НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 776–787

УДК 547-302+543.05+543.5+661.7+553.982

ГЕНЕЗИС ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ (ОБЗОР)

© 2021 г. А. Г. Бадамшин[1,*], В. В. Носов[1], А. Ю. Пресняков[1], А. И. Волошин[1], Е. Ю. Невядовский[2], В. А. Докичев[1,3,]**

[1] *ООО «РН-БашНИПИнефть», Уфа, 450103 Россия*
[2] *ПАО «НК «Роснефть», Москва, 115054 Россия*
[3] *ФГБУН Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, 450054 Россия*
[*] *E-mail: BadamshinAlG@bnipi.rosneft.ru*
[**] *E-mail: Dokichev@anrb.ru*

Поступила в редакцию 28 июля 2021 г.
После доработки 25 августа 2021 г.
Принята к публикации 1 октября 2021 г.

Систематизированы и обобщены литературные данные о генезисе, природе и структуре хлорорганических соединений (ХОС), обнаруженных в нефти и продуктах ее переработки. Рассмотрены основные аспекты, связанные с источниками образования хлоридов в нефти. Показано, что аномальные проявления хлорорганических соединений в нефти связаны с техногенным характером – применением химических реагентов, содержащих ХОС/прекурсоры ХОС и с применением солянокислотных составов для интенсификации притока нефти.

Ключевые слова: генезис, нефть, хлорорганические соединения, нефтепромысловые химические реагенты

DOI: 10.31857/S0028242121060034

Химический состав нефти представляет сложную смесь веществ, образованную основными пятью элементами – C, H, N, S, O, с незначительным количеством (10^{-7}–10^{-2}%) других элементов. Галогены встречаются практически по всех исследованных нефтях и представлены хлором, бромом и иодом. Фторсодержащие соединения в нефтях не обнаружены, содержание иода и брома составляет примерно 10^{-4}–10^{-3} %, а концентрация хлора несколько выше – до 10^{-2} % [1]. При этом хлор входит в состав нефти как в виде неорганических хлоридов, так и в виде ХОС [2].

Хорошо известно, что присутствие ХОС в нефти при высоких температурах ее переработки приводит к образованию хлористого водорода [3], вызывающего повышение скорости коррозии трубопроводов и оборудования нефтеперерабатывающих заводов, включая дезактивацию катализаторов процессов нефтепереработки [4–6]. Кроме этого, хлористый водород реагирует с аммиаком, получающимся при очистительном гидрировании азотсодержащих соединений, приводя к образованию хлорида аммония, который также способствует выводу из строя оборудования на нефтеперерабатывающих заводах [7, 8]. Традиционные технологии подготовки нефти не могут обеспечить удаление хлорорганических соединений.

Помимо основного термического механизма образования коррозионно-агрессивного хлористого водорода из ХОС, термодинамическими исследованиями [9] была установлена вероятность протекания самопроизвольной газофазной реакции гидролиза легколетучих ХОС в процессе перегонки нефти при температуре ≥ 160°C (схема 1).

При переработке нефти не все ХОС разлагаются с образованием хлористого водорода, часть из них крекируется до хлорорганических соединений с меньшей молекулярной массой и перераспределяется по фракциям перегонки нефти [10]. Данное распределение органических соединений хлора по

$$CCl_4(г) + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2(г) + 4HCl(г)$$

$$CCl_2CCl_2(г) + 4H_2O \rightleftharpoons HCO_2H(г) + CO_2(г) + 4HCl(г) + H_2(г)$$

$$CHCl_2CH_3(г) + H_2O \rightleftharpoons CH_3CHO(г) + 2HCl(г)$$

$$CCl_3CH_2CH_2Cl(г) + 3H_2O \rightleftharpoons CH_2(OH)CH_2CO_2H(г) + 4HCl(г)$$

$$CH_2ClCHClCH_3(г) + 2H_2O \rightleftharpoons CH_2(OH)CH(OH)CH_3(г) + 2HCl(г)$$

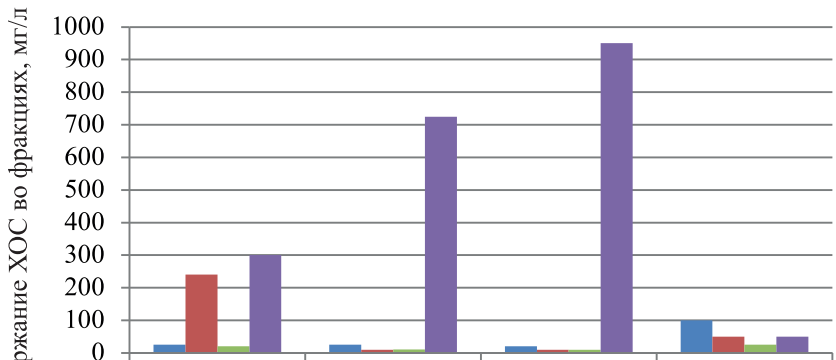
Схема 1. Схемы газофазных реакций гидролиза легколетучих ХОС в процессе перегонки нефти.

фракциям неравномерно (рисунок) и неразрывно связанно с содержанием ХОС в товарной нефти как природных, так и привнесенных хлорорганических соединений.

Таким образом, присутствие ХОС в нефти представляет серьезную проблему для безопасной и эффективной переработки ископаемого ресурса в качественное топливо и другие нефтепродукты [11].

В связи с этим логичным выглядит вопрос: что является источником ХОС в нефти? Являются ли они природными (нативными) или привнесены в нефть в процессе ее добычи, подготовки и транспортировки?

В ранее опубликованных обзорах [10, 12] была рассмотрена природа и структура хлорорганических соединений, обнаруженных в нефти и в продуктах ее переработки. В данном обзоре систематизированы и обобщены литературные данные о генезисе, природе и механизме образования хлорорганических соединений в нефти. Понимание генезиса и механизмов образования ХОС в дальнейшем позволит предсказать и минимизировать риски поставки некачественной товарной нефти в систему магистральных трубопроводов и уменьшить риски при ее переработке.



	Бензиновая фракция, мг/л	Керосиновая фракция, мг/л	Дизельная фракция, мг/л	Остаток, мг/л
Нефть Туркменбашинского КНПЗ	25	25	20	100
Нефть YS (Китай)	240	10	10	50
Нефть Sinopec Beijing Yanshan Co (Китай)	20	11	10	25
Нефть SL (Китай)	300	725	950	50

Рисунок. Распределение ХОС по фракциям различных нефтей.

Таблица 1. Типы хлорсодержащих соединений, идентифицированных в асфальтенах Арланской и Самотлорской нефтей [16]

Нефть	Брутто-формула хлорсодержащих соединений	
Арланская	Соединения, не содержащие металлы	
	$C_8H_{10}N_3OS_2Cl$	$C_{19}H_{18}N_2S_2OCl$
	$C_{11}H_8N_2S_2Cl$	$C_{27}H_{11}N_3SOCl$
	$C_{14}H_8N_3S_2Cl$	
	Соединения, содержащие металлы	
	$C_{13}H_{10}NOClV$	$C_{12}H_{14}N_4OS_2ClNi$
	$C_{13}H_{10}N_3OClNi$	$C_{17}H_{16}N_2O_2S_2ClNi$
	$C_{15}H_8N_2OClNi$	$C_{24}H_{14}N_2S_2ClNi$
	$C_{14}H_{10}N_4OSClV$	$C_{25}H_{17}N_2S_2ClNi$
Самотлорская	Соединения, не содержащие металлы	
	$C_{10}H_8NSCl$	$C_{11}H_8N_2SOCl$
	$C_{10}H_7NSOCl$	$C_{12}H_8NS_2OCl$
	$C_{11}H_8N_2SOCl$	$C_{16}H_7N_2SOCl$
	$C_{13}H_7N_2SOCl$	$C_{17}H_7N_2SOCl$

Нативные (природные) хлорорганические соединения в нефти

По одной из гипотез ХОС в нефти могли образоваться в результате микробиологического синтеза при взаимодействии органических веществ с хлорид-ионами на начальной стадии формирования нефтяных месторождений. Известно, что в природе биотическое хлорирование органических веществ происходит в аэробных условиях при участии H_2O_2, образующегося под действием пероксидаз, выделяемых микроорганизмами, а абиотическое хлорирование осуществляется в результате окислительно-восстановительных реакций с участием системы Fe^{3+}/Fe^{2+}, но протекает в несколько раз медленнее [13]. В литературе на сегодняшний день уже описаны более 5000 галогенсодержащих органических соединений природного происхождения [14].

Микробиологическое хлорирование зависит от многих факторов, таких как: наличие хлорид-ионов, вид органического субстрата, температура и определенный вид микроорганизмов. Как правило, образование ХОС происходит в почвенной среде. Данные по образованию ХОС в пластовых условиях в литературе отсутствует. Следует отметить, низкую вероятность микробиологического хлорирования органических молекул в пластовых условиях, т.к. в большинстве случаев в анаэробных условиях протекает процесс дехлорирования ХОС с образованием хлорид-ионов [15]. Кроме того, пластовые температуры более 70°С губительны для пластовой микрофлоры. В рамках осадочно-миграционной теории происхождения нефти ХОС могут образовываться в результате термических и термокаталитических процессов превращений органических веществ на начальной стадии формирования нефтяных месторождений.

Установлено, что хлорсодержащие соединения в нефти в основном концентрируются в высокомолекулярных компонентах (асфальтенах), причем была обнаружена тесная взаимосвязь между содержанием асфальтенов и галогенов в нефти. В работах ОАО «ВНИИ НП» было показано, что содержание хлора в асфальтенах примерно в 10 раз больше, чем в исходной нефти [16, 17]. Результаты масс-спектрометрических анализов, проведенных в асфальтенах Арланской нефти, показали присутствие ХОС двух типов: содержащие никель и ванадий, и не содержащие металлы. Так, например, ХОС, идентифицированные в асфальтенах Самотлорской нефти, не содержат ванадий и никель (табл. 1).

Органические соединения хлора при фракционировании асфальтенов концентрируются преимущественно в полярных фракциях в виде поликонденсированных ароматических соединений с высокой степенью ароматичности и низким атомным соотношением водород: углерод [18–20]. Как видно из табл. 1, идентифицированные в асфальтенах соединения хлора имеют в своем составе атомы азота, обладающие основными свойствами, и это может свидетельствовать о наличии в исходной нефти хлоридных солей высокомолекулярных гетероциклических азотсодержащих соединений, разлагающихся или претерпевающих структурные изменения с образованием ХОС при термическом воздействии. Наличие органически связанных хлорид-ионов в нефти было установлено в работе [21] при определении путем экстракций содержания не извлекаемых хлорид-ионов в скважинных жидкостях нефтегазовых месторождений, расположенных в разных частях планеты. Последовательная экстракция исходных нефтей показала, что при

Таблица 2. Зависимость содержания ХОС в асфальтенах от элементного состава и кислотности пластовой воды [16, 22]

Месторождение нефти	Содержание ХОС в асфальтенах, мас. %	Элементный состав асфальтенов				pH пластовой воды
		C	H	S	N	
Ромашкинское	0.10–0.135	83.66	7.87	4.52	1.19	5.4
Самотлорское	0.07	85.93	9.19	1.76	1.69	8.2
Арланское	0.10–0.135	н/д				6.5

первом извлечении экстрагируется только часть хлоридов, содержащая катионы металлов (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}); второй и последующими экстракциями постепенно были выделены оставшиеся хлориды, в основном не содержащие катионов металлов. Данный дисбаланс между содержанием хлорид-ионов и катионов металлов может указывать на присутствие неметаллических хлоридов — гидрохлоридов высокомолекулярных гетероциклических азотсодержащих соединений.

Проведенные масс-спектрометрические исследования Северо-Африканской нефти, содержащей наиболее высокое количество неизвлекаемых хлоридов, показали присутствие в нефти гетероароматических соединений в основном с двумя атомами азота со степенью ненасыщенности от 10 до 15 и с числом атомов углерода от 20 до 35 [21]. Большое число атомов углерода в этих соединениях также указывает на наличие больших алкильных заместителей, которые придают гидрохлоридам гетероциклических азотсодержащих соединений сильное сродство к нефти и затрудняет удаление хлорид-ионов.

Содержание азота в нефти (в основном в смолистых ее веществах) по различным источникам может доходить до 1.7%. Однако, в работе [22] при изучении асфальтенов Самотлорского, Ромашкинского и Арланского месторождений нефти не было обнаружено прямой зависимости между содержанием ХОС и азота в асфальтенах (табл. 2). В асфальтенах самотлорской нефти, содержащих 1.69% азота, количество органических хлоридов было значительно меньше, чем в асфальтенах с меньшим содержанием азота. Вероятнее всего, это связано с физико-химическими показателями пластовых вод данных месторождений, в частности, с кислотностью и содержанием хлорид-ионов в пластовой воде. Как показывает практика, выделение хлороводорода при переработке нефти из месторождений, содержащих кислые пластовые воды, значительно больше, чем при перегонке нефти с нейтральными и щелочными пластовыми водами.

Ионную природу связи хлора с компонентами нефти объясняет еще тот факт, что после обработки частично обессоленной нефти раствором органической кислоты количество выделившегося хлороводорода при ее перегонке значительно ниже, чем после предварительной обработки щелочью. Из лабораторных исследований [16] следует, что после обработки образца Арланской нефти щелочью (NaOH), *n*-толуолсульфокислотой (*p*-TsOH) и комбинацией этих реагентов при перегонке наблюдалось снижение выделения коррозионно-агрессивного HCl на 55–93%. Эффективность удаления хлоридов при действии (*p*-TsOH) составила 83%, что существенно выше, чем щелочью (55%). Вероятнее всего, реакция щелочи с хлоридами высокомолекулярных гетероциклических азотсодержащих соединений, находящихся, в основном, в асфальтенах, обратима (схема 2). В то время как, при взаимодействии этих соединений с органической кислотой происходит вытеснение хлорид-ионов в воду с образованием органических солей азотсодержащих соединений, имеющих большее сродство к нефти (растворимость в нефти). Применение додецилбензолсульфоновой кислоты (DBSA) также показало высокую эффективность при обессоливании сырой нефти [21].

Хлориды высокомолекулярных соединений нефти при перегонке могут разлагаться и/или претерпевать структурные изменения в результате термического воздействия с образованием ХОС. Как было показано высшее (рисунок) для большинства образцов нефти отмечается наибольшее содержа-

$$[R_3NH]^+ Cl^-_{org} + NaOH_{aq} \rightleftharpoons [R_3NH]^+ OH^-_{org} + NaCl_{aq}$$

$$[R_3NH]^+ Cl^-_{org} + RC_6H_4SO_3H_{aq} \rightleftharpoons [R_3NH]^+ RC_6H_4SO^-_{3org} + HCl_{aq}$$

Схема 2. Вероятная схема образования хлорид-ионов в водной фазе при обработке нефти щелочью и органической кислотой (*p*-TsOH, DBSA).

ние ХОС во фракциях, выкипающих выше 350°C [10, 17], что дополнительно подтверждает теорию концентрирования природных хлорсодержащих соединений в высокомолекулярных компонентах нефти (асфальтенах). Сведения об установлении химической природы ХОС во фракциях нефти малочисленны, особенно это касается высококипящих ХОС со сложным молекулярным составом. Исследования генезиса нативного хлора в нефти осложнены многообразием конденсированных циклических структур, содержащих гетероатомы и металлы, что требует применения сложных инструментальных методов анализа. В единичных работах [23–26] по изучению ХОС в высококипящих фракциях нефти сообщается о присутствии хлораренов с различными функциональными группами (–NH_2, –COOH и др.). Следует отметить, что в основном хлорсодержащие соединения идентифицированы в остатках перегонки нефти или же в продуктах деструкции асфальтенов. В этой связи не совсем корректно говорить, что геохимическая природа хлора в нефти представлена только ХОС смол и асфальтенов; нужно иметь четкое понимание, какими методами и в каких продуктах были идентифицированы ХОС. Очевидно, что хлориды высокомолекулярных соединений нефти при перегонке могут разлагаться и/или претерпевать структурные изменения в результате термического воздействия с образованием ХОС, и выступать как дополнительный источник образования хлористого водорода в процессах переработки нефти. При этом вероятно образование низкомолекулярных соединений хлора, которые определяют неотъемлемый природный фон ХОС в нефти при анализе в промысловых лабораториях методами ГОСТ 52247-2004 «Нефть. Методы определения хлорорганических соединений». Основная же часть нативного хлора концентрируются в тяжелых фракциях перегонки нефти и в кубовом остатке.

Техногенные пути образования хлорорганических соединений в нефти

Техногенная природа хлорорганических соединений в нефти обусловлена, в основном, химическими реагентами, содержащими органические хлориды в своем составе. Процесс добычи, подготовки и транспортировки нефти неизбежно связан с применением химических реагентов. При этом подача реагентов осуществляется как постоянным дозированием, так и периодическими обработками. В настоящее время наблюдается тенденция роста ассортиментов и объемов производимых и потребляемых химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности. Регламентирующим документом по применению химических реагентов, для безопасного их использования в процессах добычи, подготовки и транспортировки нефти, является ГОСТ Р 54567-2011 «Нефть. Требования к химическим продуктам, обеспечивающие безопасное применение их в нефтяной отрасли». Дополнительно в июле 2017 г. вступил в действие Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию (ТР ЕАЭС 045/2017)», по которому при изготовлении (производстве) и транспортировке нефти не допускается применение химических реагентов, содержащих ХОС. Следует отметить, что в ГОСТ Р 54567-2011 и ТР ЕАЭС 045/2017 не прописаны методики определения содержания ХОС в химических реагентах. На сегодняшний день существуют отдельные единичные методики по определению ХОС в химических реагентах [27–30], заключающиеся:

– в экстракции органическими растворителями химреагента с последующим хроматографическим или рентгенофлуоресцентным методом определения ХОС в экстракте;

– в изучении увеличения содержания ХОС во фракции нафты до и после добавления химического реагента в нефть.

Таблица 3. Хлорорганические соединения, идентифицированные в нефтяных фракциях

Наименование ХОС	Брутто формула	Температура кипения ХОС, °C	Фракции нефти, в которых идентифицированы ХОС
Четыреххлористый углерод	CCl_4	76.7	Нафта
Хлороформ	$CHCl_3$	61.2	Нафта
Дихлорметан	CH_2Cl_2	39.8	Нафта
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	$C_2H_2Cl_4$	146.2	Нафта
Гексахлорэтан	C_2Cl_6	187.0	Бензиновая
Трихлорэтан	$C_2H_3Cl_3$	74.1	Бензиновая
1,2-Дихлорэтан	$C_2H_4Cl_2$	83.5	Нафта
1,1-Дихлорэтан	$C_2H_4Cl_2$	57.2	Бензиновая
Тетрахлорэтилен	C_2Cl_4	121.0	Нафта, бензиновая, керосиновая, легкое дизельное топливо
Трихлорэтилен	C_2HCl_3	87.2	Нафта, бензиновая, керосиновая, легкое дизельное топливо
1,1,1,3-Тетрахлорпропан	$C_3H_4Cl_4$	159.0	Бензиновая
1,2,3-Трихлорпропан	$C_3H_5Cl_3$	158.0	Бензиновая
1,2-Дихлорпропан	$C_3H_6Cl_2$	96.4	Нафта
2-Хлорпропан	C_3H_7Cl	36.5	Бензиновая
1,2,3-Трихлорпропен	$C_3H_3Cl_3$	145.0	Нафта
1-Хлорпропен	C_3H_5Cl	31.0	Бензиновая
2-Хлорпропен	C_3H_5Cl	22.6	Нафта
2,3-Дихлорбутан	$C_4H_8Cl_2$	116.0	Бензиновая
1,4-Дихлорбутан	$C_4H_8Cl_2$	161.0	Бензиновая
1,2,4-Трихлорбензол	$C_6H_3Cl_3$	213.5	Бензиновая
1,2-Дихлорбензол	$C_6H_4Cl_2$	183.0	Нафта, бензиновая
Бензилхлорид	C_7H_7Cl	179.3	Нафта
3-Хлор-2-метиланилин	C_7H_8NCl	117.0	Нафта, бензиновая, керосиновая, легкое дизельное топливо
4-Хлор-2-метиланилин	C_7H_8NCl	241.0	Дизельное топливо
5-Хлор-2-метиланилин	C_7H_8NCl	239.0	Нафта, бензиновая, керосиновая, легкое дизельное топливо
2,4-Дихлор-6-метиланилин	$C_7H_7NCl_2$	82–84	Нафта, бензиновая, керосиновая, легкое дизельное топливо
4-Хлор-3-метилбензойная кислота	$C_8H_7O_2Cl$	299.0	Нефтяной кокс
4-Хлор-2,3-диметилбензойная кислота	$C_9H_9O_2Cl$	–	Нефтяной кокс
4-Хлорфталевая кислота	$C_8H_5O_4Cl$	–	Нефтяной кокс
Дихлорнафталин поликарбоновые кислоты	–	–	Нефтяной кокс

В природной нефти легких ХОС нет, однако они могут привноситься в нефть в результате каких-либо геолого-технических мероприятий в скважине, либо после использования различных химических реагентов в процессе добычи, подготовки и транспортировки нефти. В основном это хлорсодержащие соединения, такие как хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорэтилен, дихлорэтан, трихлорэтилен и им подобные. Перечень индивидуальных ХОС, идентифицированных во фракциях нефти методами газовой хроматографией с электронозахватным детектором и ГХ/МС, представлен в табл. 3 [12, 24, 31–34]. В ней объединены данные из разных литературных источников, указывающих на обнаружение ХОС в различных фракциях нефти. Надо сказать, что закономерности

Таблица 4. Температура разложения ЧАС

ЧАС	Формула	Температура разложения, °C
Дистеарилдиметиламмоний хлорид	$[(R)_2(CH_3)_2N]^+Cl$ $R = C_{16}/C_{18}$	210
Гексадецилтриметиламмоний хлорид	$[(C_{16}H_{33})(CH_3)_3N]^+Cl^-$	260
Алкилдиметилбензиламмоний хлорид	$[(R)(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)N]^+Cl^-$ $R = C_{12}/C_{14}$	200
Гексадецилтриметиламмоний бромид	$[(C_{16}H_{33})(CH_3)_3N]^+Br^-$	270
Аллилтриэтиламмоний хлорид	$[(CH_2CH{=}CH_2)(C_2H_5)_3N]^+Cl^-$	240
Триэтилбензиламмоний хлорид	$[(C_2H_5)_3(C_6H_5CH_2)N]^+Cl^-$	240
Тетрабутиламмоний хлорид	$[(C_4H_9)_4N]^+Cl^-$	260
Тетраэтиламмоний иодид	$[(C_2H_5)_4N]^+I^-$	440
Тетраметиламмоний гексафторфосфат	$[(CH_3)_4N]^+PF_6^-$	500
Тетраэтиламмоний гексафторфосфат	$[(C_2H_5)_4N]^+PF_6^-$	430

между температурой кипения ХОС и температурой кипения фракций перегонки нефти не наблюдаются. Так, в более легких фракциях может оказаться ХОС с температурой кипения выше, чем температура кипения фракции нефти.

Влияние постоянно дозируемых в нефть химических реагентов легче прогнозировать и предотвращать нежелательные последствия. Аномальное увеличение содержание ХОС, фиксируемое в промысловых лабораториях, может происходить при отсутствии входного контроля химреагентов по параметру «массовая доля ХОС» или при применении периодических обработок. К таким периодическим обработкам можно отнести методы увеличения нефтеотдачи, технологические промывки скважин и удаление асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО) кислотами и/или углеводородными растворителями. Применение растворителей при обработке призабойных зон, промывке скважин и трубопроводов является одним из вероятных источников техногенных ХОС. Так, например, в рамках лабораторных исследований, проведенных сотрудниками ООО «РН-БашНИПИнефть» по изучению влияния дозировки и класса применяемых химических реагентов на увеличение массовой доли ХОС в нефти, было установлено, что растворители АСПО при дозировке 374 и 1088 мг/л приводили к увеличению содержания ХОС в нефти на 3 ppm [35]. Увеличение содержания ХОС в нефти после добавления химического реагента говорит о присутствии значительного количества ХОС в реагенте. Причиной этого может служить применение в растворителях АСПО запрещенных хлорорганических растворителей, известных своей высокой растворяющей способностью, или применение некачественных компонентов растворителей, а также отсутствие контроля качества на выпускаемую продукцию. Как показывают исследования, проведенные специалистами ООО «ГЦСС Нефтепромхим» [36, 37], большинство химических растворителей содержат в своем составе ХОС. Из проверенных четырнадцати сольвентов, шесть оказались загрязнены ХОС вне зависимости от классификации по чистоте («ч.», «ч.д.а» и «х.ч.»). В связи с этим, производителям нефтепромысловой химии рекомендуется осуществлять входной контроль химических реактивов по параметру «массовая доля ХОС».

Кроме того, с 01 января 2021 г. вступило в силу изменение № 1 к ГОСТ Р 54567-2011, по которому химические реагенты не должны содержать в своем составе ЧАС (класс поверхностно-активных веществ, обладающих эмульгирующими, ингибирующими и бактерицидными свойствами [38]), способных разлагаться с образованием ХОС.

Как показывают термогравиметрические исследования [39], соли ЧАС разлагаются при нагревании [40] (табл. 4) и температура их разложения зависит от симметрии катиона, природы аниона и катиона [41, 42]. Так, соли с высокосимметричным катионом более стабильны, нежели с несимме-

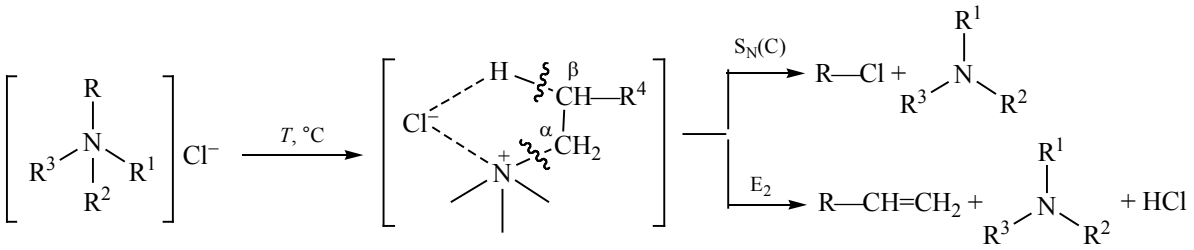


Схема 3. Вероятные механизмы термической деструкции хлоридов четвертичного аммония.

тричным. Термостабильность галогеновых солей четвертичного аммония уменьшается в ряду: $I^- > Br^- >> Cl^- > F^-$.

Начальная стадия термического разложения ЧАС может протекать по двум возможным механизмам: нуклеофильное замещение при четвертичном азоте $S_N(C)$ и β-элиминирование (E_2) (схема 3). Термическая деструкция ЧАС по механизму β-элиминирования осуществляется при одновременном гетеролитическом разрыве связей C_β–H и C_α–N^+, а деструкция по механизму нуклеофильного замещения – разрывом связи C_α–N^+ и образованием ХОС. При отсутствии β-водородного атома, в случае метильных и бензильных заместителей при атоме азота, реакция β-элиминирования невозможна и процесс протекает как реакция нуклеофильного замещения. Следует отметить, что термический распад ЧАС при более низких температурах (до 300°C) предпочтительно протекает по механизму нуклеофильного замещения, при более высоких – по механизму β-элиминирования:

Принято считать, что ЧАС ($[RR^1R^2R^3N]^+X^-$) – прекурсоры ХОС. Однако без уточнения структуры данное утверждение не совсем корректно, т.к. только хлориды ($X^- = Cl^-$) четвертичного аммония разлагаются с образованием ХОС. Максимальная рабочая температура для большинства поверхностно-активных веществ на основе хлоридов четвертичного аммония составляет 150°C, а температура разложения с образованием ХОС не превышает 260°C, и в связи с этим данные соединения могут служить дополнительным источником образования ХОС при переработке нефти.

Другим потенциальным источником образования ХОС является применение кислотных составов для повышения эффективности разработки карбонатных коллекторов. В большинстве случаев основной компонент кислотных составов – соляная кислота, содержащая специальные добавки.

С одной стороны, использование различных добавок позволяет замедлить кислотную коррозию материалов, исключить выпадение вторичных осадков, предотвратить образование стойких водонефтяных эмульсий и повысить эффективность кислотных обработок. С другой стороны, применение добавок способствует образованию *in situ* ХОС в кислотных составах. В работе [43] по результатам лабораторных исследований было установлено, что большинство кислотных составов содержат ХОС, представленные, в основном, хлорпроизводными парафинов и аминопарафинов. Так, присутствие хлорпарафинов может быть связано с продуктами взаимодействия соляной кислоты с примесью, содержащейся в используемом ингибиторе, или применением кислоты, полученной из абгазного хлористого водорода, являющимся побочным продуктом хлорорганических производств, содеращим примеси органически связанного хлора. Основные примеси абгазного хлористого водорода представлены изомерами моно-, ди- и трихлорпропанов, хлорпроизводными этана, тетрахлорметаном, хлороформом, хлорбензолом и хлорбутенами [44]. Возможная же причина регистрации хлорпроизводных аминопарафинов связана с применением ингибиторов коррозии в кислотных составах.

Техногенная природа ХОС в результате применения кислотных составов обусловлена также взаимодействием соляной кислоты с самой нефтью при проведении солянокислотных обработок при разработке карбонатных коллекторов. По результатам проведенных экспериментов [45] и по оценке влияния солянокислотных обработок на процесс

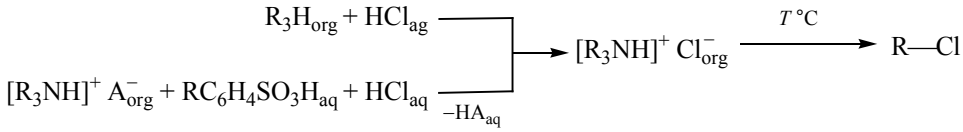


Схема 4. Вероятные механизмы образования гидрохлоридов высокомолекулярных азотсодержащих соединений в нефти при солянокислотных обработках.

образования ХОС в нефти были сделаны следующие выводы: ароматические и непредельные углеводороды нефти, в отличие от алифатических соединений, более склонны к образованию ХОС. Соединения, содержащие гидроксильные группы, также могут реагировать с соляной кислотой с образованием ХОС. Кроме того, содержание ХОС в нефти при кислотных обработках зависит как от концентрации кислоты и температуры, так и от типа породы [41].

Другой немаловажный фактор образования ХОС – наличие в нефти высокомолекулярных гетероциклических азотсодержащих соединений [46], способных образовывать соли при взаимодействии с соляной кислотой (схема 4).

Хлоридные соли неметаллов [21] редко упоминаются в литературе, а их происхождение и наличие в сырой нефти, особенно в тяжелой, практически не обсуждается. Данные соли практически не удаляются при промывке водой и при термическом воздействии могут привести к образованию ХОС. Кроме того, возможно электрофильное присоединение HCl к неароматическим циклическим и гетероциклическим соединениям, входящими в состав асфальто-смоло-парафиновых фракций нефти, по кратным связям [47, 48].

Таким образом, образование ХОС в нефти при солянокислотных обработках зависит как от присутствия природных реакционноспособных соединений самой нефти, так и от введенных химических реагентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В сырой нефти в основном присутствуют два типа ХОС, один из которых является природным неотъемлемым компонентом сырой нефти, а другой представляет собой хлорсодержащие нефтепромысловые реагенты, применяемые на различных этапах добычи, транспортировки и подготовки нефти, а также продукты их термических и химических превращений.

Природные (нативные) ХОС в нефти представлены в основном органическими солями, содержащими хлорид-ионы, и хлорсодержащими лигандами в металлических комплексах, входящими в состав смолисто-асфальтеновых веществ. Их содержание зависит от природы нефти и физико-химических свойств пластовых вод. В нативных органических хлоридах нефти атом хлора находится не в ковалентном, а в ионном состоянии, но при перегонке они могут разлагаться или претерпевать структурные изменения в результате термического воздействия с образованием ХОС. При этом вероятно формирование низкомолекулярных соединений хлора, которые перераспределяются по фракциям нефти, а не крекированные ХОС в основном концентрируются в остатке после перегонки.

Основной вклад содержания хлорорганических соединений при их аномальных проявлениях в объеме партии нефти, фиксируемых в промысловых лабораториях, связан с техногенным характером – применением химических реагентов, содержащих ХОС/прекурсоры ХОС, и с использованием солянокислотных составов для интенсификации притока нефти. Наличие ХОС в химических реагентах обусловлено в основном нарушением технологии производства нефтепромысловых реагентов и/или отсутствием контроля качества выпускаемой продукции по содержанию ХОС.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бадамшин Александр Георгиевич, Scopus Author ID: 55790006700, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2963-0853

Носов Василий Викторович, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4711-4489.

Пресняков Александр Юрьевич, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9250-1261

Волошин Александр Иосифович, д.х.н., Scopus Author ID: 7102741013, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2717-5930

Невядовский Евгений Юрьевич, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7963-3841

Докичев Владимир Анатольевич, д.х.н., проф., Scopus Author ID: 6603864276, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0150-4628

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И.* Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск: Наука, 1983. 236 с.
2. *Ma R., Zhu J.H., Wu B.C., Xue J.X.* Distribution and hazards of organic chlorides in crude oil andits distillates // Petroleum Refinery Engineering. 2016. V. 46. № 4. P. 60–64.
3. *Денисов Е.Т., Покидова Т.С.* Реакционная способность алкилгалогенидов в реакциях согласованного молекулярного распада (обзор) // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 113–124. https://doi.org/10.7868/S002824211802-001X [*Denisov E.T., Pokidova T.S.* Reactivity of alkyl halides in concerted molecular decomposition reactions (Review) // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. P. 163–173. https://doi.org/10.1134/S0965544118030076]
4. *Xiaohui L, Bencheng W, Jianhua Z.* Hazards of organic chloride to petroleum processing in chinese refineries and industrial countermeasures // Progress Petrochem Sci. 2018. V. 2. № 3. P. 204–207. PPS.000539. https://doi.org/10.31031/PPS.2018.02.000539
5. *Кац Н.Г., Стариков В.П., Парфенова С.Н.* Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии. Учебное пособие. М.: Машиностроение, 2011. 436 с.
6. *Medvedeva M.L., Gorelik A.A.* Corrosion and protection of atmospheric rectification towers during an increase in the corrosivity of crude oil // Protection of Metals. 2002. V. 38. № 5. P. 497–499. https://doi.org/10.1023/A:1020367300919
7. *Gutzeit J.* Effect of organic chloride contamination of crude oil on refinery corrosion. Houston: TX: NACE International, 2000. Paper 00694.
8. *Sun A., Fan D.* Prediction, monitoring, and control of ammonium chloride corrosion in refining processes. San Antonio: TX: NACE International., 2010. Paper 10359.
9. *Wu B., Li Y., Li X., Zhu J., Ma R., Hu Sh.* Organochlorine compounds with low boiling point in desalted crude oil: identification and conversion // Energy Fuels. 2018. V. 32. № 6. P. 6475–6481. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00205
10. *Миллер В.К., Марочкин Д.В., Носков Ю.Г., Корнеева Г.А.* Природа хлорорганических соединений в нефти и нефтяных фракциях // Технологии нефти и газа. 2020. № 6. С. 3–10. https://doi.org/10.32935/1815-2600-2020-131-6-3-10
11. *Глаголева О.Ф., Капустин В.М.* Повышение эффективности процессов подготовки и переработки нефти (обзор). Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 6. С. 745–754. https://doi.org/10.31857/S002824212006009X [*Glagoleva O.F., Kapustin V.M.* Improving the efficiency of oil treating and refining processes (Review)] // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. P. 1207–1215. https://doi.org/10.1134/S0965544120110092]
12. *Li X., Wu B.* Understanding to the composition and structure of organic chlorides in petroleum and its distillates // Pet. Sci. Technol. 2019. V. 37. P. 119–126. https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514407
13. *Водяницкий Ю.Н., Макаров М.И.* Хлорорганические соединения и биогеохимический цикл хлора в почвах (обзор) // Почвоведение. 2017. № 9. С. 1065–1073. https://doi.org/10.7868/S0032180X17090118. [*Vodyanitskii Y.N., Makarov M.I.* Organochlorine compounds and the biogeochemical cycle of chlorine in soils: A review // Eurasian Soil Sci. 2017. V. 50. № 9. P. 1025–1032. https://doi.org/10.1134/S1064229317090113]
14. *Gribble G.W.* Newly discovered naturally occurring organohalogens // Arkivoc. 2018. Part I. P. 372–410. https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.610
15. *Atashgahi S., Liebensteiner M.G., Janssen D.B., Smidt H., Stams A.J.M., Sipkema D.* Microbial synthesis and transformation of inorganic and organic chlorine compounds // Frontiers in Microbiology. 2018. V. 9. Article 3079. P. 1–22. https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.03079
16. *Хуторянский Ф.М.* ХОС. Распределение по фракциям и способы удаления из нефти на стадии ее подготовки к переработке // Мир нефтепродуктов. 2002. № 4. С. 9–13.
17. *Хуторянский Ф.М.* Хлорорганические соединения в нефти. История вопроса и проблемы настоящего // Мир нефтепродуктов. 2002. № 3. С. 6–7.
18. *Kaminski T.J., Fogler H.S., Wolf N., Wattana P., Mariral A.* Classification of asphaltenes via fractionation and the effect of heteroatom content on dissolution kinetics //

Energy Fuels. 2000. V. 14. № 1. P. 25–30. https://doi.org/10.1021/ef990111n
19. *Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Romanov G.V.* Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 10. P. 993–1008. https://doi.org/10.1070/RC2011v080nl0ABEH004174
20. *Juyal P., Merino–Garcia D., Andersen S.* Effect on molecular interactions of chemical alteration of petroleum asphaltenes // Energy Fuels. 2005. V. 19. № 4. P. 1272–1281. https://doi.org/10.1021/ef050012b
21. *Huang K.G., Zhu Y.A.* Characterization of nonmetal chloride salts and their removal from crude oil // ACS Symp. Ser. 2019. V. 1320. P. 311–326. https://doi.org/10.1021/bk-2019-1320.ch012
22. *Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М.* Технология обессоливания нефти на нефтеперерабатывающих предприятиях. М.: Химия, 1985. 168 с.
23. *Lv J.-H., Wei X.-Y., Wang Y.-H., Wang T.-M., Liu J., Zhang D.-D., Zong Z.-M.* Characterization of condensed aromatics and heteroatomic species in Yanshan petroleum coke through ruthenium ion-catalyzed oxidation using three mass spectrometers // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 61758–61770. https://doi.org/10.1039/C6RA09194F
24. *Lv J.-H., Wei X.-Y., Qing Y., Wang Y.-H., Wen Z., Zhu Y., Wang Y.-G., Zong Z.-M.* Insight into the structural features of macromolecular aromatic species in Huolinguole lignite through ruthenium ion-catalyzed oxidation // Fuel. 2014. V. 128. P. 231–239. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.007
25. *Liu H.Q., Wen H., Wen F.Q.* Qualitative and quantitative analysis of organic chlorides in gasoline by GC–ECD // Chin. J. Anal. Lab. 2016. V. 8. № 35. P. 945–949.
26. *Li X., Wu B., Zhu J.* Characterization of organic chlorides from atmospheric residue of crude oil: Part I. Gas chromatography–mass spectrometry // Sci. Fed. J. Pet. 2018. № 2. P. 1–7.
27. *Григорьев А.В., Леванова О.В., Тюменцев М.С., Фролова А.В., Лестев А.Е., Ризванова Г.Д.* Определение хлорорганических соединений в химических реагентах, применяемых при добыче, транспортировке и переработке нефти, рентгенофлуоресцентным методом // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2021. № 1. С. 6–11.
28. ФР.1.31.2020.38044 «СТО 34658018-002-2020 «Методика (метод) измерений. Определение содержания органических хлоридов (ОХ) в нефтепромысловых химреагентах, нефти, нефтепродуктах и нефтепромысловых жидкостях методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии».
29. ФР.1.31.2018.29025 «Химические продукты. Определение массовой доли легколетучих хлорорганических соединений хроматографическим методом. Методика (метод) измерений».
30. *Лестев А.Е., Фролова А.В.* Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора // Патент РФ № 2713166. 2020.
31. *Shi J.G., Yang D.F., Han J.H.* Qualitative and quantitative analysis for organic chlorides in naphtha // Petroleum Processing and Petrochemicals. 2013. V. 44. № 8. P. 85–89. (in Chinese)
32. *Ma R., Zhu J.H., Wu B.C., Li X.H.* Distribution, qualitative and quantitative of chlorides in distillates of SL crude oil // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 1. P. 374–378. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02527
33. *Wu B.C., Li Y.F., Li X.H., Zhu J.H.* Distribution and identification of chlorides in distillates from YS crude oil // Energy Fuels. 2015. V. 29. № 3. P. 1391–1396. https://doi.org/10.1021/ef502450w
34. *Подлеснова Е.В., Ботин А.А., Дмитриева А.А., Вартапетян А.Р., Леонтьева С.А.* Хроматографический метод определения хлорорганических соединений в нефти // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 5. С. 581–587. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/1173
35. *Носов В.В., Пресняков А.Ю., Бадамшин А.Г., Невядовский Е.Ю., Волошин А.И., Докичев В.А.* Хлорорганические соединения в нефти: проблемы и решения // Нефтяное хозяйство. 2021. № 4. С. 110–113. https://doi.org/10.24887/0028-2448-2021-4-110-113
36. *Фролова А.В., Лестев А.Е., Миронова Е.В., Ризванова Г.Д., Богомолов П.А.* Оценка содержания хлорорганических соединений в химических реактивах, применяемых в производственных процессах добычи, подготовки и транспортировки нефти // Инженерная практика. 2020. № 9. С. 67–69.
37. *Лестев А.Е., Миронова Е.В., Богомолов П.А., Ившин Я.В., Межевич Ж.В.* Кулонометрический анализ содержания хлорорганических соединений в промышленно выпускаемых химических реактивах // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23. № 11. С. 23–27.
38. *Угрюмов О.В., Ившин Я.В.* Азотфосфорсодержащие ингибиторы коррозии нефтепромыслового оборудования. Казань: КГУ. 2009. 213 с.
39. *Barbosa R., Souza D.D., Araújo E.M., Mélo T.J.A.* Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais. Parte I // Cerâmica. 2010. V. 56. P. 376–380. https://doi.org/10.1590/S0366-69132010000400010
40. *Синёв А.В.,. Девяшин Т.В, Кунакова А.М., Сайфутдинова Л.Р., Усманова Ф.Г., Крикун А.Н., Лестев А.Е.* Образование легколетучих хлорорганических соединений при первичной перегонке нефти в

результате разложения химических реагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых соединений // PRONEФТЬ. Профессионально о нефти. 2019. № 4(14). С. 63–69. https://doi.org/10.24887/2587-7399-2019-4-63-69

41. *Zhuravlev O.E., Nikol'skii V.M., Voronchikhina L.I.* Thermal stability of quaternary ammonium hexafluorophosphates and halides // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 6. P. 824–830. https://doi.org/10.1134/S1070427213060062
42. *Voronchikhina L.I., Zhuravlev O.E., Verolainen N.V., Krotova N.I.* Effect of the cation structure on the thermal stability of ionic liquids, quaternary ammonium tetrachloroferrates(III) // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 6. P. 1314–1318. https://doi.org/10.1134/S1070363216060153
43. *Козлов С.А., Фролов Д.А., Кузьмина Е.П., Кириллов А.С., Коновалов В.В., Склюев П.В., Алексеева Н.И.* Установление причин образования хлорорганических соединений в товарной нефти // Нефтепромысловое дело. 2019. № 5 (605). С. 64–69. https://doi.org/10.30713/0207-2351-2019-5(605)-64-69
44. *Зелинская Е.В.* Комплексное устойчивое управление отходами. Химическая и нефтехимическая промышленность: учебное пособие. М.: Издательский дом Академии естествознания, 2016. 458 с.
45. *Татьянина О.С., Абдрахманова Л.М., Судыкин С.Н., Жилина Е.В.* Оценка влияния соляной кислоты на процесс образования хлорорганических соединений в нефти // Сб. науч. Трудов. ТатНИПИнефть. 2017. С. 363–369.
46. *Ok S., Rajasekaran N., Sabti M.A., Joseph G.A.* Спектроскопический анализ асфальтенов нефти на молекулярном уровне // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 520–528. https://doi.org/10.31857/S0028242120040115 [*Ok S., Rajasekaran N., Sabti M.A., Joseph G.A.* Spectroscopic analysis of crude oil asphaltenes at molecular level // Petrol. Chemistry. V. 60. P. 802–809. https://doi.org/10.1134/S0965544120070117]
47. *Chang C.-L., Scott F.H.* Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. 2. Study of theasphaltene-amphiphile interactions and structures using fourier transform infrared spectroscopy and small-angle X-ray scattering techniques // Langmuir. 1994. V. 10. P. 1758–1766. https://doi.org/10.1021/la00018a023
48. *Давлетшина Л.Ф., Толстых Л.И., Михайлова П.С.* О необходимости изучения особенностей поведения углеводородов для повышения эффективности кислотных обработок скважин // Территория нефтегаз. 2016. № 4. С. 90–96.