

Neftlərin nəqli zamanı xlor üzvi birləşmələrə nəzarətin aparılmasının zəruriliyi

V.X. Nurullayev, t.ü.f.d.¹,

H.R. Qurbanov, k.e.d.², A.V. Qasimzade²

¹Neft Kəmərləri İdarəsi,

²Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

Açar sözlər: xlor üzvi birləşmələr, oleofob, oleophil, hidrotəmizləmə, riforminq, qossipol.

DOI.10.37474/0365-8554/2021-11-49-54

e-mail: veliehet1973@mail.ru

Необходимость контроля хлорорганических соединений при транспортировке нефти

B.X. Нуруллаев, д.ф.т.н.¹, Г.Р. Гурбанов, д.х.н.², А.В. Гасымзаде²

¹Управление "Нефтепроводы",

²Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности

Ключевые слова: хлорорганические соединения, олеофобный, олеофильный, гидроочистка, риформинг, госсипол.

Подготовка к транспортировке нефти, содержащей органические и неорганические соединения хлора, является одной из важных задач. Несмотря на контроль хлорированных соединений в процессе транспортировки, предотвращение коррозии в оборудовании, вызванной хлоридами во фракциях с температурой кипения 204 °C в процессе переработки нефти остается актуальным.

Влияние коррозии, вызванной хлорорганическими соединениями в азербайджанских нефтях, было изучено лабораторными исследованиями. Были проведены испытания приготовленных реагентов ND-12 и Госсипол в различных пропорциях в нефти. Выявлено, что в соотношении 3:1 реагенты показали более эффективное действие на хлорированные соединения.

Control necessity of chlorine organic compounds during oil transportation

V.H. Nurullayev, PhD in Tech.Sc.¹, G.R. Gurbanov, Dr. in Ch.Sc.², A.V. Gasimzade²

¹"Oil Pipelines" Department,

²Azerbaijan State University of Oil and Industry

Keywords: organochlorine compounds, oleophob, oleophil, hydrotreating, reforming, gossypol.

Preparing oil for transportation of chlorine containing organic and inorganic compounds is one of the important tasks. Despite the control of chlorinated compounds during transportation, the occurrence of corrosion caused by chlorides in the equipment in fractions at a boiling point of 204 °C in oil processing remains relevant.

The effect of corrosion caused by organochlorine compounds in Azerbaijani oils was investigated by laboratory studies. The prepared ND-12 and Gossipol reagents were tested in different proportions in the oil, and the composition of the product in an optimal ratio of 3:1 showed a more effective action on chlorinated compounds.

Neft laydan çıxarılan zaman kimyəvi tərkibindən asılı olaraq özündə su, mexaniki qarışıqlar və suda həll olmuş halda bir sıra duzlar saxlayır. Belə ki, aromatik və doymamış karbohidrogenlər, naften və parafin karbohidrogenlərdən fərqli olaraq suda nisbətən yaxşı həll olur. Neftin tərkibində olan bərk parafin suda pis həll olur, qatran və asfaltenlər isə tərkibində olan mikroelementlərin

hesabına su ilə davamlı birləşmələr əmələ gətirir. Əmələ gəlmış birləşmələr neftin nəqlində anomal proseslərin yaranmasına səbəb olur [1].

Tədqiqatlar göstərmmişdir ki, mikroelementlərlə ən zəngin olan neft fraksiyası asfaltenlardır. Neftin bu hissəsinə 60 % kondensləşmiş aromatik qrupluşlu karbohidrogenlər, 10–15 % heteroatomlu və 25–30 % digər funksional qruplara malik olan

Cedval P

Öləşərçəklər	Neft üçün qoyulan normalar grupları			Tədqiqatın aparılma mətodduları
	1	2	3	
Suyun kütlə miqdarı, %, çoxu	0.5	0.5	1.0	GOCT 2477
Xlor duzları, mq/l, çoxu	100	300	900	GOCT 21534
Mexaniki qarışıqlar, % çoxu	0.05	0.05	0.05	GOCT 6370
204 °C-də qaynayan fraksiyalarda xloridlər, mln⁻¹ (ppm), çoxu	10	10	10	GOCT P 52247

birləşmələr daxildir. Digər tərəfdən, asfaltenlərdə rast gəlinən mikroelementlərə qatranlarda da rast gəlinir, lakin onların miqdarı təxminən 5-10 dəfə asfaltenlərə nisbətən azdır.

Neftlə birlikdə çıxarılan lay sularının tərkibində böyük miqdarda həll olmuş mineral duzlar və mikroelementlər olur. Kimyəvi tərkibinə görə bu sular xlorkalsiumlu və qəlavili sulara bölünür. Onların tərkibində maqnezium, kalsiumun xlor, yod, bromlu birləşmələrinə də rast gəlinir [2].

Neftin emal zamanı mikroelementlər texnoloji prosesin göstəricilərini aşağı salır, xüsusən katalizatorların təsirinin selektivliyini azaldaraq onların iş prinsipini pozur. Adətən mikroelementlər neft məhsulu olan mazutun tərkibində olur və bu da ətraf mühitin çırklənməsinə gotırıb çıxarır. Qeyd edək ki, mikroelementlər bütün neftlərin tərkibinə daxildir. Qaynana temperaturu yüksək olan fraksiyalarda daha çox olan bu mikroelementlər emal proseslərində avadanlıqlarda korroziyanın yaranmasına səbəb olur [3].

Tədqiqatın metodikası

Xam neft emal zavoduna daxil olmazdan evvel susuzlaşdırılma və duzsuzlaşdırılma proseslərindən keçir. Proses zamanı suyun miqdarı 0.1 %, xlorlu duzların miqdarı isə 40 mg/l-dən çox olma malıdır. Əks halda neftdə xlorlu duzların olması səbəbindən rektifikasiya və krekinq qurğularının aparatlarında güclü korroziya yarana bilər. Xüsusən kükürdülü neftlərin emali nəticəsində xlor üzvi birləşmələrdən (XÜB) ayrılan hidrogenxlorid korroziya prosesini xeyli dərəcədə artırır [4].

Neftdə mineral duzların məqdarının 3 mq/l-dən aşağı olması tələbi qoyulduğda neft daha mürəkkəb texnologiyalı duzsuzlaşdırılmaya uğrayır. Məhz belə yüksək dərəcədə duzlardan təmizlənmış neftlərdən xüsusi keyfiyyətli neft məhsulları almaq mümkün olur. Aparılan texnoloji proseslərdə neftin xarakteristikalarına nəzarət, Azərbaycanda AZS 115-2014, ixracə gedən neftlərdə GOST R 51858-2002 standartlarının tələblərinə uyğun, cədvəl 1-də verilmiş metodlara əsasən aparılır. Yuxarda qeyd olunan metodlarla yanası nef-

tin tərkibində qatran, asfaltenlərin təyini silkogel-lə ekstraksiya etmək metodu ilə həyata keçirilir.

Nəticələr və onların müzakirəsi

Neftin duzsuzlaşdırılmasına nəzərət əsasən neftdə xlor ionunun qatılığına görə aparılır. Neftin tərkibində 40–204 °C-də qaynayan fraksiyalarda parafin əsaslı xlor üzvi birləşmələri və 150–204 °C-də qaynayan fraksiyalarda aromatik əsaslı xlor birləşmələrinə rast gəlinir. Bunların neftin tərkibində miqdarı $2 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ % kütla arasında dəyişir. Bu fraksiyalarda olan xlor üzvi birləşmələri neftin nəqli zamanı öz təsirini az göstərsə də emal zamanı böyük iqtisadi və ekoloji fəlakətlərə səbəb olur. Bu cür neftlərin kimyəvi qrup tərkibi, eləcə də fiziki-kimyəvi xarakteristikasının təhlilinin nəticələri akkreditasiya olunmuş laboratoriyyada aparıldıqdan sonra onun nəqlinə icazə verilməlidir.

Neft emalı proseslərində əmələ gələn, korroziya aktivliyi olan birləşmələrin mənbəyi, neftin tərkibində olan qeyri karbohidrogen komponentləridir ki, onların da miqdarı 2-5 % kütlə təşkil edir. Korroziya aktivlikli komponentlər həllolma qabiliyyətlərinə görə oleofob və oleofil olur [5]. Neftlər nəqlə hazırlanın zaman stabbilləşdirilir, bu zaman propan-butan fraksiyasını kənarlaşdırmaqla, qiymətli karbohidrogenlərin itkisi azaldılır və distillə qurğularına daxil olan neft buxarının sabit təzyiqi təmin edilir [6].

Neftin stabilləşdirilməsi zamanı, tərkibindəki üzvi və qeyri-üzvi xlor birləşmələrinin hesabına avadanlıqlar hidrogen xlorid korroziyasına maruz qalır. Dünyanın bir sıra neft emalı zavodlarında hidrogen xlorid korroziyasının yüksək sürətlə katalitik riforminq qurğularına və ilkin hidrotəmizləmə bloklarına təsiri qeyd olunmuşdur. Burada korroziyanın sürəti yol verilə bilən 0,1–0,3 mm/il səviyyəsini dəfələrlə ötərək 2–4 mm/il təşkil etmişdir. Neftdə yüksək temperatur şəraitində, xlor üzvi birləşmələri dağılıb fraksiyalarda paylanaraq, korroziyaya səbəb olan dahan yüngül xlor üzvi qəlpələr əmələ götürir [7].

Neftin nəqli və saxlanması proseslərində yuxa-

Level 2

rında qeyd olunmuş XÜB-lər və oxşar maddələrdən istifadə yolverilməzdir. Belə ki, neftin hazırlanmasının ənənəvi texnologiyası onların xaric olunmasını təmin etmir, yalnız emal prosesində mövcudluğu əhəmiyyətli itkilərə səbəb olan bu maddələrin neftdə olması emal müəssisələri üçün potensial təhlükədir. Onlar yalnız texnoloji avadanlığın, nəql borularının və rezervuarların temizlənməsi prosesində aşkar olunur. Bu səbəbdən GOCT P 51858-2002-da XÜB-lərin miqdarının normalar həddində olması tələb edilir.

Neftdə XÜB-lərin miqdarının təyin olunmasının metodik təminatı daha çətin məsələ hesab olunur. Bu məsələnin həllinin özünməxsus xüsusiyyətləri var: neft karbohidrogenlərin mürekkeb qarışığıdır və XÜB-lərin miqdarı milyonda bir paylarla (ppm) hesablanır, neftdə xlorun müəyyəyen edilməsinə maneçilik göstərən kükürd üzvi birləşmələr mövcuddur. Məlumdur ki, xlor bütün neftlərdə var, onlar neft emalı avadanlıqlarında hidrogen xlorid və hidrogen sulfid korroziyasının yaranmasına əsas mənbədir (şəkil 1) [8].



Şəkil 1. Xam malın tərkibində xlor tərkibli qarışqların olması səbəbindən istilik dayışdırıcı qurğuda yaranan vəziyyət: boruların xarici görünüşü (a), süzgəc (b), borunun daxili görünüşü (c)

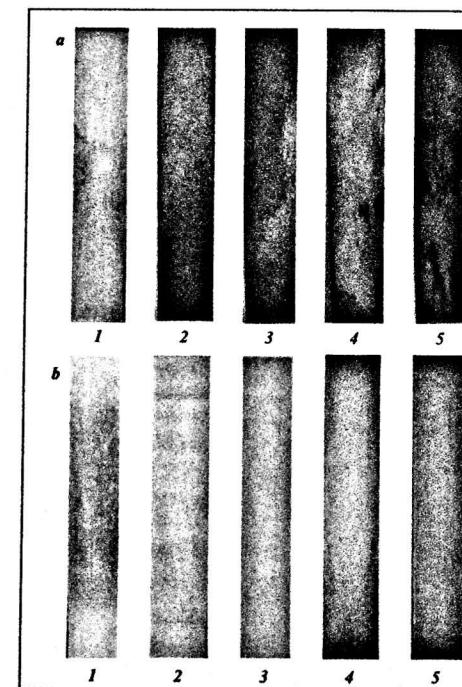
Neftlərə xlor birləşmələri əsasən lay sularından keçdiyindən, onları emulsiya halında müxtəlif kimyəvi reagentlərlə təmizləyirlər. Xarici ölkələrdə və Azərbaycanda bu problemin həllinə, istehsal olunmuş Dissolvan 4411 Almaniya, Tretolyat ABŞ, Petrololyat 22 Böyük Britaniya və sınaqdan keçmiş başqa kimyəvi reagentləri tətbiq etməklə nail olurlar [9, 10]. İonsuz deemulqatorlarla problem həll edilir. Lakin bu maddələr bahalı və çətin sintez olduğundan istehsalı məhduddur.

Problemin həllinə nail olmaq üçün SOCAR-ın "Neftqazelmitədqiqatlılığı" İnstitutunun əməkdaşları tərəfindən işlənmiş (yerli istehsal məhsulu olan) ND-12 reagentinin Qossipol qatranı ilə ayrı-ayrı nisbətdə tədqiqati aparılırlar, 3:1 nisbətində optimal tərkibli kimyəvi kompozisiya reagenti hazırlanmışdır.

Hazırlanmış kimyəvi kompozisiya reagenti Azərbaycanın müxtəlif neft yataqlarından çıxarı-

lan neftlərə əlavə edilərək onların fiziki-kimyəvi xassələri təhlil edilmişdir (şədəv 2).

Məlum olduğu kimi neft və neft məsullarının korroziyası müasir tələblərə görə qravimetrik (GOCT 9.506-87) və mis lövhənin sınığı (GOCT 6321, ASTM D1838) əsasında aparılır. Biz Azərbaycanın Balaxanı, Bulla, Neft Daşları, Suraxanı, Muradxanlı neftlərinə reagentin əlavə olunmasından əvvəl və sonra nəticələrini, 210 °C-də yağ hamamında qızdıraraq təhlil etdik. Bu zaman korroziyanın metala cüzi təsiri müşahidə olunur. Bu da ND-12 və Qossipol reagentlərindən hazırlanmış kompozisiyanın effektliyindən irəli gəlir (şəkil 2). Təklif etdiyimiz reagent kompozisiyası emulsiyalardan ayrılması, korroziya sürətinin aşağı düşməsi ilə yanaşı, 204 °C-yə qədər qaynaşan fraksiyalarda xloridlərin (XÜB) əmələ gətirdiyi korroziyanın qarşısını almaq iqtidarındadır. Burada hər bir neftin qrup tərkibinə uyğun reagentin miqdarının seçilməsi əsas şərtlərdir. XÜB-lərin əmələ gətirdiyi korroziyanı reagentlərlə minimuma endirmək yanaşı onların nəql zamanı miqdarının müasir үsullarla laboratoriya şəraitində monitorinqi aparılmalıdır.



Şəkil 2. ND-12 və Qossipol reagentlərinin 3:1 nisbətində əlavə olunmasından 210 °C-də əvvəl (a) və sonra (b) Balaxanı (1), Bulla (2), Neft Daşları (3), Suraxanı (4), Muradxanlı (5)

Tədqiqatların nəticələri göstərmişdir ki, neft və neft məhsullarında XÜB-lərin təyini üçün aparılan üsullardan ən optimallı GOCT P 52247 standartları əsasında alınan nəticələrdir və neft məhsullarının saxlanması, nəqli və emalı zamanı yarana bilən korroziya problemlərin həllində böyük rol oynayır.

Nəticə

1. Azərbaycanın müxtəlif neft yataqlarından hasil olunan neftlərin fiziki-kimyəvi xassələrinin analizi zamanı müəyyən edilmişdir ki, onların tərkibində xlor üzvi birləşmələrin miqdarının aşağı dərcədə olmasına baxmayaraq, emal zamanı ava-

danlıqların sürətli korroziyaya uğraması müşahidə olunur.

2. İlk dəfə olaraq yerli məhsul kimi ND-12 və Qossipol reagentlərinin 3:1 nisbətində kompozisiya hazırlanmış və laboratoriya şəraitində kompozisiyanın xlor üzvi birləşmələr mühitində yaranan korroziyaya qarşı mühafizə effektivliyi tədqiq edilmişdir.

3. Balaxanı, Bulla, Neft Daşları, Suraxanı və Muradxanlı neftlərinin 210 °C temperaturunda ND-12:Qossipol-3:1 nisbətli kompozisiyanın 800 mq/l miqdarının əlavə edilməsi ilə XÜB-lərin yaradıldığı korroziyanın sürətinin minimuma enməsi müşahidə edilmişdir.

Ədəbiyyat slyahısı

- Matiev K.I., Aqa-zade A.D., Kəlibaeva C.C. Udalenie asfaltostomoloparafinovых отложений различных месторождений // SOCAR Proceedings, 2016, № 4, с. 64-68.
- Beskodid P.P., Duryagina E.G. Загрязнение морской среды нефтью и нефтепродуктами // Эксплуатация морского транспорта, 2010, № 4, с. 51-55.
- Aleksiev O.B., Xutorianский Ф.М. Распределение соединений хлора в технологических потоках при получении кокса // Химия и технология топлив и масел, 2000, № 1, с. 19-20.
- Lavchenko D.N. Необходимость удаления из нефти коррозионно-агрессивных солей // Химия и технология топлив и масел, 1981, № 6, с. 43-44.
- Zakharochkin L.D., Völffson C.I., Kluchkova L.G. Химико-технологические методы борьбы с низкотемпературной коррозией АВТ // Химия и технология топлив и масел, 1959, № 3, с. 46-52.
- Nurullaev B.X. Определение физико-химических свойств смешиваемых нефтей, перекачиваемых по трубопроводам // Oil and Gas Journal, RUSSIA, 2015, № 6, с. 84-90.
- Ismailov G.G., Kulyev M.M., Nurullaev B.X. Об учете определения структурной устойчивости течений аномальных систем в нефтесборной сети // Трубопроводный транспорт: теория и практика, 2010, № 4, с. 31-33.
- Nurullaev B.X., Gakhramanov F.S., Aliyev C.T. О возможности регулирования технологического режима перекачки смеси мазут-нефт // Вестник Азербайджанской инженерной академии, 2014, № 2, с. 83-88.
- Usubaliyev B.T., Ramazanova E.Z., Nurullaev B.X., Gakhramanov F.S., Aliyeva F.B. Использованиеnanoструктурных координационных соединений для снижения вязкостей тяжелых товарных нефтей при транспортировке // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов, 2015, № 7, с. 117-126.
- Baxtizin R.H., Karimov R.M., Mastobaev B.H. Влияние высокомолекулярных компонентов на реологические свойства в зависимости от структурно-группового и фракционного состава нефти // SOCAR Proceedings, 2016, № 1, с. 42-50.

References

1. Matiyev K.I., Aga-zade A.D., Keldibayeva S.S. Udalenie asphal'tosmoloparafinovykh otlozheniy razlichnykh mestorozhdeniy // SOCAR Proceedings, 2016, No 4, s. 64-68.
2. Beskid P.P., Duryagina E.G. Zagryaznenie morkoy sredy neft'yu i nefteproduktami // Exluatatsiya morskogo transporta, 2010, No 4, s. 51-55.
3. Alekseyev O.V., Khutoryanskiy F.M. Raspredelenie soedineniy khlora v tekhnologicheskikh potokakh pri poluchenii koksa // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel, 2000, No 1, s. 19-20.
4. Pevchenko D.N. Neobkhodimost' udaleniya iz nefti korrozionno-agressivnykh soley // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel, 1981, No 6, s. 43-44.
5. Zakharchkin L.D., Vol'fson S.I., Klochkova L.G. Khimiko-tehnologicheskie metody bor'by s nizkotemperurnoy korroziyey AVT // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel, 1959, No 3, s. 46-52.
6. Nurullayev V.Kh. Opredelenie fiziko-khimicheskikh svoistv smeshivayemykh neftey, perekachivayemykh po truboprovodam // Oil and Gas Journal, Russia, 2015, No 6, s. 84-90.
7. Ismailov G.G., Kuliyev M.M., Nurullayev V.Kh. Ob uchycote opredeleniya strukturnoy ustochivosti techeniy anomal'nykh sistem v neftesbornoy seti // Truboprovodniy transport: teoriya i praktika, 2010, No 4, s. 31-33.
8. Nurullayev V.Kh., Gakhramanov F.S., Aliyev S.T. O vozmozhnosti regulirovaniya tekhnologicheskogo rezhima perekachki smesi mazut-neft' // Vestnik Azerbaidzhanskoy inzhenernoy akademii, 2014, No 2, s. 83-88.
9. Usubaliyev B.T., Ramazanova E.E., Nurullayev V.Kh., Gakhramanov F.S., Aliyeva F.B. Ispol'zovanie nanostrukturnykh koordinatsionnykh soyedineniy dlya snizheniya vyazkostey tyazhyolykh tovarnykh neftey pri transportirovke // Problemy sbora, podgotovki i transporta nefti i nefteproduktov, 2015, No 7, s. 117-126.
10. Bakhtizin R.N., Karimov R.M., Mastobayev B.N. Vliyanie vysokomolekularnykh komponentov na reologicheskie svoistva v zavisimosti ot strukturno-gruppovogo i fraktsionnogo sostava nefti // SOCAR Proceedings, 2016, No 1, s. 42-50.