

引用格式: 胡渤, 武本成, 朱建华, 等. 原油中有机氯化物分布转化情况及危害性研究进展[J]. 世界石油工业, 2024, 31(3): 90-99.
HU B, WU B C, ZHU J H, et al. Research progress on the distribution, transformation and hazards of organochloride compounds in crude oil[J]. World Petroleum Industry, 2024, 31(3): 90-99.

原油中有机氯化物分布转化情况及危害性研究进展

胡渤¹, 武本成¹, 朱建华¹, 丁康乐²

(1. 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 北京 102249;
2. 长江大学化学与环境工程学院, 湖北 荆州 434023)

摘要: 原油中天然存在的有机氯化物含量通常较低。随着油田进入开采中后期, 原油重质化、劣质化加剧, 为提高原油采收率使用了一些含氯化学助剂, 导致原油中有机氯化物含量增加。了解有机氯化物在原油中的组成、分布、石油加工中的转移/转化以及危害机理至关重要。不同原油中的有机氯化物在馏分油中有着不同的分布规律, 且轻馏分中的有机氯化物类型多为氯代烷烃、氯代烯烃、氯代苯及氯代苯胺等, 随着原油重质化程度的增加, 有机氯化物也逐渐富集于重质馏分油中, 其形态也由此变得复杂。有机氯化物无法在原油脱盐脱水工段有效去除, 会随着原油进入后续加工工段并产生不良影响。综述了有机氯化物在原油常减压蒸馏、催化裂化和催化加氢等加工过程中的转移和转化情况, 其中发生的裂解、水解和加氢等反应会生成腐蚀性产物氯化氢, 其在原油加工过程中会对设备造成腐蚀, 也会导致管路堵塞及催化剂中毒等严重危害。本文对3个方面的危害进行了机理分析, 并阐述了其研究现状。结果表明: 有机氯化物会形成酸性腐蚀环境腐蚀设备、形成铵盐结晶堵塞管路、破坏催化剂金属活性位使催化剂失活, 对炼油过程造成一定程度影响。

关键词: 有机氯化物; 原油加工; 转化情况; 氯腐蚀; 危害性

中图分类号: TE624

文献标识码: A

文章编号: 1006-0030(2024)03-0090-010 DOI: 10.20114/j.issn.1006-0030.20231024002

Research progress on the distribution, transformation and hazards of organochloride compounds in crude oil

HU Bo¹, WU Bencheng¹, ZHU Jianhua¹, DING Kangle²

(1. College of Chemical Engineering and Environmental, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
2. College of Chemistry & Environmental Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 434023, China)

Abstract: The low content of naturally occurring OCCs and the relatively high content of artificially introduced OCCs, With the oil field entering the middle and late stage of exploitation, the heavy and inferior quality of crude oil is intensified, so some chlorination additives have to be used to improve oil recovery, which is the main reasons for the increase of OCCs in crude oil. It is vital important to understand the composition and distribution of OCCs in crude oil, the transfer/transformation in petroleum processing, and the harm mechanism. OCCs in different crude oil have different distribution rules in distillate oil, and the types of OCCs in light distillate are mostly chloro-alkanes, chloro-alkenes, chloro-benzene and chloro-aniline, etc. With the increase of crude oil heavy degree, OCCs are gradually enriched in heavy distillate oil, and their forms become complicated. Since OCCs cannot be effectively removed in the desalting and dehydrating stage of crude oil, they will enter the subsequent processing stage along with crude oil and produce adverse effects. This paper reviews the transfer and transformation of OCCs in the processing of crude oil such as atmospheric and vacuum distillation, catalytic cracking and catalytic hydrogenation. The reaction such as cracking, hydrolysis and hydrogenation will produce corrosive product HCl, which can cause corrosion to equipment, and can also lead to pipeline blockage and catalyst poisoning and other serious harms during crude oil processing. In this paper, the mechanism of these three aspects of harm is analyzed, and the current situation is described. The results show that OCCs can form acid corrosion environment to corrode equipment, form ammonium salt crystals to block pipelines, destroy the metal active sites of catalysts to inactivate catalysts, and affect the refining process to a certain extent.

Keywords: organic chlorides; crude oil processing; conversion situation; chlorine corrosion; hazard

收稿日期: 2023-10-24

修回日期: 2024-01-12

基金项目: 国家自然科学基金“有机氯化物在原油蒸馏过程中的转移及转化规律研究”(21206194); 国家重点研发计划课题“城镇垃圾废塑料高值化利用研究与工程示范”(2019YFC1906305)

第一作者: 胡渤(2000—), 男, 硕士研究生, 从事劣质原油中氯化物的鉴定及脱除研究。E-mail: cuphubo@163.com

通信作者: 武本成(1978—), 男, 副教授, 从事劣质原油中氯化物、金属、石油酸等微量杂质的鉴定及脱除等研究。
E-mail: wu_bc@126.com

0 引言

长期以来,原油及其馏分油中的硫和氮化物被广泛关注,但氯化物尤其是有机氯化物(OCCs)的相关研究较少。近年来,由于氯的存在而引发的各种安全性问题不断出现,已逐渐受到重视。原油中的氯化物可以分成无机氯化物和有机氯化物2种,在原油常减压蒸馏前,通过脱盐和脱水工序可以除去大部分的无机氯化物,无法除去的有机氯化物及残余的无机氯化物会被原油裹挟进入常减压蒸馏和后续加工单元,并转化生成有害组分HCl甚至是 NH_4Cl ,从而导致管道堵塞、设备腐蚀以及催化剂中毒,缩短工艺设备的使用寿命、降低生产效率、加剧能源消耗,导致装置停工检修甚至停产。随着原油开采和运输难度增加,重质化、劣质化程度日渐严重,在采油和运输过程中常添加一些化学助剂以改善上述问题,而化学助剂的使用导致原油中的氯含量大幅度增加,经实验验证,化学助剂中的氯化物主要为有机氯化物。针对原油中有机氯化物的研究,可通过分析其结构特征及在不同操作条件下的转化行为来深入了解其影响因素和化学性质。此外,可借助先进的分析仪器,如配有电子捕获器的气相色谱、气相色谱—质谱联用仪器等,对有机氯化物进行定性和定量分析,从而为脱氯工艺的设计和优化提供有力支持。另外,随着炼油工业对产品质量和环保要求的不断提高,发展高效的脱氯技术成为石油加工行业的重要课题。

为抑制有机氯化物转化为有害物质而引起危害以及满足清洁能源要求,本文分析了原油中有机氯化物的化学组成,在馏分油中的分布规律,在常减压蒸馏、催化裂化、催化加氢等石油加工过程中的转移、转化规律及其危害机理,针对性地开发高效脱氯技术和制定有效的防范措施。

1 有机氯化物的来源及化学组成

1.1 有机氯化物的来源

原油中有机氯化物的来源有2类:天然存在和人为引入。天然存在的有机氯化物多以大分子复杂配合物形式存在,其在原油中的含量较低^[1-2]。原油在开采时常使用多种化学助剂,例如降凝剂、降黏剂、清蜡剂等,随着众多油田陆续进入开采中后期,为提高原油采收率使用了一些含氯化学助剂,具体可分为乳液类、油溶类和水溶类助剂,其中含有的氯化物会通过物理溶解或化学转化途径进入原油中,致使采出原油中的有机氯含量显著增加。与水溶类含氯化学助剂可在脱盐脱水工段被脱除不同,油溶类和乳液类含氯化学助剂难以在此工段脱除,因此可推断,油溶类和乳液类含氯化学助剂是导致原油中有机氯化物含量升高的主要原因^[3-4]。此外,在炼油过程中也会使用破乳剂、脱盐剂、缓蚀剂、杀菌剂等可能含氯的化学助剂,存在引入有机氯的可能性,需要加以监控。

1.2 有机氯化物的化学组成

国内外常用的油田化学助剂中主要包括烷烃类、烯烃类、芳烃类、醇类、酸酯类5种有机氯化物(见表1),其中1,2-二氯乙烷、环氧氯丙烷、1-氯-2-丙醇和2-氯丙酸及其酯类为合成表面活性剂、油田化学助剂等重要产品的合成原料^[5-9]。

蔡新恒等^[10]使用全二维气相色谱—飞行时间质谱(GC×GC TOFMS)鉴定不同高氯原油常压馏分中的有机氯化物形态,确定了氯代烷烃、氯代烯烃、氯代苯酚、烷基氯苯、烷基氯苯胺的存在。樊秀菊等^[11]采用GC-ECD从辽河石脑油中鉴定出氯仿、四氯化碳、四氯乙烷和1,2-二氯苯。杨霄等^[12]针对胜利原油样品采取先溶剂萃取后利用GC-MS仪检测的方法,鉴定出5-氯-2-甲基苯胺和2,4-二氯-6-甲基苯胺等

表1 油田化学助剂中常见有机氯化物形态
Tab.1 Common OCCs forms in oilfield chemical auxiliaries

类别	烷烃类	烯烃类	芳烃类	醇类	酸酯类
名称	1,2-二氯乙烷				
	2-氯-2-溴-丙烷		苄基氯		氯乙酸
	2-氯-2-甲氧基乙烷	3-氯-1-丙烯	2-氯-3-甲基苯	2-氯-2-丙醇	二氯乙酸乙酯
	2-氯-十一烷	四氯乙烯	二氯苯及异构体	2,3-二氯-1-丙醇	氯乙酸乙酯
	2-氯-十二烷		氯苯	1,3-二氯-2-丙醇	氯乙酸异丙酯
	三氯甲烷		三氯甲苯		2-氯丙酸乙酯
	四氯乙烷				

氯代苯胺类物质。刘慧琴等^[13]采用GC-ECD从车用汽油中识别出二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷等。史军歌等^[14]同样采用GC-ECD法对多种国内外原油进行了有机氯的形态分析,发现石脑油中有机氯含量较高,主要存在二氯甲烷、氯仿和四氯化碳等,可能来自采油过程中使用的降黏剂、清蜡剂等化学助剂。元慧英等^[15]借助GC-ECD和GC-MS分别鉴定原油轻馏分和重馏分中的有机氯化物,发现胜利原油和中捷原油轻馏分中均含四氯化碳、三氯乙烯和四氯乙烯,而长庆常压渣油含有DL-对氯苯丙氨醇、甲基氯苯基四氢恶嗪等复杂有机氯化物。

不同原油中有机氯含量及存在形式各不相同,原油轻馏分中的有机氯化物主要为氯代烷烃、氯代烯烃、氯代苯和氯代苯胺等物质,而重馏分中主要为高沸点复杂含氯化合物,但受研究手段限制对其化学组成及形态结构的认知较为薄弱。

2 有机氯化物各馏分油中的分布特点

早期学者认为原油中的有机氯化物绝大多数存在于轻馏分中,随着一些油田进入开采中后期,分析检测水平的提高,以及研究的深入,这一情况发生了改变,近年来有报道称有机氯在重馏分中的含量不断增加,在轻馏分中的含量逐步降低^[15-17]。

Wu等^[18]研究了燕山石化加工原油中的氯化物分布规律,发现该原油中的有机氯主要富集于石脑油和渣油中,呈两头高中间低的哑铃型分布,轻馏分中的有机氯化物主要为四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯和六氯乙烷等。冯萍等^[19]发现胜利石油化工总厂加工原油中的有机氯大部分存在于石脑油中,主要为二氯丙烷、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷和环氧氯丙烷。Ma等^[20]发现胜利高氯原油的石脑油、煤油、柴油馏分中的有机氯占原油总有机氯含量的90.48%,且煤油和轻柴油馏分含量最高,有机氯呈两头低中间高的纺锤型分布。王振宇等^[21]发现塔河油田外输重质原油中有机氯含量随着沸点的升高而增高且主要存在于渣油中,其来源可能为采油时向地层注入的盐酸。刘琳等^[22]对某公司加工的5种原油中的有机氯分布规律进行了研究,发现除2号原油样品中的有机氯呈两头高中间低的分布规律外,其余样品中的有机氯均呈两头低中间高的分布规律,不同日期加工原油

的轻馏分中有机氯形态及含量变化并不显著,由此说明该石化公司加工原油的来源相对固定,但在采油过程中添加的含氯助剂的种类或加量可能有所差异。

总体来讲,不同原油中的有机氯化物在其馏分油中的分布规律不尽相同,极有可能与采油过程中添加的助剂种类及添加量有关。由于人为添加的含氯助剂中氯化物组成相对单一,因此原油中的有机氯化物往往富集于某个或某几个相近馏分油中,这些有机氯化物在原油常减压蒸馏及后续加工过程中会发生转移或转化。

3 有机氯化物在炼油过程中的转化情况

3.1 常压蒸馏过程中的转化情况

在常温条件下,原油中存在的有机氯化物相对稳定且不易转化。在电脱盐工艺的较低温度(一般为120~140℃)下,有机氯化物较难发生分解或水解^[23]。当原油经过常压炉加热,温度通常升高到360℃以上,这时部分有机氯化物可能发生分解或水解,生成腐蚀性组分氯化氢(HCl),腐蚀常减压蒸馏装置塔顶冷凝系统,具体表现是亚铁离子含量增加。

辽河石脑油中4种主要有机氯化物在常减压蒸馏过程中可自发水解已从热力学分析上得到验证,但是不同氯化物的水解难易程度存在差异,其中氯代烷烃比氯代芳烃更易发生水解,并且在高温和低压条件下水解反应会加速进行,而水解产物HCl会与冷凝水结合形成盐酸,可腐蚀蒸馏塔塔顶冷凝系统^[24]。邱金荣等^[25]对洛阳石化总厂常压塔中的氯离子进行平衡计算,结果表明出塔物料的氯离子量远高于进塔物料,高温和碱性条件会加速原油中的有机氯水解从而导致常压塔氯离子失衡。侯艳宏等^[26]验证了使用含氯化学助剂会在一定程度上影响原油蒸馏过程。该研究对原油开采和运输中使用的化学助剂进行了调查,并通过热分解实验模拟了3种缓蚀剂在石油加工过程中的化学变化。实验结果显示缓蚀剂中氯离子浓度随温度升高逐渐增加,表明其中的某些物质发生水解或分解生成了氯离子。

王国江等^[27]进行了二氯甲烷、四氯化碳、四氯乙烯在原油常减压蒸馏过程中发生水解反应可能性的热力学分析,通过查询和计算得到了不同温度

下有机氯化物水解反应的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成熵和标准摩尔Gibbs自由能, 绘制出反应的Gibbs自由能变与温度的关系曲线(见图1)。

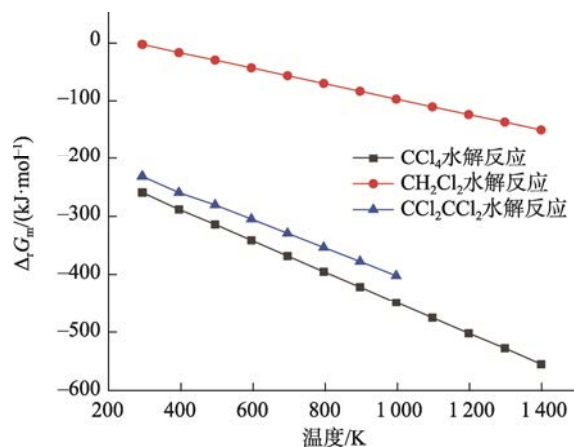


图1 氯化物水解反应的Gibbs自由能变与温度的关系曲线
Fig.1 The relationship between Gibbs free energy change and temperature of chloride hydrolysis reaction

由图1可知, 随着温度升高, 3种氯化物发生水解反应时的 ΔG 值逐渐减小。298.15 K时3个反应的 ΔG 值均小于0, 说明水解反应可自发进行, 随着温度继续升高, 反应也更容易发生。

由上述分析可知, 有机氯化物在原油常减压蒸馏的温度和压力条件下可能会发生水解或分解等转化反应, 生成腐蚀性组分HCl。

3.2 在催化裂化过程中的转化情况

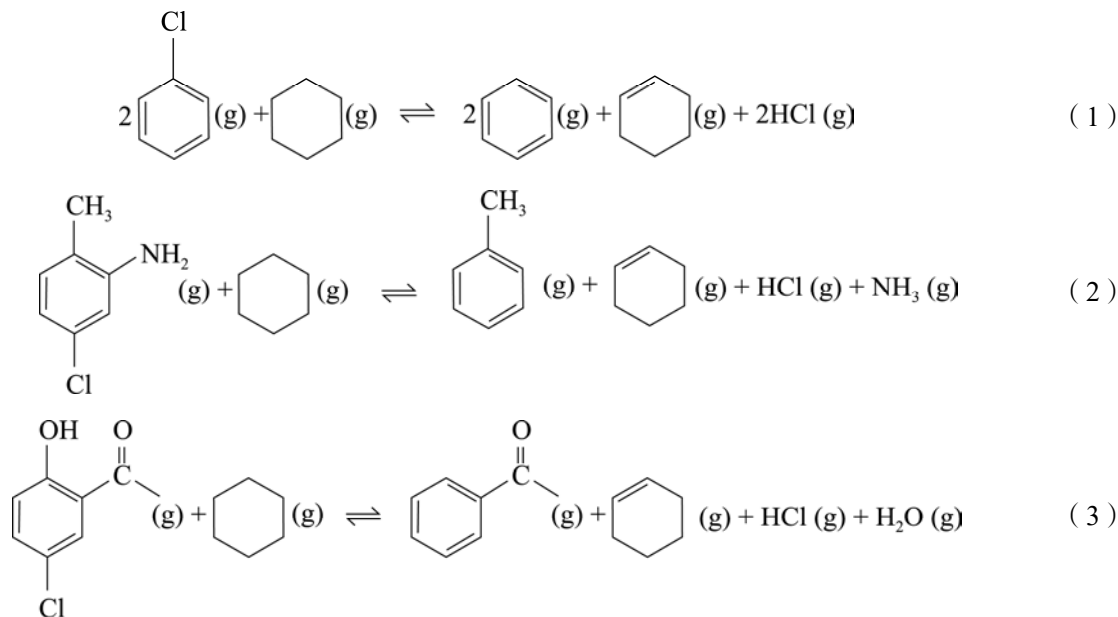
催化裂化(以下简称FCC)是重质油加工的核心工艺, 可将重质油转化为较轻的石油产品, 主要

为汽油和柴油, 同时可生产芳烃和烯烃等重要化工原料。在中国车用燃料方面, 70%以上的车用汽油由FCC工艺生产。若汽油中氯含量过高将会影响商用汽油的安定性, 还会显著缩短汽车发动机的使用寿命^[28]。

有机氯化物在FCC过程中会发生一系列转化。有机氯化物会在催化剂的作用下发生脱氯反应, 使其中的氯原子转化成具有腐蚀性的HCl, 脱氯反应可降低氯化物的毒性和环境污染性。有机氯化物还会在催化剂的作用下进行分解, 生成更小的有机氯化物和较轻的烃类, 提高产品的轻质化程度。少量有机氯化物会发生碳原子重排, 从而改变碳链长度和分子结构, 生成不同种类的氯代烃。还有一些有机氯化物可在催化剂的作用下发生芳构化反应, 生成氯代芳烃。

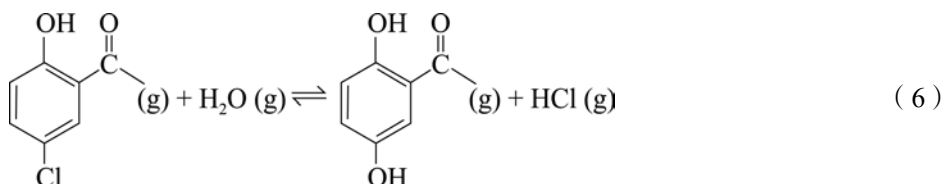
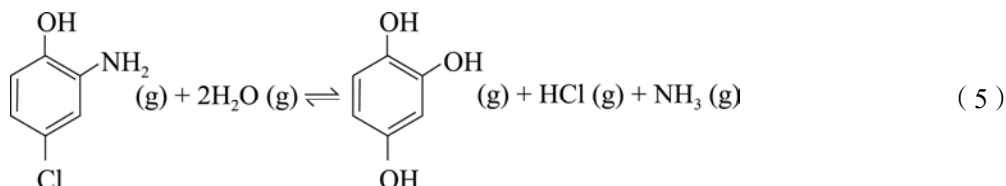
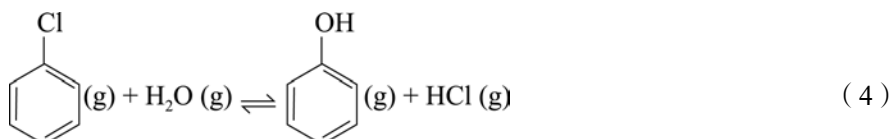
王国江^[27]以300~500 °C的重质馏分油为原料, 在提升管反应器中发生FCC反应, 对有机氯化物在该过程中的转化规律进行了探索。研究发现FCC反应后轻质油中有机氯含量偏低, 其原因可能是有机氯化物在FCC过程中发生了转化, 生成了其他氯化物、HCl气体或氯化铵盐, 部分转化产物与水蒸气混合形成无机氯化物留在反应系统内, 导致FCC轻油中无机氯含量略微升高, 总氯含量和有机氯含量大幅下降。

元慧英等^[15]列举了在催化裂化反应条件下呈气态的氯苯、5-氯-2-甲基苯胺和2-羟基-5-氯苯乙酮3种含氯有机化物可能存在的热裂解反应, 见反应式(1)~(3)。



在催化裂化过程中,为提高侧线产品质量需注入部分过热水蒸气来减小轻烃分压^[29]。氯苯、5-氯-2-

甲基苯胺和2-羟基-5-氯苯乙酮还会与装置中的水蒸气发生水解反应^[15],见反应式(4)~(6)。



总之,有机氯化物在FCC过程中会转化生成HCl、小分子氯化物和烃类、醇类或酚类等其他产物,除了造成氯危害之外,还可能对催化裂化产品的性质和用途产生重要影响。随着原油日渐重质化,重质馏分油中的氯化物含量也会随之升高,因此,在催化裂化工艺中需要对有机氯化物的转化加以控制。

3.3 在催化加氢过程中的转化情况

由于重油催化裂化对原料有诸多要求,无法处理所有劣质渣油并得到优质产品,而催化加氢工艺在很大程度上可弥补其不足,在提高液体收率和产品质量等方面存在显著优势。

有研究者在一定的加氢条件下,考察了613.15~693.15 K温度范围内氯苯、5-氯-2-甲基苯胺和2-羟基-5-氯苯乙酮发生加氢反应的 ΔG 值,发现在温度高于613.15 K且氢气组分分压较高时,3种有机氯化物均可在催化剂的作用下发生加氢裂化反应,反应的 ΔG 值随温度升高逐渐减小且始终小于0,因此推断这3种有机氯化物在此条件下均能自发进行加氢裂化反应。

侯雨薇等^[30]选取柴油中可能存在且沸点在200~300℃的全氯丙烯、1,2,4-三氯苯和5-氯-2-甲基苯胺3种有机氯化物,对它们的加氢反应进行热力学分析时发现,在320℃及11 MPa的柴油加氢条件下,3个反应的 ΔG 值均小于0,表明这3种有机氯化物在此条件下均能自发进行加氢反应并生成HCl。

加氢原料组成、操作条件和催化剂选择也会对

有机氯化物的转化率和产物分布产生显著影响。总的来说,加氢过程中有机氯化物的转化主要包括加氢分解和加氢脱氯等反应,这些反应可以改变有机氯化物的结构和性质,使其更适用于不同的工业应用,对于改善产品质量,生产环境友好油品、有效利用石油资源具有重要意义。

4 氯危害现状及机理分析

在石油石化行业中,氯腐蚀问题近年来备受关注。一些原油中存在的大量有机氯化物严重干扰了原油的正常加工,随着原油日趋重质化和劣质化,原油的开采、储存和运输变得更加困难。为了应对这些问题,许多油田在原油的开采、储存和运输过程中添加了含氯有机助剂,导致原油中有机氯化物浓度急剧上升^[31-33]。这些有机氯化物不能通过电脱盐装置有效去除,会被原油裹挟进入常减压蒸馏装置甚至后续二次加工装置,常造成设备腐蚀、管路堵塞、催化剂中毒等危害,严重时甚至会导致生产装置非计划停工,给装置的安全生产带来严重威胁^[34-36]。

4.1 设备腐蚀危害及机理分析

4.1.1 低温露点腐蚀及机理分析

在原油常减压蒸馏、催化裂化、催化重整预加氢等装置中,原油中的氯化物和硫化物水解或氢解生成HCl和H₂S。当反应体系中存在液态水时,HCl和H₂S会溶于水形成具有较强腐蚀性的酸水^[37]。

兰州石化公司的重油催化裂化装置主要使用减压蜡油和减压渣油的混合物作为原料。如图2所示,受原料性质和分馏塔操作条件等因素的影响,分馏塔塔顶和顶循环回流系统出现了腐蚀问题^[38]。导致分馏塔压降急剧上升、汽油干点增加,同时设备和管道也发生了腐蚀泄漏。

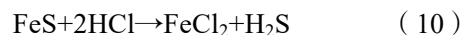
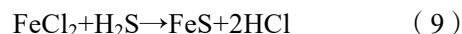
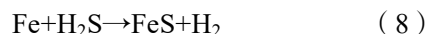
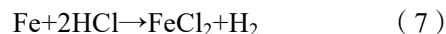


图2 换热器管束穿孔

Fig.2 Tube bundle perforation of heat exchanger

上述腐蚀形式属于低温HCl—H₂S—H₂O型循环腐蚀,会严重影响设备完整性和安全性。当设备内表面达到水的露点温度时会形成水滴,气相HCl和H₂S等易溶解于其中,形成较强酸性环境,金属

表面会迅速被腐蚀,溶解器壁上的FeS保护膜形成蚀坑,严重情况下甚至出现穿孔现象。主要的反应方程式^[39-40]为



4.1.2 酸水冲刷腐蚀及机理分析

某芳烃厂重整预加氢生成油空冷器在开工后发生多次腐蚀穿孔,只能频繁更换空冷片、水冷器管束及相连接管线。由于管壁严重减薄,钢管弯头甚至发生了爆裂事故。根据上述现象推断,该系统的腐蚀问题属于HCl-H₂S-H₂O型腐蚀和酸水冲刷腐蚀。

当液态水生成量较大时,含酸水溶液在高流速的推动下会大面积冲击设备表面,形成酸水冲刷腐蚀,且在流向改变的地方腐蚀更剧烈。如图3所示,某研究^[41]通过测量管道厚度来监测腐蚀程度。测量数据显示,变薄位置部分发生在外侧水平弯头周围凸起处或90°、180°和270°。随着弯管肘部向下弯曲,变薄也出现在肘部背部外角上的0°位置。

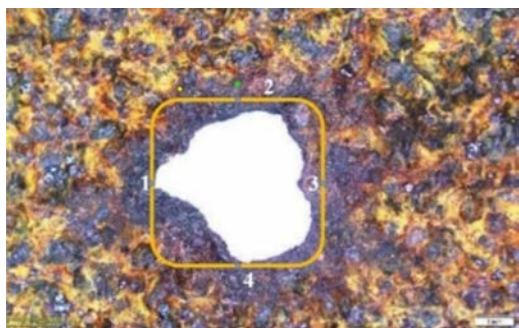


图3 冲刷腐蚀开裂

Fig.3 Erosion corrosion cracking

4.1.3 铵盐垢下腐蚀及机理分析

某炼油厂管线因铵盐垢下腐蚀造成管线破裂,图4中可以看到白色的氯化铵晶体^[42]。

在加氢装置中的高温高压条件下,原油中的氯化物会生成氨(NH₃)。而NH₃会与HCl反应生成NH₄Cl,并溶于水形成NH₄Cl溶液。若在蒸馏塔中,NH₄Cl会溶于冷凝水中,随着浓度不断增加,NH₄Cl会逐渐在塔板上结晶析出^[43]。

柳荣^[44]对某公司常减压装置常压塔顶循环泵附近的黑色胶状垢盐的组成状态进行了分析,结果

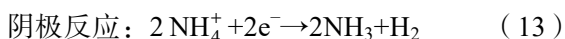
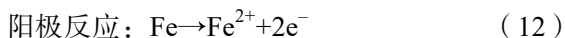
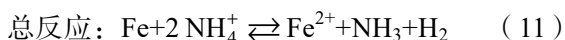


图4 氯化铵腐蚀造成管线破裂

Fig.4 Tube disruption by ammonium chloride corrosion

显示垢盐样品中含量最高的组分为总氮、氯离子和铁离子，垢样的主要成分为 NH_4Cl 及其腐蚀产物。随着 NH_4Cl 的生成，它会在管壁、塔板粗糙面或死角等区域积聚。在蒸馏塔内的特定环境下，这些积聚的氯化铵容易形成结晶并造成设备腐蚀^[45]。

由于 NH_4Cl 具有吸水性，会导致铵盐附近吸水变潮，进而产生电化学腐蚀，如果铵盐沉积在管壁上，碳素钢管等会很快被腐蚀，其腐蚀机理^[46]为



4.2 管路堵塞危害及机理分析

某石化公司重油催化裂化装置需处理多达27种不同的原油，装置在开车运行25个月后发现分馏塔结盐堵塞、粗汽油产品干点过高、上塔盘出现冲塔、汽油收率增加、重石脑油收率显著降低、整塔压力降低等一系列异常情况，重石脑油循环泵的机封处结盐，泵体排出带有含盐的黑色混合物^[47]。

扬子石化重整循环氢入口过滤部件未进行拆除，循环氢流量随运行时间增加逐渐下降，停工检修时发现循环氢压缩机进口过滤器骨架被抽瘪并撕裂，不锈钢丝网被一种灰白色的粉状物质堵塞。经化学分析发现灰白色固体中 NH_4Cl 占95.8%，即氯化铵盐堵塞了入口过滤部件^[48]。

侯雨薇^[30]认为加氢系统自发生成 NH_4Cl 的温度随系统压力升高逐渐增加。在11 MPa压力下，234℃即可自发生成 NH_4Cl ，高于高温换热器的出口温度和低温换热器的进、出口温度，从而导致换热器结盐。若不考虑循环氢中的 HCl ，自发生成 NH_4Cl 的温度可降至101℃，低于两换热器管程的进、出口温度，则此时在换热器中 NH_4Cl 不能自发形成结晶，故循环氢中的 HCl 含量需要加以控制。

NH_4Cl 在蒸馏塔冷凝水中不断溶解，浓度越来越高，在塔盘上逐渐结晶析出，经长时间积累，油气将大块盐垢冲刷而沉积在降液管下部造成塔板堵塞，破坏汽-液相平衡，导致浮阀及降液管堵塞等一系列问题，严重影响蒸馏塔运行^[49]。

4.3 催化剂失活危害及机理分析

在原油加工过程中，为实现预定反应方向和高反应速率，常采用同时具有金属和酸性催化功能的高效催化剂。在催化重整工艺中使用的催化剂通常

利用氯离子来实现其酸性功能，但这些氯离子容易流失。为保持重整工艺中的水-氯平衡，需不断补充氯^[50]。然而，环境中氯含量增加会导致催化剂酸性增强，但酸性过高可导致催化剂表面活性位点的结构和性能发生变化，从而影响催化剂的反应活性和选择性，最终降低催化剂催化效率和稳定性，甚至导致催化剂中毒。故在催化重整工艺中需维持适当的水-氯平衡以避免催化剂酸性过高导致中毒现象的发生^[51-52]。

氯对原油加工过程中使用的催化剂有重要影响。由于氯离子有极强的亲电子能力，极易与催化剂中的金属离子反应，会对催化裂化、加氢、焦化等装置产生严重危害。经实验验证，氯使各类催化剂的失活程度比硫、氧化物失活程度高出100~1 000倍，且氯离子引起的催化剂失活往往具有不可逆、全床层性的特点^[53-55]。

HAO等^[56]研究了氯对镍基加氢催化剂的失活机理，基于高氯油加氢实验数据和镍基催化剂使用前后的表征结果，提出造成该加氢催化剂失活的2个原因：（1）氯中毒导致原本分散活性金属镍发生聚集，导致加氢活性位数量大幅减少；（2）氯化铵盐紧密吸附在催化剂活性表面，导致催化剂比表面积减少和孔结构破坏，直接导致催化剂失活。

5 认识及结论

原油中天然存在的有机氯化物很少，油溶类与乳液类含氯化学助剂是原油中有机氯化物的主要来源。一些油田进入开采中后期，在提高原油采收率的驱动下，部分含氯化学助剂被使用，故近年来的研究结果多为有机氯化物在重质馏分油中富集，轻馏分中的有机氯化物反而减少。通过相关研究现状的分析，得出以下认识。

（1）不同原油中的有机氯化物在其馏分油中的分布规律不尽相同，极有可能与采油过程中添加的助剂种类及添加量有关。

（2）有机氯化物在原油常减压蒸馏过程中主要会发生水解反应生成腐蚀性组分 HCl ，造成冷凝水中氯离子和亚铁离子含量增加。

（3）有机氯化物在催化裂化过程中不仅会在水蒸气的参与下发生水解反应生成 HCl ，还会发生裂解反应生成 HCl 、小分子有机氯化物、烃类、醇

类或酚类等其他产物,对催化裂化分馏塔等设备造成腐蚀。

(4) 有机氯化物在加氢过程中主要发生加氢分解和加氢脱氯等反应并生成HCl,腐蚀换热器等各种加氢设备,分解反应生成的氯代烃可以参与后续的加氢和分解反应,导致腐蚀程度的加深。

(5) 无法通过常规电脱盐等方法脱除的有机氯化物,被原油裹挟进入一系列原油加工装置后,通过形成酸性腐蚀环境造成设备腐蚀、形成氯化铵盐结晶造成管路堵塞、破坏催化剂的金属活性位造成催化剂失活等问题,给炼油过程带来一系列的不良影响。

因此,对原油中有机氯化物的来源、分布、转化及危害需要足够重视,并尽可能在源头上加以监控或去除。

参考文献:

- [1] 樊秀菊,朱建华,宋海峰,等.原油中氯的危害、来源及分布规律研究[J].现代化工,2009,29(增刊1):340-343.
FAN X J, ZHU J H, SONG H F, et al. Harm, origin and distribution of chlorine in crude oil[J]. Modern Chemical Industry, 2009, 29(S1): 340-343.
- [2] 郭金彪.原油加工过程中有机氯化物腐蚀与防护的研究现状[J].材料保护,2021,54(11):173-177.
GUO J B. Research status on corrosion and protection of organic chloride in crude oil processing[J]. Materials Protection, 2021, 54(11): 173-177.
- [3] 张东媛.油品中氯化物类型的研究及脱除[D].北京:中国石油大学(北京),2020.
ZHANG D Y. Study and removal of chlorides in oil[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2020.
- [4] 张晓静.原油中氯化物的来源和分布及控制措施[J].炼油技术与工程,2004(2):14-16.
ZHANG X J. Source and distribution of chlorides in crude oil and the control measures[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2004(2): 14-16.
- [5] 张大定,谢云峰,柳晓娟,等.1,2-二氯乙烷自然衰减过程中模拟饱和含水层的氧化还原条件变化[J].环境科学研究,2012,25(12):1398-1403.
ZHANG D D, XIE Y F, LIU X J, et al. Dynamics of redox environment during natural attenuation of 1,2-dichloroethane in a laboratory aquifer column[J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(12): 1398-1403.
- [6] 蒋建兴,张培培,姚成.甘油生产环氧氯丙烷的发展概况[J].现代化工,2006(增刊2):71-73.
JIANG J X, ZHANG P P, YAO C. Development of epichlorohydrin production from glycerol[J]. Modern Chemical Industry, 2006(S2): 71-73.
- [7] 施介华,蔡栋材,叶蒙.固载化猪胰脂肪酶的制备及其在2-氯丙酸甲酯水解中的应用[J].浙江工业大学学报,2009,37(1):32-35.
SHI J H, CAI D C, YE M. Immobilization of porcine pancreatic lipase and its application in hydrolysis of methyl 2-chloropropionate[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2009, 37(1): 32-35.
- [8] 刘鹏,林春娇,杨立荣,等.S-2-氯丙酸脱卤酶的定向进化及其应用[J].中国生物工程杂志,2012,32(5):66-72.
LIU P, LIN C J, YANG L R, et al. Directed evolution and application of S-2-CPA dehalogenase[J]. China Biotechnology, 2012, 32(5): 66-72.
- [9] 刘娜.油田化学剂中有机氯对原油中有机氯的影响研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2016.
LIU N. Study on the effect of organochlorine in oilfield chemicals on organochlorine in crude oil[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2016.
- [10] 蔡新恒,杨德凤,王威,等.全二维气相色谱-飞行时间质谱分析有机氯化物形态[J].石油炼制与化工,2020,51(1):68-73.
CAI X H, YANG D F, WANG W, et al. Speciation analysis of organic chlorides by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2020, 51(1): 68-73.
- [11] 樊秀菊,朱建华,宋海峰,等.辽河油田石脑油中有机氯化物的形态鉴定及脱除[J].石油学报(石油加工),2011,27(1):107-111.
FAN X J, ZHU J H, SONG H F, et al. Pattern identification and removal of organic chlorine in naphtha from Liaohe Oilfield[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2011, 27(1): 107-111.
- [12] 杨霄.原油有机氯形态分析及脱氯剂的制备[D].武汉:武汉纺织大学,2016.
YANG X. Crude oil organochlorine form analysis and preparation of dechlorination agent[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2016.
- [13] 刘慧琴,闻环,温佛钱,等.气相色谱法测定车用汽油中的有机氯化物[J].分析试验室,2016,35(8):945-949.
LIU H Q, WEN H, WEN F Q, et al. Determination of organic chlorides in automotive gasoline by gas chromatography[J]. Analytical Laboratory, 2016, 35(8): 945-949.
- [14] 史军歌,杨德凤,韩江华.石脑油中有机氯化物的形态及含量分析方法研究[J].石油炼制与化工,2013,44(8):85-89.
SHI J G, YANG D F, HAN J H. Qualitative and quantitative analysis for organic chlorides in naphtha[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2013, 44(8): 85-89.
- [15] 元慧英.原油及其馏分中有机氯化物的形态鉴定与转化规律分析[D].西安:西安石油大学,2019.
YUAN H Y. Morphological identification and transformation analysis of organic chlorides in crude oil and its fractions[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2019.
- [16] 徐长福.原油含有机氯化物的危害及新型清防蜡剂的开发[J].石油炼制与化工,1993(8):33-35.
XU C F. Harm of organic chlorides in crude oil and

- development of new paraffin removal agent[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 1993(8): 33-35.
- [17] 张革. 石脑油中氯化物的分布及脱除[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2019.
ZHANG G. Distribution and removal of chloride in naphtha[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2019.
- [18] WU B, LI Y, LI X, et al. Distribution and identification of chlorides in distillates from YS crude oil[J/OL]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(3): 1391-1396.
- [19] 冯萍. 胜利油田原油有机氯含量及影响分析[D]. 济南: 山东大学, 2007.
FENG P. Analysis of organochlorine content and its influence on Shengli oil field crude oil[D]. Jinan: Shandong University, 2007.
- [20] MA R, ZHU J, WU B, et al. Distribution and qualitative and quantitative analyses of chlorides in distillates of Shenglicrude oil[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(1): 374-378.
- [21] 王振宇, 王征, 沈明欢, 等. 塔河原油中有机氯来源分析和脱除[J]. *石油炼制与化工*, 2013, 44(4): 86-90.
WANG Z Y, WANG Z, SHEN M H, et al. Source and removal of organic chlorine in Tahe crude oil[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2013, 44(4): 86-90.
- [22] 刘琳. 原油中低沸点氯化物的形态鉴定及脱除研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2021.
LIU L. Morphological identification and removal of Low-boiling chlorides in crude oil[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2021.
- [23] MITRA S, SULAKHE S, SHOWN B, et al. Organic chlorides in petroleum crude oil: challenges for refinery and mitigations[J]. *ChemBioEng Reviews*, 2022, 9(3): 319-332.
- [24] 武本成, 李永锋, 朱建华. 原油蒸馏过程中腐蚀性组分HCl的来源探讨[J]. *石油学报(石油加工)*, 2014, 30(6): 1034-1042.
WU B C, LI Y F, ZHU J H. Insight to the origins of corrosive component hydrogen chloride in distillation process of crude oil[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2014, 30(6): 1034-1042.
- [25] 邱金荣, 任满年. 常压塔氯离子失衡研究[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 1995(3): 44-47.
QIU J R, REN M N. Study on chloride ion imbalance in atmospheric pressure column[J]. *Corrosion & Protection In Petrochemical Industry*, 1995(3): 44-47.
- [26] 侯艳宏, 孙亮, 张志恒, 等. 典型油田用缓蚀剂的热分解特性研究[J]. *石油炼制与化工*, 2016, 47(2): 26-31.
HOU Y H, SUN L, ZHANG Z H, et al. Study on thermal decomposition of typical corrosion inhibitors used in oilfields[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2016, 47(2): 26-31.
- [27] 王国江. 油田助剂中有机氯在原油加工过程中的分布及转化规律研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2021.
WANG G J. Study on distribution and transformation law of organochlorine in oilfield auxiliaries in crude oil processing[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2021.
- [28] 祖德光. 催化裂化汽油脱硫降烯技术的选择[J]. *炼油技术与工程*, 2005(9): 10-13.
ZU D G. Selection of desulfurization and olefin reduction technology for FCC naphtha[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2005(9): 10-13.
- [29] 徐春明, 杨朝合. 石油炼制工程[M]. 北京: 石油工业出版社, 2009: 222-248.
XU C M, YANG C H. *Petroleum refining engineering*[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009: 222-248.
- [30] 侯雨薇. 柴油加氢装置的氯分布规律及NH₄Cl结盐条件研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2016.
HOU Y W. Study on chlorine distribution and NH₄Cl salt formation conditions in diesel hydrogenation unit[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2016.
- [31] 邹圣武. 原油氯转移剂在电脱盐装置上的应用[J]. *石化技术与应用*, 2012, 30(4): 343-347.
ZOU S W. Application of chloride transfer agent in electro-static desalting unit[J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2012, 30(4): 343-347.
- [32] 丁洪生, 王亭亭, 闫锋, 等. 原油脱氯技术的研究进展[J]. *石油化工*, 2016, 45(5): 624-629.
DING H S, WANG T T, YAN F, et al. Progress indechlorination technology for crude oil[J]. *Petrochemical Technology*, 2016, 45(5): 624-629.
- [33] 许艳艳, 石鑫, 张志宏, 等. 有机氯转移剂在塔河油田的应用[J]. *全面腐蚀控制*, 2013, 27(12): 44-48.
XU Y Y, SHI X, ZHANG Z H, et al. Application of organochlorine transfer agent in Tahe Oilfield[J]. *Total Corrosion Control*, 2013, 27(12): 44-48.
- [34] 孟宪强. 上游含氯助剂对炼油设备腐蚀的影响[J]. *齐鲁石油化工*, 2015, 43(2): 131-133, 160.
MENG X Q. Effect of chlorine-containing additives used in the upstream operation on corrosion of petroleum refining unit[J]. *Qilu Petrochemical Technology*, 2015, 43(2): 131-133, 160.
- [35] 李宗录. 氯化物对炼油二次加工过程的危害及治理措施探讨[J]. *齐鲁石油化工*, 1995(4): 273-276, 301.
LI Z L. The harm of chloride to the secondary processing of oil refining and its treatment measures[J]. *Qilu Petrochemical Technology*, 1995(4): 273-276, 301.
- [36] 邢献杰, 杨明辉, 江煜杰, 等. 高氯原油加工情况总结[J]. *炼油技术与工程*, 2015, 45(1): 7-10.
XING X J, YANG M H, JIANG Y J, et al. Summary of high-chlorine crude oil processing[J]. *Petroleum Refinery Engineering*, 2015, 45(1): 7-10.
- [37] 田松柏. 石油加工: 资源、挑战与策略[J]. *化工进展*, 2014, 33(9): 2462.
TIAN S B. *Petroleum processing: resources, challenges and strategies*[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(9): 2462.
- [38] 马赞. 重油催化裂化装置分馏塔结盐原因分析及对策[J]. *化工机械*, 2023, 50(3): 427-432.

- MA Y. Cause analysis and countermeasures of salt formation in fractionating column of heavy oil catalytic cracking unit[J]. *Chemical Engineering & Machinery*, 2023, 50(3): 427-432.
- [39] 刘丽华. 加工高氯原油对炼油设备的腐蚀与防护[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2014, 31(2): 39-42.
- LIU L H. Corrosion of refining equipment caused by high-chlorine crude oil and protection[J]. *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, 2014, 31(2): 39-42.
- [40] 谈平庆. 含氯原油加工腐蚀与防护[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2015, 32(5): 18-21.
- Tan P Q. Corrosion of crude oil containing chlorine and protection[J]. *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, 2015, 32(5): 18-21.
- [41] LATIF N, JOHNY WAHYUADI M S, TRIWIBOWO, et al. Erosion corrosion failure on elbow distillate heater system in the petrochemical industry[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 62: 4235-4241.
- [42] OU G, WANG K, ZHAN J, et al. Failure analysis of a reactor effluent air cooler[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2013, 31: 387-393.
- [43] 元慧英. 原油中氯化物的危害及形态研究进展[J]. *广州化工*, 2021, 49(23): 23-25.
- YUAN H Y. Research progress on harm and morphology of chloride in crude oil[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2021, 49(23): 23-25.
- [44] 柳荣. 常压塔顶系统铵盐结晶诊断与治理方案[J]. *精细石油化工*, 2015, 32(1): 73-76.
- LIU R. Analysis and treatment for crystallization of ammonium salt on the top of atmospheric tower[J]. *Speciality Petrochemicals*, 2015, 32(1): 73-76.
- [45] 马锐, 朱建华, 武本成, 等. 原油/馏分油中有机氯化物的分布及危害[J]. *炼油技术与工程*, 2016, 46(4): 60-64.
- MA R, ZHU J H, WU B C, et al. Distribution and hazards of organic chlorides in crude oil and its distillates[J]. *Petroleum Refinery Engineering*, 2016, 46(4): 60-64.
- [46] SUN A, FAN D. Prediction, monitoring, and control of ammonium chloride corrosion in refining processes[C] // *NACE CORROSION 2010 Expo*, San Antonio, Texas, 2010.
- [47] 于兆臣, 王晶, 田文君, 等. 重油催化裂化分馏塔结盐原因分析及对策[J]. *石化技术与应用*, 2014, 32(2): 156-158, 162.
- YU Z C, WANG J, TIAN W J, et al. Cause analysis and countermeasures of salt deposition in catalytic cracking fractionator[J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2014, 32(2): 156-158, 162.
- [48] 陈国平, 张军. 氯化铵盐对连续重整装置的影响与对策[J]. *广州化工*, 2010, 38(11): 175-177.
- CHEN G P, ZHANG J. Impact of ammonium chloride salt to CCR platform and countermeasures[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2010, 38(11): 175-177.
- [49] 马锐. 馏分油中有机氯化物的脱除研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2017.
- MA R. Study on removal of organochloride from distillate[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2017.
- [50] 李冉, 谷洁, 王芳, 等. 石脑油中有机氯脱除的研究进展[J]. *化学通报*, 2021, 84(12): 1351-1355.
- LI R, GU J, WANG F, et al. Research progress in removal of organochlorine from naphtha[J]. *Chemistry*, 2021, 84(12): 1351-1355.
- [51] 薛治中, 吕超. 半再生催化重整催化剂失活的原因及对策探讨[J]. *化工管理*, 2014(17): 100.
- XUE Z Z, LYU C. Discussion on causes and countermeasures of deactivation of semi-regenerative catalytic reforming catalyst[J]. *Chemical Engineering Management*, 2014(17): 100.
- [52] 李德富, 郭圣召, 陈树清. 催化重整催化剂失活原因探讨[J]. *云南化工*, 2013, 40(4): 28-32.
- LI D F, GUO S Z, CHEN S Q. Catalytic reforming catalyst deactivation causes[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2013, 40(4): 28-32.
- [53] 汤占帅, 周如金, 邱松山, 等. 原油中氯的危害及脱除工艺进展[J]. *炼油与化工*, 2015, 26(1): 4-7.
- TANG Z S, ZHOU R J, QIU S S, et al. Hazards and development of removal process of chlorides in crude oil[J]. *Refining and Chemical Industry*, 2015, 26(1): 4-7.
- [54] 尤留芳. 脱氯剂的现状与开发[J]. *化学工业与工程技术*, 2001(4): 32-34.
- YOU L F. Present status and development of antichlor[J]. *Journal of Chemical Industry & Engineering*, 2001(4): 32-34.
- [55] 王宁, 刘剑, 张海洪, 等. 重整生成油脱氯剂的开发及工业应用[J]. *石油与天然气化工*, 2023, 52(6): 9-14.
- WANG N, LIU J, ZHANG H H, et al. Development and industrial application of dechlorination agent for reformat oil[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas*, 2023, 52(6): 9-14.
- [56] HAO Q Q, YANG Z L, WU B C, et al. Study on the deactivation of Ni-based catalyst in the hydrotreating process of waste plastic pyrolysis oil[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022(168): 105789.
- (编辑: 王祖纲 杨学云)