

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА В НЕФТИ. ОБЗОР АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Новиков Е.А., канд. хим. наук
РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, novikov.ea@gubkin.ru

Присутствие хлора в нефти принято связывать с проблемами ее транспортировки и переработки. Современные аналитические методы позволяют надежно определять хлор в нефти в различных формах. Цель данной статьи – обзор существующих методов определения нежелательных соединений хлора в нефти.

Хлорсодержащие соединения в нефти по их влиянию на оборудование можно подразделить на 3 категории.

1. Хлористые соли. Неорганические хлориды щелочных и щелочноземельных металлов всегда присутствуют в пластовых флюидах, сопровождающих нефть, и извлекаются вместе с ней при добыче. При подготовке к транспортировке и переработке их содержание снижают до приемлемого уровня. Присутствие неорганических хлоридов в совокупности с влагой в трубе – негативный фактор, вызывающий медленную коррозию стенок труб. Из-за этого трубы требуют регулярной диагностики, ремонта и замены. При переработке нефти хлористые соли вредны как сами по себе (склонны к образованию твердых отложений), так и в производной форме: при их гидролизе в присутствии водорода и воды образуется хлористый водород (соляная кислота). Для борьбы с этой проблемой нефть перед переработкой тщательно обессоливают, а при перегонке добавляют нейтрализаторы хлористого водорода – щелочи и амины.

Понятно, что содержание неорганических хлоридов нужно контролировать. Это делают в соответствии со стандартным методом [1], в котором соли предварительно извлекают из нефти в водную фазу экстракцией, а затем титруют экстракт связывающей хлориды солью серебра. По количеству серебра, затраченного на титрование, находят содержание хлоридов.

Есть еще электрометрический метод [2], который дает информацию о суммарном содержании всех солей в нефти. Как правило, это значение выше, чем полученное по методу [1], т.к. кроме хлоридов учитывает содержание всех неорганических солей, включая сульфаты.

2. Органические соединения хлора. В русскоязычной литературе их часто называют «органические хлориды» по аналогии с английским

термином “organic chlorides”, что терминологически не вполне оправдано, поскольку русским термином «хлорид» принято обозначать неорганический хлорид-ион. Мы будем пользоваться термином «хлороорганические соединения» (ХОС). Их, в свою очередь, можно подразделить еще на две группы.

2А. Нативные (природные) ХОС. Встречаются во всех, за некоторым исключением, нефтях [3].

Сосредоточены главным образом в асфальто-смолистой части нефти. Их содержание зависит от природы нефти и изменяется в широких пределах: от практически «отсутствия» в веселовской нефти до 97 мг/дм³ в ромашкинской нефти [4], причем для некоторых нефтей содержание ХОС более чем на порядок выше содержания неорганических хлористых солей, остающихся в нефти после обессоливания. Нативные ХОС сами по себе коррозионной активностью не обладают, но при перегонке нефтей до 380°C частично разлагаются с выделением хлористого водорода и частично крекингуются, превращаясь в ХОС с меньшей молекулярной массой, которые распределяются во фракциях нефти [3]. Установлено [4], что расход нейтрализаторов (щелочей и аминов) на установках первичной перегонки нефти значительно, в 5-20 раз, превышает требуемый для нейтрализации хлористого водорода, выделяющегося при гидролизе остаточных хлористых солей.

Официального стандартизованного метода количественного определения хлора, входящего в состав нативных нефтяных ХОС, нет. Определить его можно исследовательскими методами, например, по методике СвНИИ НП [5] сжиганием в калориметрической бомбе в кислороде под давлением с последующим титриметрическим определением образовавшихся хлоридов.

2Б. Хлорсодержащие химические реагенты. Это такие легколетучие ХОС как хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, трихлорэ-

тан, тетрахлоэтан и им подобные, которые при разгонке нефти могут попадать в легкую бензиновую фракцию. В природной нефти их нет, они – чисто рукотворные добавки, используемые для повышения нефтеотдачи пластов и для удаления парафиновых отложений. В чистом виде эти соединения весьма устойчивы, имеют низкую реакционную способность и для транспортировки по трубам совершенно не опасны. Проблемы возникают при переработке. Уже в процессе перегонки под действием высокой температуры в присутствии остаточной воды в результате гидролиза образуется хлористый водород. Далее отогнанную фракцию (как бензиновую, так керосиновую и дизельную) подвергают гидроочистке от серосодержащих соединений обработкой водородом на катализаторе при высоком давлении. В этих условиях большая часть органически связанного хлора превращается в хлористый водород. При значительных содержаниях летучих ХОС установка гидроочистки может быть разрушена им за считанные дни. То же самое относится и к процессу риформинга, где также используют реакции с водородом под давлением.

Следующая проблема – образование солей при реакции выделившегося в большом количестве хлористого водорода с нейтрализаторами. Образующиеся твердые отложения солей закупоривают трубопроводную арматуру.

Впервые проблема вредного воздействия ХОС проявилась в Российской Федерации весной 2001-го года, когда летучие ХОС начали использовать для повышения нефтеотдачи пластов. Так, в патенте RU №2125647 от 1999 года описано использование состава для добычи нефти, содержащего 15-25% хлороформа или четыреххлористого углерода в качестве растворителя. Исследования нефти Ангарского НПЗ в конце 2001 г. - начале 2002 г. выявили наличие в ней значительных количеств ХОС: четыреххлористого углерода, трихлорэтилена и 1,1,1,2-тетрахлорэтана [3], которые при первичной переработке переходили в бензиновую фракцию, а затем в процессе гидроочистки подвергались гидрированию с образованием HCl. Источником этих легких ХОС являлись закачиваемые в скважину реагенты АПК и АМК [3]. Имеются сведения об использовании при добыче нефти и других синтетических ХОС.

В 2001 году приказом Минэнерго России от 18.10.2001 №294 было запрещено применение хлорорганических реагентов в процессе добычи нефти. Однако, в 2012 году приказом Минэнерго России от 05.05.2012 №228 этот запрет был снят. Весной 2019 года произошел новый инцидент вброса ХОС в трубопроводную систему с соответствующими катастрофическими последствиями.

Методы количественного определения ХОС в нефти

Рассмотрим аналитические методы, применяемые для количественного определения легколетучих ХОС в нефти. Будем рассматривать только

методы, имеющие статус официальных стандартов – действующие ГОСТы и легальные переводы иностранных методов.

На сегодня в мире существует только три метода количественного определения ХОС в нефти, имеющие статус официальных стандартов: международный стандарт ASTM D 4929-17 [6], стандарт Российской Федерации ГОСТ Р 52247-2004 [7] и межгосударственный стандарт ГОСТ 33342-2015 [8].

Исторически первым в мире был принятый в 1989 году метод ASTM D4929-89, который дожил в практически неизменном виде до ASTM D4929-2004. В нем описывались две процедуры определения ХОС в предварительно отогнанной из пробы нефти легкой фракции (нафты): Метод А (Method A), включающий обработку нафты бифенилом натрия с последующим титрованием образовавшихся хлоридов, и Метод В (Method B), включающий окислительное сжигание пробы нафты в потоке кислорода с последующим кулонометрическим титрованием.

В начале века на основе ASTM D4929-99 в России был разработан ГОСТ Р 52247-2004, представлявший собой аутентичный перевод этого стандарта. Методы А и В перешли в этот ГОСТ из ASTM D4929-99 без изменений.

Впоследствии как в ASTM D4929, так и в ГОСТ Р 52247 были введены методы определения ХОС, основанные на использовании рентгенофлуоресцентной спектроскопии. На этой стадии произошло «раздваивание» метода ASTM D4929. В новую версию ГОСТ Р 52247-2004, являющегося модифицированным по отношению к ASTM D4929-99, вошла отечественная разработка, выполненная на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ с использованием волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных (ВДРФ) спектрометров (Метод В).

В 2015 году на основе ГОСТ Р 52247-2004 и более свежего ASTM D4929-07 (2004) был разработан межгосударственный стандарт ГОСТ 33342-2015. В него вошли без изменения методы А и Б из ASTM D4929-2007 и рентгенофлуоресцентный Метод В из ГОСТ Р 52247-2004, причем наряду с волнодисперсионными (ВДРФ) спектрометрами отечественной разработки допускалось использовать монохроматические (МВДРФ, в английской аббревиатуре MWDXRF) спектрометры типа Clora, разработанные компанией XOS (США).

В новый ASTM D4929-2017 вошли зарубежные разработки на основе рентгеновских спектрометров сразу трех типов:

а) энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный (ЭДРФ, в английской аббревиатуре EDXRF);

б) монохроматический энергодисперсионный (МЭДРФ, MEDXRF);

в) монохроматический волнодисперсионный (МВДРФ, MWDXRF).

Рассмотрим подробно сущность каждого из методов.