

اهمیت اندازه‌گیری و کنترل میزان ترکیبات کلراید آلی در نفت خام و مطالعه تأثیرات آن بر روی فرآورده‌های استحصال

مهدی شیری برانقار*، مدیریت نظارت بر تولید نفت و گاز

اطلاعات مقاله

تاریخ ارسال نویسنده: ۹۵/۱۰/۰۱

تاریخ ارسال به داور: ۹۵/۱۰/۰۱

تاریخ پذیرش داور: ۹۵/۱۱/۰۶

واژگان کلیدی:

ترکیبات کلراید آلی، مخازن زیرزمینی، فرآیند تولید و فرآورش، کنترل خوردگی

علی‌رغم آنکه شاکله اصلی نفت خام تولیدی از میادین و مخازن، مواد هیدروکربنی می‌باشد، لیکن ناخالصی‌های دیگری همچون آب، نمک، سولفید هیدروژن، دی‌اکسید کربن^۱ و ... نیز در نفت خام موجود است. عمده این ناخالصی‌ها در درون نفت خام و در مخازن زیرزمینی تشکیل و همراه نفت خام از چاه‌ها تولید می‌شوند. از طرفی، ناخالصی‌های دیگری نیز در نفت خام وجود دارند که در حین فرایند تولید و به‌دلایل مختلفی همچون کنترل تولید، کنترل خوردگی و ... به نفت خام اضافه می‌شوند. از جمله این ناخالصی‌ها که جز ذات نفت خام محسوب نمی‌شود و در فرآیند تولید و فرآورش وارد فاز نفت می‌گردد، ترکیبات کلراید آلی است. در این مقاله ضمن بررسی منشاء تشکیل این یون در نفت خام، به اثرات و مشکلات وجود این یون در نفت خام و فرآورده‌ها نیز اشاره می‌گردد. همچنین به نحوه اندازه‌گیری این یون که عمدتاً در مقادیر بسیار کم در نفت خام وجود دارد نیز پرداخته خواهد شد. در انتها نیز راهکارهای مقابله با خطرات ترکیبات یون کلراید آلی شرح داده می‌شود.

مقدمه

مقادیر ناچیز این ماده در نفت خام و سخت‌تر شدن واکاوی آن در نفت خام و همچنین به عدم قطعیت در منشاء تشکیل آن اشاره نمود. از طرفی، پالایشگرها به سبب اضافه شدن این ماده از فرآیندهای بالادستی، کاهش و یا حذف آن را وظیفه مهندسان بالادستی نفت می‌دانند، در حالی که به باور مهندسان نفت نیز کاهش و یا حذف این ماده از فرآیندهای بالادستی در مقایسه با کنترل و یا حذف آن در واحدهای مختلف پالایشگاه، بسیار زمان‌بر و پرهزینه است.

۱- منشاء تشکیل

ترکیبات کلراید آلی به‌صورت مصنوعی به درون نفت خام وارد می‌شوند. حلال‌هایی که در عملیات تولید به عنوان حلال پارافینی یا وکس استفاده می‌شوند، یکی از منابع تشکیل این مواد در نفت خام می‌باشند. همچنین عوامل تمیزکاری که در عملیات مرمت چاه یا خطوط لوله استفاده می‌شوند از منابع دیگر تشکیل این مواد به‌شمار می‌روند [۱].

کلراید آلی موجود در نفت خام به علل گوناگونی به نفت خام اضافه می‌گردند. برخی از عوامل باعث افزایش ترکیبات کلراید آلی به صورت دائمی می‌شوند که از جمله آنها می‌توان به تزریق برخی باکتری‌کش‌ها (بایوساید) به نفت خام در واحدهای فرآورش و همچنین، در زمان تزریق آب یا بخار آب به مخزن اشاره نمود. از طرفی برخی از علل افزایش ترکیبات کلراید

ترکیبات کلراید آلی که گاهی در نفت خام دیده می‌شود، باعث مشکلات عملیاتی از جمله خوردگی^۲ و گرفتگی^۳ تجهیزات و مسمومیت کاتالیستی^۴ در واحدهای پالایشگاه می‌شود. این مواد که به‌صورت طبیعی در نفت خام وجود ندارند و عمدتاً بر اثر عملیات تمیزکاری و همچنین تزریق مواد به نفت خام در زمان تولید و فرآورش اضافه می‌شوند، به قدری می‌توانند پالایشگاه‌ها را دچار مشکلات عملیاتی نمایند که محدوده مجاز آن در نفت خام‌های ورودی به پالایشگاه‌های پیشرفته در حد^۵ ۱ppm تعریف شده است. کنترل میزان مجاز این ماده در نفت خام می‌تواند از مراحل بالادست شامل حفاری چاه، بهره‌برداری و فرآورش و همچنین پایین‌دست شامل مراحل مختلف پالایش صورت پذیرد. واحدهای تقطیر در جو، تقطیر در خلأ و همچنین واحد سولفورزدایی نفتا در پالایشگاه‌ها عمده نقاط مشکل‌زا توسط ترکیبات مذکور می‌باشند. یون کلراید موجود در این ترکیبات در حین برخی فرآیندهای پالایشگاهی با ایجاد شرایط و بستر مناسب به ماده خورنده اسید کلریدریک^۶ تبدیل می‌گردد. همچنین در صورت وجود نیتروژن بالا در نفت خام، شرایط تشکیل کلرید آمونیوم^۷ که باعث گرفتگی تجهیزات می‌شود، ایجاد می‌گردد. مطالعات صورت گرفته بر روی این نوع از ترکیبات کلراید بسیار کمتر از مطالعات ترکیبات کلراید معدنی (نمک‌های معدنی) در نفت خام می‌باشد. از علل بررسی کمتر این موضوع در مقالات پیشین، می‌توان به وجود

* نویسنده‌ی عهده‌دار مکاتبات (Ogpc_q-q@yahoo.com)

(دی کلرومتان^{۱۱}) و $C-CL_4$ (تترا کلرید کربن^{۱۲}) و $C-CL_2=C-CL_2$ (تتراکلرو اتیلن^{۱۳}) اشاره نمود.

۳- مشکلات و خطرات ایجاد شده در اثر افزایش کلراید آلی نفت خام

ترکیبات کلر در نفت خام به دو صورت معدنی و آلی وجود دارند. نمک‌های معدنی شامل کلرید سدیم^{۱۴}، کلرید کلسیم^{۱۵} و کلرید منیزیم^{۱۶} توسط واحد نمک‌زدا در واحدهای بهره‌برداري و همچنین در ورودی‌های پالایشگاه‌ها، نمک‌زدایی شده و به حداقل ممکن می‌رسند. مکانیسم عملکرد نمک‌زداها به این صورت است که توسط مواد شیمیایی، گرما و نیروی الکتریکی و مکانیکی، آب و همچنین نمک‌های محلول در آب (نمک‌های معدنی) را از نفت خام خارج می‌نمایند، در حالی که میزان نمک‌های آلی نفت خام به سبب حل نشدن در آب عمدتاً کاهش نمی‌یابد. بنابراین، این ترکیبات بدون تغییر در واحدهای نمک‌زدایی موجود در ورودی پالایشگاه، وارد واحدهای تقطیر می‌شوند. جدول ۱- میزان کلراید معدنی و آلی را در مراحل مختلف پالایشگاه نشان می‌دهد [۲].

در واحد تقطیر به سبب ایجاد شرایط دمایی پیوند کربن-کلر (C-Cl) در ترکیبات کلراید شکسته می‌شود و یا به جهت هیدرولیز (تجزیه با آب) کلر موجود در ترکیبات کلراید به اسید خورنده HCl در بالاسری برج تقطیر در جو و خلاء تبدیل می‌شود. باقیمانده کلرایدهای غیر هیدرولیز شده به سبب دمای جوش آنها وارد فاز نفتا می‌شوند. جدول ۲- برخی خصوصیات کلرایدهای آلی از جمله دمای جوش آنها را نشان می‌دهد. با دقت در دمای جوش این ترکیبات می‌توان حدس زد که این ترکیبات عمدتاً در محدوده جوش نفتا (دارای دمای جوش ۱۷۵-۱۵ درجه سانتی‌گراد) قرار دارند و لذا وارد فاز نفتا می‌شوند. اگر کلرایدها تحت شرایط برج تقطیر به آسانی هیدرولیز شوند، در آن صورت، برج اتمسفریک و تجهیزات بالای برج تحت تأثیر قرار می‌گیرند و از این رو، کنترل آن نیاز به روش‌های خاص خود دارد. اگر این ترکیبات به آسانی هیدرولیز نشوند و فرار نیز نباشند، در آن صورت برج تقطیر در خلاء و تجهیزات بالای این برج را تحت تأثیر قرار می‌دهد و کنترل این حالت نیز نیاز به روش‌های مختص خود دارد. اما اگر این ترکیبات به آسانی هیدرولیز نشوند و فرار نیز باشند، در آن صورت وارد فاز نفتا شده و واحدهای نفتا هایدروتریتر^{۱۷} را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همچنین شکل ۱- نقاط بحرانی که بر اثر وجود کلراید آلی خوردگی و گرفتگی ایجاد می‌شود در واحدهای تقطیر یک پالایشگاه را نشان می‌دهد.

همانگونه که اشاره گردید مابقی کلرایدهای هیدرولیز نشده وارد فاز نفتا و از آنجا وارد واحد تصفیه هیدروژنی می‌شوند. این

آلی به صورت موقت می‌باشند که به‌عنوان نمونه می‌توان به استفاده از حلال‌های تمیزکننده از جمله تتراکلراید کربن و تری‌کلرو اتیلن اشاره نمود. این حلال‌ها که جهت از میان برداشتن رسوبات و کس و پارافینی و قیر در تأسیسات بالادستی از جمله مخازن ذخیره‌سازی، خطوط لوله و واحدهای فرآورش استفاده می‌شوند، به عقیده محققان مهمترین عامل افزایش موقتی کلراید آلی در نفت خام محسوب می‌شوند. همچنین از دیگر عوامل افزایش یون کلراید آلی می‌توان به حلال‌هایی که در برانگیختگی چاه^{۱۸} به‌عنوان سیال شکاف‌دهنده استفاده می‌شود، نام برد [۱].

۲- فرمول شیمیایی ترکیبات کلراید آلی

این ترکیبات دارای پیوند C-Cl می‌باشند و از مواد آلی تشکیل شده‌اند. به‌عنوان نمونه می‌توان به CH_3-Cl (کلروفرم^{۱۰}) و CH_2Cl_2

۱ | مقایسه میزان کلراید معدنی و آلی در مراحل مختلف پالایشگاه

محل نمونه گیری	میزان کلراید معدنی (ppmw)	میزان کلراید آلی (ppmw)
1. Crude Oil Feed	4 to 10	1 to 8
2. Desalted Crude Oil	0/4 to 1/7	2 to 5
3. Atmospheric Residuum	0/4 to 1/4	1 to 2

۲ | برخی مشخصات فیزیکی و شیمیایی ترکیبات کلراید آلی موجود در نفت خام

نوع ماده	وزن مولکولی	فشار بخار (kpa)	نقطه جوش (°C)	چگالی ویژه
Chloroform	۱۱۹	۲۱	۶۲	۱/۴۸
Carbon Tetrachloride	۱۵۴	۱۲	۷۷	۱/۵۹
Tetrachloroethylene	۱۶۶	۲	۱۲۱	۱/۶
Vinyl Chloride	۶۲	۳۳۷	-۱۳	۰/۹
Chloro Benzene	۱۱۳	۱	۱۳۲	۱/۱۱
Chloroprene	۸۸	۲۳	۵۹	۰/۹۶
FREON 113	۱۸۷	۳۶	۴۸	۱/۵۶
Propylene dichloride	۱۱۳	۲۸	۹۶	۱/۱۶
Dichloro methane	۸۵	۴۷	۴۰	۱/۱۳
Trichloroethylene	۱۳۱	۸	۸۷	۱/۵

آن جدا گردد. پس از انجام عملیات مذکور، برش عاری از سولفید هیدروژن و نمک معدنی، تحت دو روش آزمایش جهت تعیین کلراید آلی قرار می‌گیرد.

روش آزمایش A: برش نفتا پس از توزین به یک کیف جداکننده حاوی معرف سدیم بای فیل ۲۰ منتقل می‌گردد. این معرف به سبب داشتن رادیکال‌های آزاد، کلرایدهای آلی را به کلرایدهای معدنی تبدیل می‌کند. به عبارتی دیگر، معرف مذکور سدیم فلزی را در ترکیبات آلی حل می‌کند. در ادامه، میزان معرف مازاد، اندازه‌گیری شده و با کم کردن از میزان معرف اولیه، معرف مصرفی مشخص و بر این اساس میزان کلراید آلی نیز مشخص می‌گردد.

روش آزمایش B: برش نفتا به درون یک جریان گازی شامل ۸۰٪ اکسیژن و ۲۰٪ گاز بی اثر (آرگون، هلیوم یا نیتروژن) تزریق می‌شود. جریان گاز و نمونه درون لوله احتراق با دمای ۸۰۰ °C نگهداشته می‌شود. تحت این شرایط دمایی، عنصر کلر به یون کلر و کلراید اکسیژن تبدیل می‌شود. در نهایت، این مواد تحت تیتراسیون یون‌های نقره قرار می‌گیرند. بنابراین، با اندازه‌گیری میزان یون نقره، میزان یون کلراید و از آنجا، میزان عنصر کلر مشخص می‌گردد [۴].

۵- روش‌های کاهش یا حذف اثرات یون کلراید آلی در نفت خام

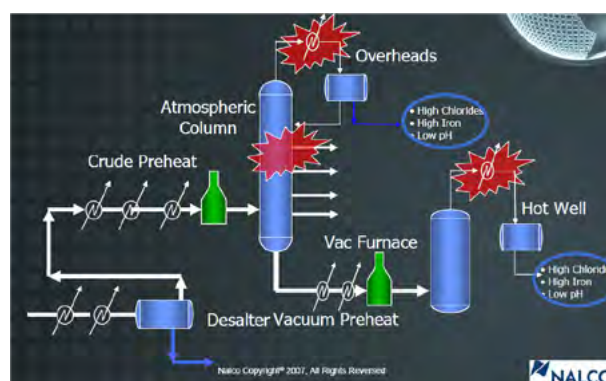
اولین راهکار مقابله با ترکیب کلراید آلی، کنترل منبع تولید است. البته این کنترل منابع می‌باید شامل آنالیز کامل افزودنی‌های نفت خام از بالادست تا پایین دست باشد. به سبب گستردگی این منابع اضافه شده به نفت خام، عملاً کنترل منبع غیرممکن و یا پرهزینه خواهد بود.

راه حل دیگر غلبه بر ترکیبات کلراید آلی، استفاده از اختلاط با نفت خام‌های بدون کلراید آلی است. در صورتی که تجربه نشان دهد میزان یون کلراید آلی در خوراک افزایش دارد و دارای مقدار معینی

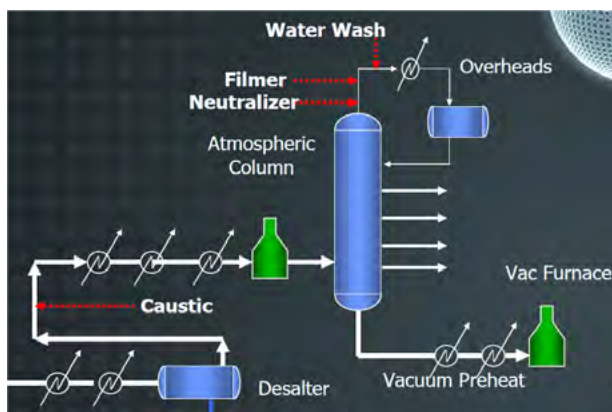
واحد که به HDS^{۱۸} نیز نامیده می‌شود، جهت کاهش گوگرد بنزین استفاده می‌شود، شکل ۲- نیز نقاط بحرانی متأثر از کلراید آلی و خوردگی‌های مرتبط را نشان می‌دهد. [۳]

۴- روش‌های اندازه‌گیری میزان کلراید آلی در نفت خام

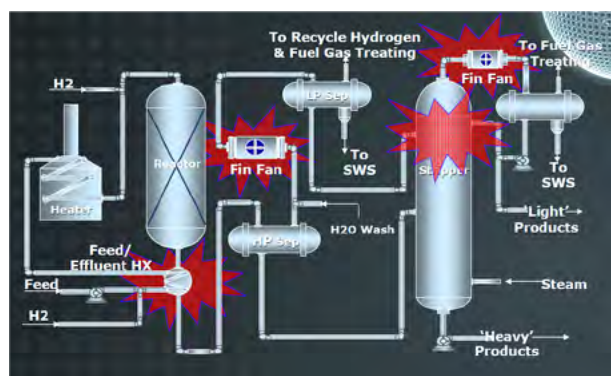
میزان مجاز کلراید آلی برش نفتای نفت خام (TBP < 2040c) کمتر از 1 ppm می‌باشد. بنابراین روش و دستگاه اندازه‌گیری این میزان کلراید می‌باید بسیار دقیق باشد. چندین روش و استاندارد جهت اندازه‌گیری این شاخص معرفی شده است. مهمترین استاندارد اندازه‌گیری میزان کلراید آلی در نفت خام روش ASTM-D4929 می‌باشد. در این استاندارد ابتدا نفت خام مطابق متدهای استاندارد (عمدتاً ASTM-D86) تقطیر می‌شود و برش نفتای آن جدا می‌گردد. در ادامه، این برش توسط یک محلول قلیایی همچون هیدروکسید سدیم^{۱۹} چندین مرتبه شستشو می‌گردد تا سولفید هیدروژن موجود در نفت خام خارج گردد. همچنین این برش در صورت نیاز توسط آب نیز تحت شستشوی متوالی قرار می‌گیرد تا هالیدها و به عبارتی، کلرایدهای معدنی



نقاط بحرانی که بر اثر وجود کلراید آلی خوردگی و گرفتگی ایجاد می‌شود در واحدهای تقطیر یک پالایشگاه را نشان می‌دهد.



محل تزریق مواد جهت کنترل خوردگی ناشی از وجود کلراید آلی در نفت خام



نقاط بحرانی متأثر از وجود کلراید آلی در نفت خام در واحدهای تصفیه نفتا



فلزات قرار می‌گیرند، از ایجاد خوردگی توسط ترکیبات کلراید آلی جلوگیری می‌کنند [۵]. شکل ۳- محل تزریق مواد اشاره شده در قسمت‌های پیشین جهت کنترل خوردگی را نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

- ۱- ترکیبات کلراید آلی به صورت ذاتی در نفت خام وجود ندارد و در حین فرآیندهای حفاری، بهره‌برداری، تولید، انتقال و فرآورش به نفت خام اضافه می‌شوند.
- ۲- این ترکیبات به سبب داشتن یون کلراید و تحت شرایط خاص دما و فشار در واحدهای پالایشگاه، سبب ایجاد خوردگی، گرفتگی و مسمومیت کاتالیستی می‌شوند.
- ۳- مرسوم‌ترین روش اندازه‌گیری یون کلراید آلی در نفت خام، روش استاندارد ASTM-D4929 است.
- ۴- جهت کنترل و مقابله با اثرات و خطرات ترکیبات کلراید در نفت خام می‌توان منابع تولید را کنترل نمود ولی به جهت فراوان بودن منابع تولید، کنترل آن بسیار پرهزینه و زمان‌بر می‌باشد.
- ۵- بهترین و کارآمدترین روش مقابله با خطرات ترکیبات کلراید آلی، تزریق مواد ضد خوردگی در ورودی واحدهای در معرض خطر در پالایشگاه‌هاست.
- ۶- از مهمترین روش‌های تزریق مواد جهت غلبه و کاهش خطرات خوردگی و گرفتگی تجهیزات می‌توان به تزریق مواد قلیایی، خنثی‌کننده‌های آمین، آب شستشو و فیلمر اشاره نمود.

است، می‌توان از این روش استفاده نمود. البته اساس این روش ثابت نگه داشتن میزان کلراید آلی ورودی به برج تقطیر در یک مقدار معین و مشخص است. این مقدار معین ماکزیمم مقداری است که در آن، خوردگی تجهیزات آغاز می‌گردد. این مقدار معین به وسیله شبیه‌سازی و کنترل کامل شرایط فرآورش به دست می‌آید.

راهکار سوم مقابله با خطرات ترکیبات کلراید آلی، تزریق ماده قلیایی (کاستیک^۱) به نفت خام ورودی برج تقطیر می‌باشد. عمدتاً از هیدروکسید سدیم به عنوان ماده قلیایی استفاده می‌شود. این ماده خود به سبب ایجاد خوردگی و مسمومیت کاتالیست، به صورت محدود و کنترل شده استفاده می‌شود.

در صورت محدودیت در راهکار سوم، استفاده از تزریق خنثی‌کننده‌های آمینی^۲، راهکار دیگری جهت کنترل خوردگی ترکیبات کلراید آلی است. این ماده که جهت خنثی کردن اسید کلریدریک در بالای برج تزریق استفاده می‌شود، می‌باید به اندازه‌ای به مواد بالای برج تزریق شود که میزان PH را در محدوده ۵/۵ تا ۶/۵ نگه دارد. کاهش PH سبب خوردگی توسط اسید کلریدریک و افزایش PH سبب گرفتگی توسط نمک‌های آمین می‌شود. در این روش، از تزریق آب شستشو جهت جذب نمک‌های معدنی تشکیل شده استفاده می‌گردد.

راهکار دیگر مقابله با خوردگی کلراید آلی، تزریق فیلمر^۳ یا به عبارتی Film Amine Corrosion Inhibitor می‌باشد. این مواد ضد خوردگی بر پایه آمین که به صورت یک لایه فیلم بر روی

پانویس‌ها

- | | | |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|
| 1. H ₂ S | 9. Well Stimulation | 17. Nafta Hydro Treater (NHT) |
| 2. CO ₂ | 10. Chloroform | 18. HydroDeSulfurization |
| 3. Corrosion | 11. Dichloromethane | 19. NaOH |
| 4. Fouling | 12. Carbontetrachloride | 20. Sodium Biphenyl |
| 5. Catalyst Poisoning | 13. Tetrachloroethylene | 21. Caustic |
| 6. Part Per Million | 14. NaCl | 22. Amine Neutralizer |
| 7. HCL | 15. CaCl ₂ | 23. Filmer |
| 8. NH ₄ Cl | 16. MgCl ₂ | |

منابع

- [1] H.N.Gills & C.O.Mills, "Crude Oils: Their Sampling, Analysis and Evaluation", 2010, ASTM International, p.21.
- [2] Technical Committee Report, "Effect of Nonextractable Chlorides on Refinery Corrosion and Fouling", pp.4-5.
- [3] www.coqa-inc.org. Presentation about "Primer on Organic Chlorides and Their Control", Nalco Energy Services.
- [4] ASTM D 4929 (latest revision), "Standard Test Methods for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil" (West Conshohocken, PA: ASTM).
- [5] Technical Committee Report, "Effect of Nonextractable Chlorides on Refinery Corrosion and Fouling", pp.11-12.