

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039200**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.12.16

(51) Int. Cl. **G01N 30/14** (2006.01)
G01N 1/34 (2006.01)

(21) Номер заявки
202000162

(22) Дата подачи заявки
2020.06.15

**(54) СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ПРОБ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ХИМРЕАГЕНТОВ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ОРГАНИЧЕСКИ
СВЯЗАННОГО ХЛОРА**

(31) 2019123129

(56) US-A1-20030096422

(32) 2019.07.22

RU-C2-2199107

(33) RU

US-A-5132225

(43) 2021.01.31

RU-C1-2219541

RU-C1-2313787

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ГЦСС
НЕФТЕПРОМХИМ" (RU)**

(72) Изобретатель:

**Лестев Антон Евгеньевич, Фролова
Анастасия Вячеславовна, Ризванова
Гузель Даниловна (RU)**

(57) Изобретение относится к области аналитической химии, а именно к способу подготовки проб нефтепромысловых реагентов для определения хлороорганических соединений и органически связанного хлора. Технической задачей заявляемого изобретения является снижение риска образования легколетучих хлороорганических соединений в товарной нефти за счет высокоточного контроля применяемых химических реагентов. Технический результат - высокая точность и достоверность определения количественного содержания хлороорганических соединений, присутствующих в реагентах. Технический результат достигается тем, что способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлороорганических соединений и органически связанного хлора включает отделение солей четвертичных аммониевых соединений для исключения влияния продуктов их термической деструкции, при этом осуществляют отбор исследуемой пробы, полярного и неполярного растворителей в равных долях, экстрагирование смеси с переходом четвертичных аммониевых соединений в полярную фазу, а хлороорганических соединений в неполярную фазу с последующим отбором аликвоты экстракта неполярного растворителя для проведения анализа. Также технический результат достигается тем, что способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов, представляющих собой композиции органических и неорганических соединений в растворах на водной основе повышенной агрессивности, для определения хлороорганических соединений и органически связанного хлора включает отбор исследуемой пробы и неполярного растворителя, экстрагирование смеси с переходом неорганических соединений хлора в полярную фазу, а хлороорганических соединений в неполярную фазу с последующим отбором аликвоты экстракта неполярного растворителя для проведения анализа.

B1

039200

039200

B1

Область техники

Изобретение относится к области аналитической химии, а именно к способу подготовки проб нефтепромысловых реагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора.

Предшествующий уровень техники

В настоящее время нефтедобывающая промышленность использует огромное количество различных нефтепромысловых реагентов: стабилизаторы глин, ПАВ, эмульгаторы, деэмульгаторы, модификаторы вязкости, ингибиторы коррозии, ингибиторы АСПО, детергенты, бактерициды и пр. Многие реагенты содержат хлорорганические соединения либо в качестве составляющего компонента, либо в виде примеси, оставшейся в них в результате нарушения технологии их получения.

Хлорорганические соединения (ХОС) представляют собой органические соединения, в которых один или более атомов замещены атомами хлора. Легколетучие хлорорганические соединения (ЛХОС) представляют собой группу ХОС, температура кипения которых ниже 204°C. Из содержащихся в нефти галогенов именно ХОС создают наибольшие проблемы, так как они являются дополнительным к неорганическим хлоридам (в ряде случаев весьма значительным) источником хлористоводородной коррозии установок переработки нефти. При переработке нефти в условиях высоких температур они часто разрушаются с образованием коррозионного хлористого водорода, а частично - с образованием более легких "осколков", распределяющихся по фракциям нефти.

Наибольшая активность ХОС наблюдается на установках предварительной гидроочистки сырья, дизельного топлива, газофракционирования и риформинга. Пределы выкипания ХОС в основном совпадают с пределами выкипания бензиновых фракций, поэтому основной ущерб наблюдается на установках каталитического риформинга из-за высокой скорости коррозии, обусловленной образованием HCl и частичной дезактивацией катализаторов. Соляная кислота является сильнейшим коррозионным агентом. Кроме того, хлористый водород взаимодействует с аммиаком, образующимся при гидрировании соединений азота, которые традиционно присутствуют в нефти. В результате образуется хлорид аммония (NH₄Cl) - белое порошкообразное вещество, которое забивает оборудование. В результате оборудование установок гидроочистки, а также блоков предварительной гидроочистки сырья установок каталитического риформинга и изомеризации подвергается дополнительному изнашиванию из-за хлористоводородной коррозии и забивается отложениями хлористого аммония.

ГОСТ Р 51858 на нефть предписывает обязательное определение, помимо традиционных физико-химических показателей (плотность, содержание механических примесей, воды, хлористых солей, сероводорода и меркаптанов, давление насыщенных паров), также и содержания хлорорганических соединений (ХОС). В ГОСТ установлена норма органических хлоридов во фракции нефти, выкипающей до 204°C, - не более 10 ppm.

По данным АНО ГЦСС "Нефтепромхим" ХОС наиболее часто в больших количествах обнаруживаются в органических растворителях (например, толуол), гидрофобизаторах на основе N-алкилдиметилбензиламмоний хлорида, смазочных добавках для буровых растворов на основе отработанных масел, а также кислот, являющихся отходами производства, в технологических процессах которого присутствуют хлорорганические соединения. В небольших количествах ЛХОС встречается в ингибиторах коррозии, бактерицидах, ингибиторах комплексного действия, содержащих в своем составе соли четвертичных аммониевых соединений (ЧАС).

В методах ГОСТ Р 52247 и ASTM D 4929 в качестве предварительной операции предусмотрен отгон нефти (фракции, выкипающей до 204°C), в методе ГОСТ 20242 - сжигание пробы в бомбе, в методе ГОСТ 14618.1 - разрушение ХОС кипячением с натрием в ксилоле. При анализе проб реагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых оснований, по данному способу на выходе получают недостоверные результаты, вследствие термической деструкции ЧАС (алкилдиметилбензиламмоний хлорида) в ходе испытаний с образованием вторичной хлорорганики - бензилхлорида. При прямом хроматографировании подобных химпродуктов на хроматограмме присутствует пик, характерный по времени удерживания для бензилхлорида, который является следствием разрушения ЧАС в условиях хроматографирования (температура испарителя 220°C).

При анализе химреагентов методами ГОСТ Р 52247 на достоверность результатов также оказывает влияние наличие неорганических соединений хлора и других галогенов, а также серы. Методом рентгенофлуоресцентного анализа определяется весь хлор (в т.ч. неорганический), а не только находящийся в виде хлорорганического соединения.

При адаптации методов ГОСТ Р 52247 для применения к нефтепромысловым продуктам также возникает проблема с невозможностью перегонки химреагентов аналогично нефти.

Известен способ определения содержания летучих хлорорганических соединений в сложных смесях (патент РФ №2219541 С1). При этом анализируемую смесь пропускают в потоке газа-носителя через испаритель при 220-350°C, затем разделяют в капиллярной колонке хроматографа при 50-320°C, детектируют при 220-350°C в электрозахватном детекторе, в который дополнительно подают газ-носитель со скоростью 20 см³/мин и по количественному и индивидуальному составу летучих хлорорганических соединений устанавливают конкретный источник загрязнения. Недостатком данного метода является по-

лучение недостоверных результатов при анализе проб, содержащих ЧАС.

При анализе проб реагентов в виде кислот и кислотных составов методом газожидкостной хроматографии введение кислот в прибор вызывает коррозию металлических элементов прибора, а введение фтористоводородной кислоты приводит к растворению стеклянных частей прибора. Кроме того, в процессе анализа на достоверность результатов также оказывает влияние наличие неорганических соединений хлора.

Сущность изобретения

Технической задачей заявляемого изобретения является снижение риска образования легколетучих хлорорганических соединений в товарной нефти за счет высокоточного контроля применяемых химических реагентов.

Технический результат - высокая точность и достоверность определения количественного содержания хлорорганических соединений, присутствующих в реагентах.

Технический результат достигается тем, что способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора включает отделение солей четвертичных аммониевых соединений для исключения влияния продуктов их термической деструкции, при этом осуществляют отбор исследуемой пробы, полярного и неполярного растворителей в равных долях, экстрагирование смеси с переходом четвертичных аммониевых соединений в полярную фазу, а хлорорганических соединений в неполярную фазу с последующим отбором аликвоты экстракта неполярного растворителя для проведения анализа.

Также технический результат достигается тем, что способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов, представляющих собой композиции органических и неорганических соединений в растворах на водной основе повышенной агрессивности, для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора включает отбор исследуемой пробы и неполярного растворителей, экстрагирование смеси с переходом неорганических соединений хлора в полярную фазу, а хлорорганических соединений в неполярную фазу с последующим отбором аликвоты экстракта неполярного растворителя для проведения анализа.

Соли ЧАС представляют собой органические производные иона аммония NH_4^+ , в котором атомы водорода полностью или частично замещены на органические радикалы $[\text{R}_4\text{-nNHn}]^+\text{An}^-$, где анион An^- является остатком органической или неорганической кислоты, $n = 0\text{-}3$. В ЧАС атом хлора находится не в ковалентном, а в ионном состоянии.

Соли четвертичных аммониевых соединений являются компонентами эффективных ингибиторов коррозии и характеризуются функциональной группой (положительно заряженный атом азота) и липофильным остатком. Наиболее часто применяется соединение алкилдиметилбензиламмоний хлорид, который сам по себе не является ЛХОС, т.к. в этом случае нет связи C-Cl (признак хлорорганического соединения), а есть ионная связь $\text{R-NH}_4^+\text{Cl}^-$. Однако соединения этого класса могут быть термически неустойчивыми и подвергаться деструкции при нагревании до 204°C с образованием бензилхлорида, который относится к классу ЛХОС. ГОСТ Р 52247 регламентирует методы определения ЛХОС применительно к нефти, а не к химпродуктам, и предусматривает обязательную стадию отгонки фракции нефти. Именно на этой стадии и происходит деструкция ЧАС с образованием бензилхлорида. Образующийся в результате термического разложения ЧАС бензилхлорид после перевода органически связанного хлора в неорганический хлорид будет выявляться после перегонки нефти любым методом, предлагаемым в ГОСТ Р 52247. При прямом хроматографировании подобных химпродуктов на хроматограмме присутствует пик, характерный по времени удерживания для бензилхлорида, который также является следствием разрушения ЧАС в условиях хроматографирования (температура испарителя 220°C).

Для исключения ложного пика бензилхлорида в случае обнаружения его на хроматограмме исследуемого химпродукта необходимо выполнить повторное измерение, подтверждающее либо изначальное присутствие БХ в химпродукте, либо его образование в результате разрушения ЧАС.

Предложено проведение предварительной подготовки пробы исследуемого химического реагента, предположительно содержащего ЧАС, включающей отбор исследуемого образца, введение полярного и неполярного растворителей в равных долях, выполнение экстрагирования смеси с последующим расщеплением, отбор аликвоты экстракта неполярного органического растворителя для последующего анализа. При этом соли ЧАС при экстрагировании переходят в полярную фазу, в то время как легколетучие хлорорганические соединения переходят в неполярную фазу (органический растворитель). Таким образом, при наличии в исследуемом образце ЧАС на хроматограмме ложный пик бензилхлорида не регистрируется. Это свидетельствует о том, что изначально бензилхлорид в химпродукте не присутствует и не появляется в результате термического разрушения ЧАС, т.к. ЧАС при этом остается в водной (полярной) фазе. В случае когда бензилхлорид изначально присутствует в химпродукте, при экстракции как неполярное соединение он переходит в неполярную фазу - органический растворитель.

Анализ проб, содержащих реагенты в виде водных растворов кислот или кислотных составов, дает результаты по содержанию общего хлора, тогда как опасность представляют именно легколетучие хлорорганические соединения и органически связанный хлор. Для точного определения содержания ХОС в агрессивных жидкостях способ подготовки пробы включает отбор исследуемого образца, оценку вели-

чины рН, введение при $pH \leq 4$ неполярного растворителя, выполнение экстрагирования смеси с последующим расслоением пробы, отбор аликвоты экстракта неполярного органического растворителя, используемой для проведения дальнейшего анализа.

Количественное соотношение исследуемого образца и неполярного растворителя определяется исходя из заданных границ градуировочного графика и предполагает концентрирование или разбавление пробы (после первичного определения ХОС, в случае если результат лежит вне градуировочного графика, возможно соответственно разбавить или сконцентрировать ХОС в экстракте для попадания в границы графика; в дальнейшем полученная массовая доля ХОС пересчитывается в зависимости от степени разбавления).

В случае если исследуемый реагент представлен в виде сухого или вязкого химического продукта, способ подготовки пробы включает растворение его в подходящем растворителе (например, указанном в ТУ на исследуемый реагент), введение смеси полярного и неполярного растворителя, выполнение экстрагирования смеси с последующим расслоением пробы, отбор аликвоты экстракта неполярного органического растворителя, используемой для проведения дальнейшего анализа.

В частном случае возможно введение подготовленной пробы химического реагента в пробу нефти, модели нефти или нефтепродукта с последующей перегонкой полученной смеси. Данный метод подготовки пробы позволяет имитировать технологический процесс подготовки нефти, тем самым предоставляя достоверные результаты по определению хлорорганических соединений в нефти в максимально приближенных к реальным условиям. Полученная таким образом проба далее исследуется на предмет количественного содержания ХОС.

После подготовки пробы определяют содержание ХОС или органически связанного хлора любым из известных методов: газовая, газожидкостная хроматография, рентгенофлуоресцентный анализ, масс-спектрометрия и пр.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Далее представлены примеры осуществления изобретения.

Пример 1.

Были отобраны пробы ингибитора коррозии и ингибитора парафиноотложений в количестве 1 л каждая.

Было проведено хромато-масс-спектрометрическое исследование указанных образцов. Полученный спектр ингибитора коррозии представлен на фиг. 1, спектр ингибитора парафиноотложений - на фиг. 2.

Идентификация компонентов проводилась с использованием библиотеки масс-спектров.

В пробе ингибитора коррозии были обнаружены следующие хлорорганические компоненты: C_7H_7Cl , $C_{11}H_{23}Cl$, $C_{18}H_{31}ClO$. В пробе ингибитора парафиноотложений: C_7H_7Cl , $C_{11}H_{23}Cl$, $C_{14}H_{29}Cl$.

Температуры кипения $C_{11}H_{23}Cl$, $C_{14}H_{29}Cl$, $C_{18}H_{31}ClO$ превышают температуру $204^\circ C$ и их не относят к легколетучим хлорорганическим соединениям, определяемым по ГОСТ Р 52247. На основании этого данные компоненты исключены из дальнейшего исследования.

На фиг. 3 представлен спектр легколетучего хлорорганического соединения бензилхлорида C_7H_7Cl .

Определенное в результате испытаний большое количество (около 70000 ppm в пересчете на химпродукт) бензилхлорида в пробах может быть вызвано как наличием самого вещества в химпродукте, так и термической деструкцией ЧАС (алкилдиметилбензиламмоний хлорида) в ходе испытаний с образованием вторичной хлорорганики - бензилхлорида.

Для определения источника ЛХОС в пробах химреагентов были проведены дополнительные исследования на газовом хроматографе с детектором электронного захвата (фиг. 4, 5).

На хроматограммах (фиг. 4 - ингибитор коррозии, фиг. 5 - ингибитор парафиноотложений) также наблюдались пики бензилхлорида.

Была произведена экстракция образцов изооктаном и водой в соотношениях 1:1:1.

Для этого в мерный цилиндр вносили пипетками по 4 см^3 исследуемой пробы, изооктана и воды. Выполнение экстрагирования осуществлялось путём встряхивания смеси в течение 3-10 мин и выдержкой в течение 3-10 ч для её расслоения. После этого была отобрана аликвота экстракта неполярного растворителя объёмом 1 мкл. Анализ пробы осуществлялся методом газовой хроматографии.

После экстракции на полученных хроматограммах пики бензилхлорида не наблюдались (фиг. 6 - ингибитор коррозии, фиг. 7 - ингибитор парафиноотложений). Это свидетельствует, с одной стороны, о переходе ЧАС в водную фазу, а с другой стороны, о том, что обнаруженный ранее (во время испытаний методами ГОСТ Р 52247, хромато-масс-спектрометрии и газовой хроматографии, без предварительной пробоподготовки бензилхлорид появлялся в результате термической деструкции ЧАС.

Пример 2.

Навеску исследуемого образца в виде сыпучего порошка массой 5-10 г, взвешенную с погрешностью $\pm 0,001$ г, поместили в бюкс, добавили в бюкс с помощью пипетки такое минимальное количество выбранного растворителя, чтобы полученный раствор можно было отобрать микрошприцем. Растворённую пробу выдержали в течение 2 ч, после чего подготовку вели аналогично примеру 1.

На примере данного эксперимента была подтверждена возможность исследования в том числе вяз-

ких и сыпучих продуктов.

Пример 3.

Была отобрана проба 20%-ной соляной кислоты, которую дозировали в модель нефти (керосин 50%, нефрас С 3-80-120 30%, петролейный эфир 20%) в концентрации 1%. Далее осуществили перегонку полученной смеси по методу ГОСТ Р 52247 и определили значение органических хлоридов по методу В ГОСТ 52247.

Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии в образце было обнаружено 2025 ppm хлоридов.

После этого была произведена подготовка пробы согласно заявляемому изобретению.

В делительную воронку вместимостью 100 см³ с помощью цилиндра добавили 50 см измеряемой пробы и 15 см изооктана, отобранного пипеткой вместимостью 20 см³. Выполняли экстрагирование, встряхивая пробу 5 мин и ожидая расслоения смеси. Водную часть перенесли в химический стакан, а изооктановый экстракт - в мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 50 см³. Водную часть вернули в делительную воронку и еще раз экстрагировали изооктаном объемом 15 см³, отобранном той же пипеткой. После расслоения фаз водную часть пробы отбросили, а изооктановый экстракт объединили с первым экстрактом. Делительную воронку ополаскивали растворителем объемом 10 см³, отмеренным пипеткой, и полученный раствор перенесли в мерную колбу с объединенным экстрактом, довели объем раствора до метки изооктаном, закрыли пробкой и перемешали. Отобрали пробу с последующим ее дозированием в модель нефти. Осуществили перегонку полученной смеси по ГОСТ Р 52247. Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (по методу В ГОСТ 52247) в образце было обнаружено 1,2 ppm органических хлоридов.

Также образец был проанализирован на содержание ХОС методом газожидкостной хроматографии. В образце обнаружено 1,4 ppm хлороформа.

В таблице приведено сравнение результатов определения органических хлоридов и ХОС в соляной кислоте с пробоподготовкой и без неё.

Сравнение результатов определения

Образец	Массовая доля органических хлоридов методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, ppm	Массовая доля ХОС методом ГЖХ, ppm
Модель нефти + 1% соляной кислоты 20%	2025	1,5 (хлороформ)
Модель нефти + 1% образца после пробоподготовки соляной кислоты 20%	1,2	1,4 (хлороформ)
20% соляная кислота без пробоподготовки	205 015	-

Таким образом, без пробоподготовки соляная кислота перегоняется вместе с моделью нефти, в отогнанной фракции методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии определяется весь хлор, включая неорганический. После пробоподготовки согласно заявляемому изобретению осуществляется определение содержания именно органических хлоридов.

Преимуществами заявляемого изобретения являются следующие:

возможность точного и достоверного определения источника загрязнения товарной нефти в виде легколетучих органических соединений и органически связанного хлора;

возможность ведения контроля химических реагентов по содержанию летучих хлорорганических соединений и солей четвертичных аммониевых соединений, способных образовывать летучие хлорорганические соединения;

возможность проведения анализа химических реагентов, представленных в различной физической форме (жидкость, порошок, вязкое вещество и т.д.).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

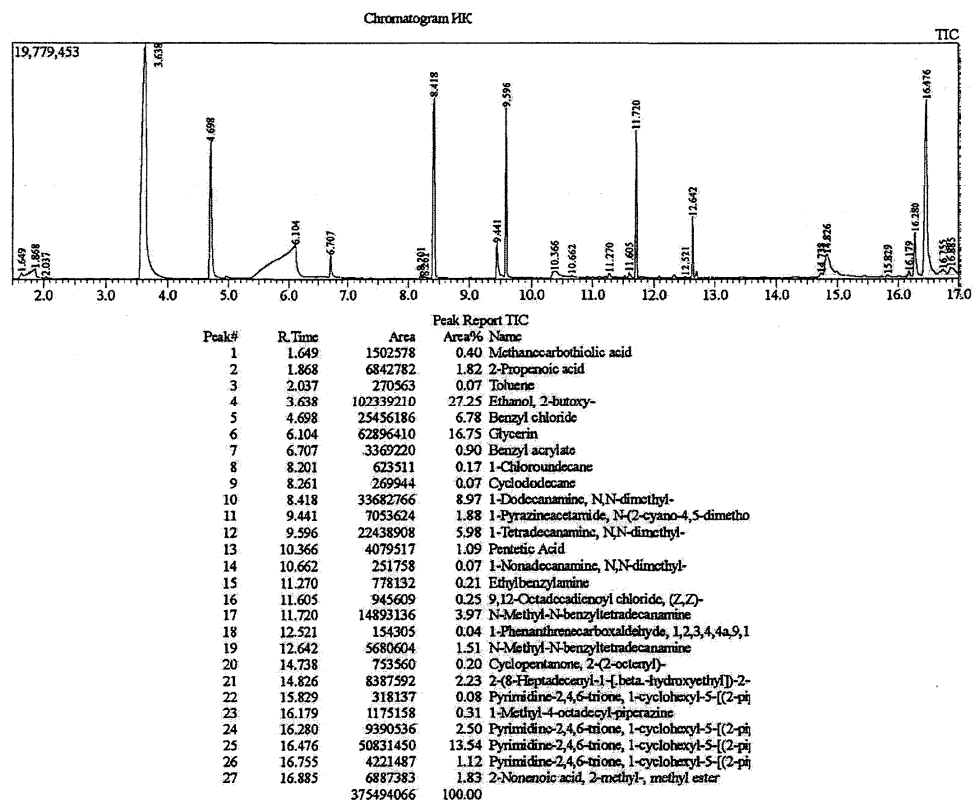
1. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора, включающий отделение солей четвертичных аммониевых соединений для исключения влияния продуктов их термической деструкции, при этом осуществляют отбор исследуемой пробы, полярного и неполярного растворителей в равных долях, экстрагирование смеси с переходом четвертичных аммониевых соединений в полярную фазу, а хлорорганических соединений в неполярную фазу с последующим отбором аликвоты экстракта неполярного растворителя для проведения анализа.

2. Способ подготовки проб по п.1, отличающийся тем, что образцы исследуемого продукта в вязкой или сыпучей форме предварительно растворяют в подходящем растворителе.

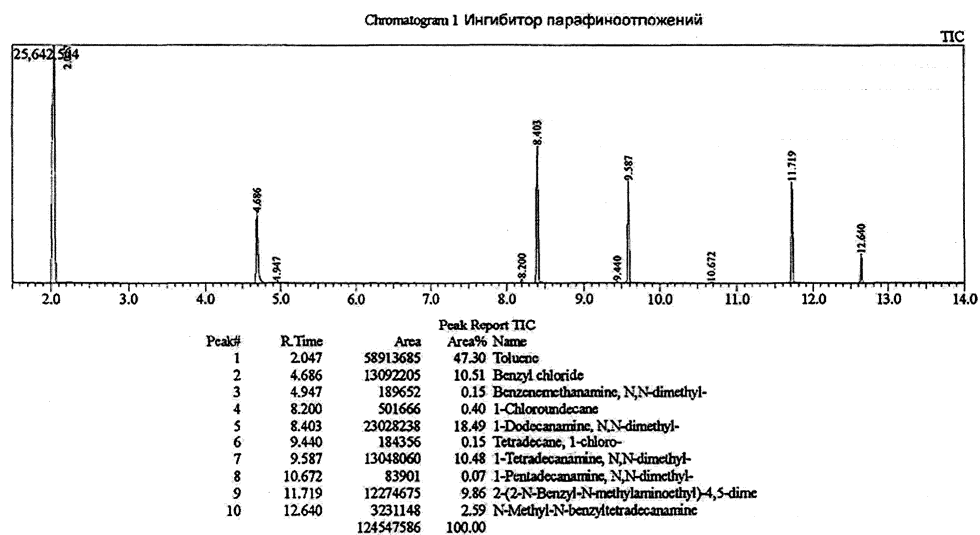
3. Способ подготовки проб по п.1, отличающийся тем, что включает перегонку экстракта с нефтью, моделью нефти или нефтепродуктом.

4. Способ подготовки проб нефтепромысловых химвагентов, представляющих собой композиции органических и неорганических соединений в растворах на водной основе повышенной агрессивности, для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора, включающий отбор исследуемой пробы и неполярного растворителя, экстрагирование смеси с переходом неорганических соединений хлора в полярную фазу, а хлорорганических соединений в неполярную фазу с последующим отбором аликвоты экстракта неполярного растворителя для проведения анализа.

5. Способ подготовки проб по п.4, отличающийся тем, что включает перегонку экстракта с нефтью, моделью нефти или нефтепродуктом.

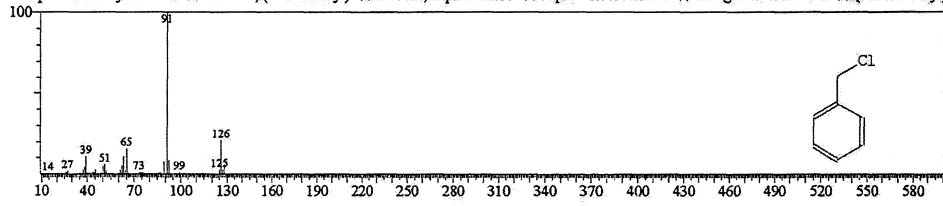


Фиг. 1

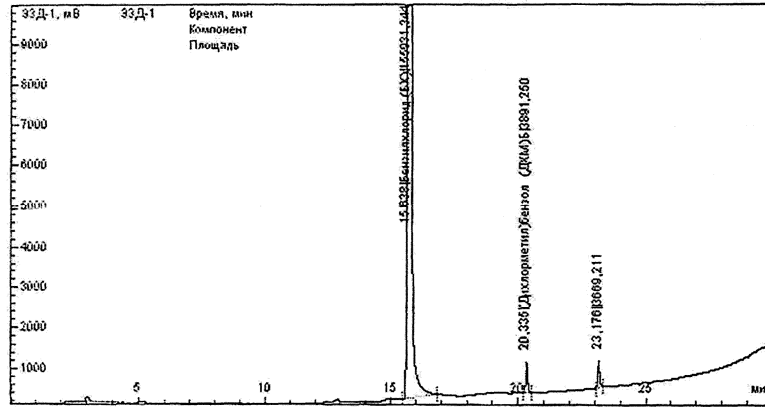


Фиг. 2

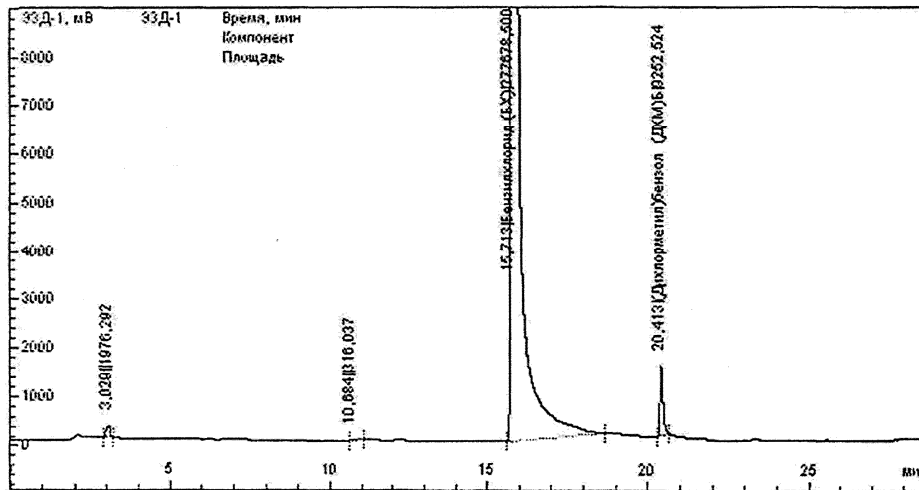
Hit#1 Entry:4631 Library:NIST08s.LIB
 SI:97 Formula:C7H7Cl CAS:100-44-7 MolWeight:126 Retindex:1019
 CompName:Benzyl chloride \$\$ Benzene, (chloromethyl)- \$\$ Toluene, .alpha.-chloro- \$\$.alpha.-Chlorotoluene \$\$.omega.-Chlorotoluene \$\$ (Chloromethyl);



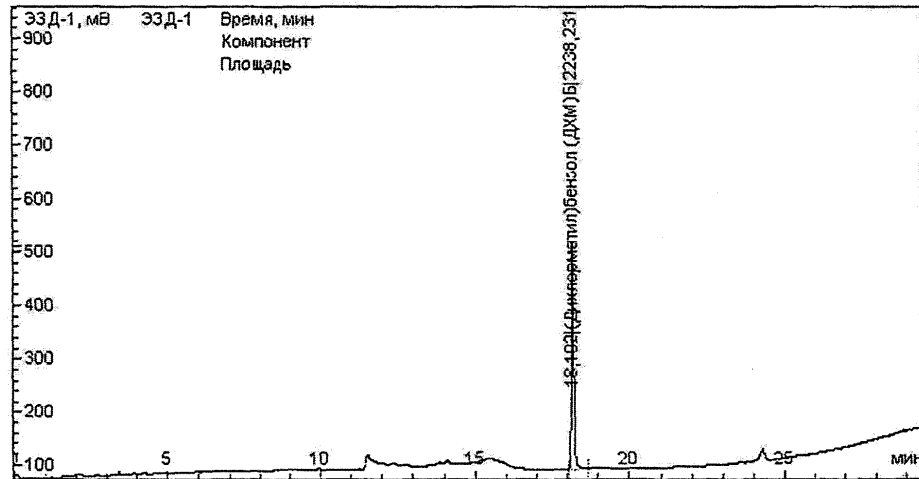
Фиг. 3



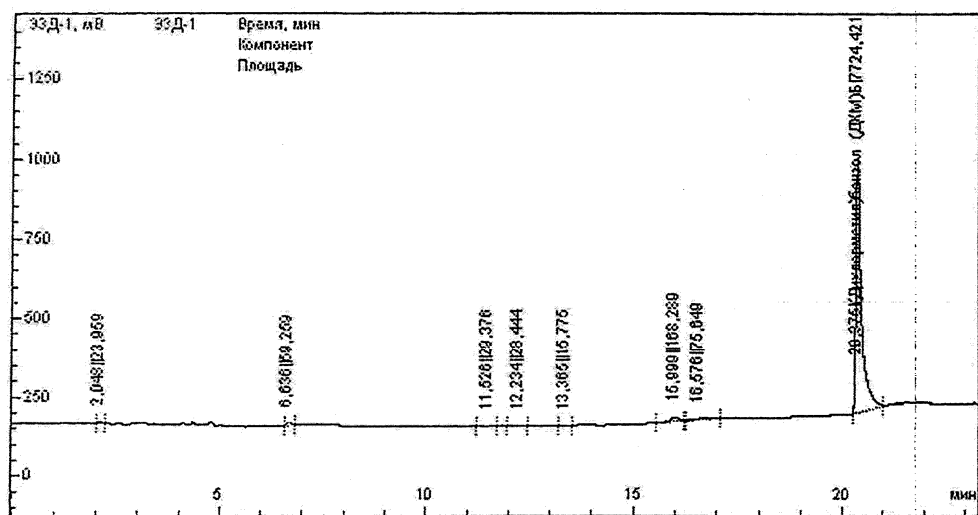
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

