропилена. После прекращения реакции температура снижалась до 100°C и необходимое давление поддерживалось сжатым азотом. Перед выпуском реакционной массы избыточную окись пропилена отдували азотом.

В результате реакции получали полипропиленгликоль. В зависимости от требуемой степени окиспропилирования на первой ступени готовили

полипропиленгликоль молекулярной массой 700-900. Полученный на первой ступени полиоксипропиленгликоль переводили на вторую ступень оксипропилирования.

Технология процесса и конструкция реактора второй ступени те же. На второй ступени получали продукт заданного молекулярного веса.

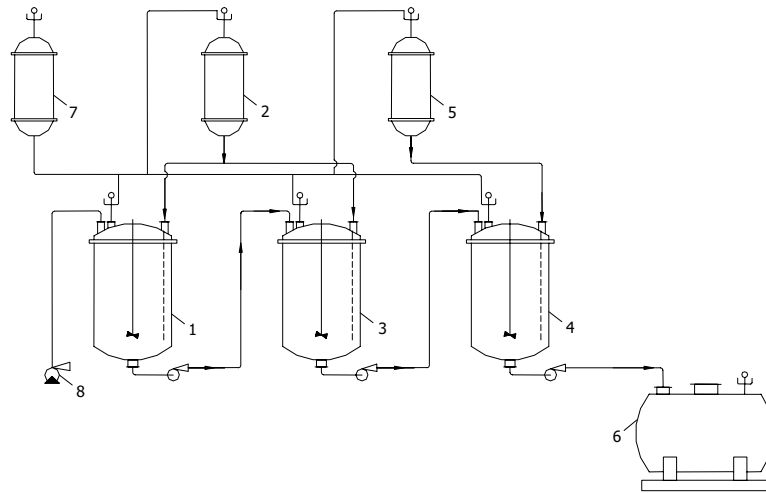


Рис.2 Схема производства блоксополимеров окисей этилена и пропилена.

- 1 - реактор первой ступени оксипропилирования; 2 – мерник окиси пропилена; 3 – реактор второй ступени оксипропилирования; 4 – реактор оксипропилирования; 5 – мерник окиси этилена; 6 – приемник готового продукта; 7 – емкость сжатого азота; 8- вакуумный насос.

Полипропиленгликоль со второй ступени оксипропилирования подавали в реакционный аппарат 4, где его оксиэтилировали. Окись этилена подавали из мерника 5, оборудованного, так же как мерник 2, приборами для пневматического взвешивания. Оксиэтилирование велось при температуре реакционной массы 130-140⁰ С и избыточном давлении в реакционном аппарате 1,5-2 ат. По окончании оксиэтилирования аппарат продували азотом. Массу, не прекращая перемешивания, охлаждали до 80-90⁰ С и сжатым азотом переводили в приемник 6 готового продукта.

ВЫВОДЫ

1. На основании проведенных исследований выявлены:

- предпосылки подготовки нефти, такие как недопущение образования стабильных эмульсий, существенное снижение транспортных расходов, предохранения магистральных трубопроводов от коррозионных разрушений;

- основные методы подготовки нефти со времени начала ее проведения, представляющие собой разновидности химического деэмульгирования с использованием химических реагентов.

2. На основании изученных материалов и анализа литературы выделены следующие исторические этапы использования химических реагентов: первый (1930-1960-е годы) характеризовался широким применением малоэффективного реагента-деэмульгатора НЧК с удовлетворительными результатами по обезвоживанию и обессоливанию нефти; второй (1960-1980-е годы) - появлением импортных химических реагентов, поступающих из зарубежных стран ФРГ, ГДР, Японии, Англии, Австрии, Америки, Италии, Франции; третий этап (1980-2003 годы) – отмечался переходом на химические реагенты отечественного производства вместо дорогостоящих импортных, способствующих развитию процессов подготовки нефти.

3. На основании анализа проведенных теоретических и экспериментальных исследований выявлены наиболее эффективные химические реагенты на основе неионогенных ПАВ, такие как Дисолван 4411, Сепарол WF-41, Servo 5348, Visco К-3-Е и отечественные Дипроксамин-157-65 М, Проксамин 385-50, Реапон 4в, Проксанол 305-50, способствующие улучшению качества подготовки нефти.

4. Выявлен ряд новых эффективных и экономичных реагентов-деэмульгаторов серии марки СНПХ, таких как СНПХ-4410, СНПХ-4480, СНПХ-501, СНПХ-4705, успешно используемых в различных регионах России и СНГ: Западной Сибири, Башкортостане, Татарстане, Урало-Поволжье, Украине, Белоруссии, Казахстане. Показана эффективность применения отечественных композиционных деэмульгаторов, позволяющих снизить температуру деэмульсации, уменьшить расход деэмульгатора и время разделения эмульсии.

5. Анализ процесса развития производства и применения химических реагентов показал, что совершенствование процессов подготовки нефти неразрывно связано с развитием химической и нефтехимической промышленности и созданием более эффективных химических реагентов для обезвоживания и обессоливания нефти. Представлены технологии производства наиболее применяемых реагентов: НЧК и блоксополимеров окисей этилена и пропилена для подготовки нефти.

Основное содержание работы изложено

в следующих публикациях:

1. С.Р.Зорина (С.Р.Ситдикова)/ Подготовка нефти к транспорту // Реактив-2000: Тез. докл. I Всероссийская научно-практическая конференция "Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела". – Уфа: Гос. изд-во научно-техн. лит-ры "Реактив". - 2000.- С.23.
2. С.Р.Зорина (С.Р.Ситдикова)/ Развитие основных методов деэмульсации нефти при подготовке к трубопроводному транспорту // Реактив-2001: Мат. II Международной научно-практической конференции "Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела". – Уфа: Гос. изд-во научно-техн. лит-ры "Реактив". - 2001.- С.60.
3. С.Р.Зорина (С.Р.Ситдикова), Б.Н.Мастобаев / Использование деэмульгаторов при подготовке нефти к транспорту // Реактив-2001: Мат. II Международной научно-практической конференции "Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела". – Уфа: Гос. изд-во научно-техн. лит-ры "Реактив". - 2001.- С.59.
4. Т.В.Дмитриева, Б.Н.Мастобаев, С.Р.Зорина (С.Р.Ситдикова)/ Химические реагенты для транспорта нефти // Реактив-2000: Тез. докл. XIII Междунар. науч.-техн. конф. "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии". – Тула: Изд-во Тул.гос. пед. ун-та им. Л.Н. Толстого, 2000. - С. 283.

5. С.Р.Зорина (С.Р.Ситдикова), Т.В. Дмитриева/ Развитие процессов подготовки нефти и использования в них химических реагентов // Материалы международной научно-технической конференции “Трубопроводный транспорт – сегодня и завтра”. – Научные труды. – Уфа. - 2002. – С.95.
6. С.Р.Зорина (С.Р.Ситдикова), Б.Н.Мастобаев, Э.М.Мовсумзаде, Т.В.Дмитриева/ Поверхностно-активные вещества при подготовке и транспорте нефти // Химическая технология. – 2002. - № 4. – С.14-19.
7. Э.М.Мовсумзаде, Б.Н.Мастобаев, С.Р.Зорина (С.Р.Ситдикова), Т.В. Дмитриева/ Некоторые химические препараты для подготовки нефти к переработке и транспорту // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. - № 12. – С.38-43.
8. Э.М.Мовсумзаде, Б.Н.Мастобаев, Т.В.Дмитриева, С.Р.Зорина (С.Р.Ситдикова) // Укroшение “строптивных” факторов // Нефть России. – 2000. - № 8. – С.61-63.