

# 濮东油田酸化后原油有机氯含量影响分析

## Influence analysis of organochlorine content in crude oil after acidification in pudong oilfield

董省委 (中国石化中原油田分公司濮东采油厂, 河南 濮阳 457001)

王 平 (中国石化中原油田分公司石油工程技术研究院, 河南 濮阳 457001)

Dong Shengwei (Pudong Oil Production Plant,

Zhongyuan Oilfield Company, SINOPEC, Henan Puyang 457001)

Wang Ping (Petroleum Engineering Technology Research

Institute, Zhongyuan Oilfield Company, SINOPEC, Henan Puyang 457001)

**摘 要:** 为了确定酸化对濮东油田原油有机氯含量的影响, 研究了地层水和不同反应条件常用酸液对脱水原油有机氯含量的变化。结果表明, 盐酸浓度越大, 反应温度越高, 反应时间越长, 原油有机氯增加值越大, 而地层水与原油反应后有机氯含量无明显变化。

**关键词:** 酸化; 原油有机氯; 影响因素

**Abstract:** In order to determine the effect of acidification on the organochlorine content of dehydrated crude oil, the changes of formation water and common acid solution under different reaction conditions on the organochlorine content of dehydrated crude oil were studied. The results show that the higher the concentration of hydrochloric acid, the higher the reaction temperature and the longer the reaction time, the greater the added value of organochlorine in crude oil is, while the organochlorine content of formation water reacts with crude oil has no obvious change.

**Key words:** acidification; Organochlorine in crude oil; Factors affecting

### 0 引言

原油中的氯分为无机氯和有机氯<sup>[1]</sup>, 无机氯可以通过电脱盐将其中的 80~99% 脱除, 而油溶性的有机氯不易脱除, 会随着原油进入炼油装置, 在预加氢时生成 HCl, 造成原油加工设备严重腐蚀和催化剂中毒<sup>[2]</sup>, 影响下游炼化企业生产。因此, 原油有机氯含量是石油石化行业中的重点管控指标。

有机氯是指有机化合物中的氯元素<sup>[3]</sup>, 一般是通过烯烃与氯气或盐酸加成得到, 或者高活性碳正离子与氯气或盐酸发生取代反应得到<sup>[4]</sup>。因此, 在酸化添加剂满足质量要求的前提下, 酸化前后有机氯的含量变化应重点考虑两个方面: ①地层水中的无机氯离子、铵盐等无机氯在一定条件下是否会和原油反应生成有机氯; ②酸化液中的 HCl 是否会在一定条件下转化为有机氯。针对上述两个问题, 通过室内实验模拟研究了酸化过程中不同反应体系和反应条件对文二联脱水原油有机氯含量的影响。

### 1 实验部分

采用地层水配置酸化常用酸液, 与脱水原油按体积比 1:1 比例混合, 在地层温度下加热反应, 将反应后的

原油冷却, 转移到分液漏斗中用蒸馏水洗涤至中性, 脱水、蒸馏, 有机氯含量测定依据标准 Q/SH 0546-2017《自产原油》。

### 2 结果与分析

#### 2.1 不同体系与原油反应前后有机氯变化

不同体系分别与原油反应后的有机氯变化情况如表 1 所示。原油有机氯背景值为  $0.81\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。当酸与原油在地层温度  $120^\circ\text{C}$  下加热回流反应 6h 后, 12% HCl、12% HCl+3% HF 体系与原油反应后有机氯含量显著增加。地层水、不含 HCl 的酸液体系与原油混合加热后, 原油的有机氯含量无显著变化。说明 HCl 是引起酸油反应后原油有机氯升高的主要因素。

盐酸与原油反应后, 如果 HCl 未能完全脱除, 则会引起的检测误差, 导致有机氯含量检测偏高。因此, 采用 X 射线光电子能谱分析仪 (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 对反应后的油样进行扫描和 Cl 元素分析<sup>[5]</sup>, 结果如表 2 所示。

表 1 不同体系对原油有机氯含量的影响

| 酸液 | 反应后原油有机氯含量 / ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | 有机氯增加值 / ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) |
|----|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|----|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|

|                                   |      |       |
|-----------------------------------|------|-------|
| 12%HCl                            | 4.18 | 3.37  |
| 12%HCl+3%HF                       | 5.76 | 4.95  |
| 10%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 0.92 | 0.11  |
| 15%HAcl                           | 0.79 | -0.02 |
| 10%HBFe <sub>4</sub>              | 0.47 | -0.34 |
| 地层水                               | 1.14 | 0.33  |

表2 与盐酸反应后原油 XPS 谱图数据

| 名称   | 起始结合能  | 峰值结合能  | 结束结合能  | 元素含量 /% |
|------|--------|--------|--------|---------|
| C1s  | 291.08 | 284.84 | 277.08 | 99.31   |
| O1s  | 540.08 | 532.09 | 523.08 | 0.68    |
| C12p | 209.98 | 196.97 | 190.18 | 0.01    |

XPS 分析结果显示: 盐酸与原油反应后的谱图信号中有 C12p 信号, 说明反应后的油样中存在含氯物质; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、HAcl、HBFe<sub>4</sub> 与原油反应 XPS 谱图全谱扫描中有 C1s 信号, 精细谱中无 C12p 信号, 说明反应后的油样中不存在含氯物质。有机氯的结合能为 200ev, 无机氯的结合能为 198.5~199ev。说明盐酸与原油反应后, 有机氯和无机氯同时存在, 即原油与盐酸反应确实生成了有机氯物质。分析原因认为, 原油中的含硫物质在盐酸的强酸性作用下, 发生酸催化的亲核取代反应, C-S 键被 C-Cl 键代替生成了有机氯物质, 而盐酸是引起原油有机氯超标的主要因素<sup>[7]</sup>。

## 2.2 不同反应条件对有机氯含量的影响

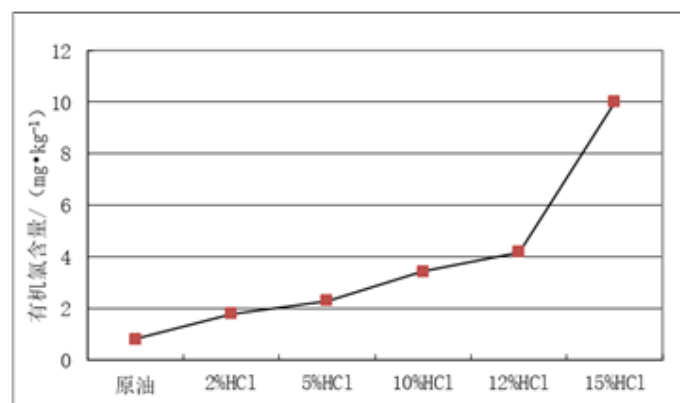


图1 盐酸浓度对有机氯含量的影响 (120°C, 6h)

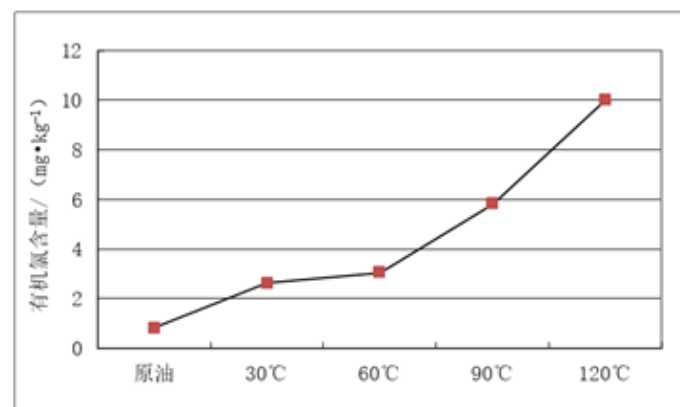


图2 反应温度对有机氯含量的影响 (15% HCl, 6h)

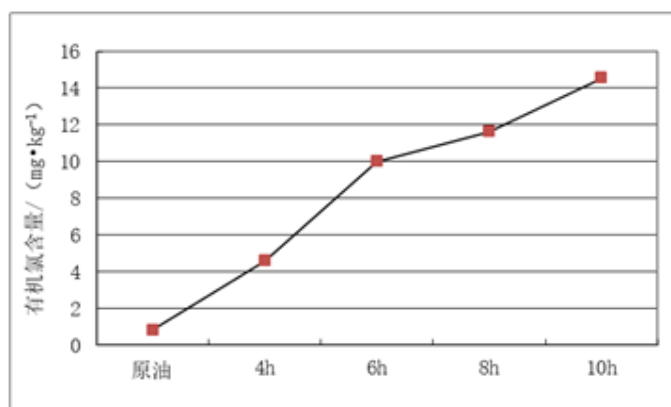


图3 反应时间对有机氯含量的影响 (120°C, 15%HCl)

盐酸作为酸化常用酸液, 只在部分油井酸化施工后出现有机氯超标现象。为确定盐酸酸化后有机氯超标原因, 进一步研究了酸液浓度、反应温度、反应时间对原油有机氯含量的影响, 实验结果如图1-图3所示。可以看出, 盐酸浓度越大, 反应温度越高, 反应时间越长, 原油有机氯增加值越大。当盐酸浓度>12%、温度≥120°C、反应时间>4h时, 原油有机氯含量上升显著。

## 3 结论与建议

①盐酸是酸油反应产生有机氯的主要因素之一, 盐酸浓度越大, 反应温度越高, 反应时间越长, 原油有机氯增加值越大;

②对含硫较高的油井且地层温度较高时, 尽量避免使用高浓度盐酸体系酸化; 采用盐酸体系酸化时, 在保证酸化效果的前提下, 尽量缩短施工时间, 酸化后进行返排。

## 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 孙天男. 油田化学剂有机氯含量测定方法优化 [D]. 东营: 中国石油大学 (华东), 2016.
- [3] 邢其毅, 徐瑞秋, 周政, 等. 基础有机化学 (第二版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1994: 57-61.
- [4] 杨祖国, 高秋英, 吴文明, 等. 高矿化度油藏原油加工过程中次生有机氯来源探讨 [J]. 内蒙古石油化工, 2013, 39(24): 1-3.
- [5] 赵瑞瑞, 赵爽, 温仰磊, 等. X射线光电子能谱在环境磁学中的应用 [J]. 第四纪研究, 2014, 34(6): 1336-1337.
- [6] 印万忠, 孙传尧. 硅酸盐矿物表面特性的X射线光电子能谱分析 [J]. 东北大学学报 (自然科学版), 2002, 23(2): 156-159.
- [7] 饶翔, 汪晋, 袁用波. 外输原油中有机氯超标问题的来源与分析 [J]. 海洋石油, 2015, 35(3): 51-56.

## 作者简介:

董省委 (1981-), 男, 汉族, 河南清丰人, 技师, 主要从事油田采油工作。