

Григорьев А. В.¹, Леванова О. В.¹, Тюменцев М. С.¹, канд. хим. наук, Фролова А. В.², Лестев А. Е.², канд. истор. наук, Ризванова Г. Д.²
(¹ООО «НПО «СПЕКТРОН», Санкт-Петербург, ²ООО «ГЦСС Нефтепромхим», г. Казань)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ДОБЫЧЕ, ТРАНСПОРТИРОВКЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ, РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Ключевые слова: хлорорганические соединения (ХОС), химические реагенты, реагенты нефтяной промышленности, нефть, рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия, СПЕКТРОСКАН, рентгенофлуоресцентный метод, подготовка проб реагентов.

Одним из важнейших контролируемых показателей качества нефти является содержание в ней хлорорганических соединений (ХОС). Их наличие представляет серьезную опасность для нефтеперерабатывающих процессов, поскольку приводит к сильной коррозии оборудования. Одним из источников ХОС могут быть химические реагенты, широко используемые в процессах добычи, переработки, транспортировки и хранения нефти, что вызывает необходимость проводить определение ХОС в реагентах. Показана применимость рентгенофлуоресцентного метода для определения ХОС в реагентах нефтяной промышленности после соответствующей подготовки проб. Опробованы две процедуры подготовки проб – жидкостная экстракция и перегонка пробы с моделью нефти. Показано, что данные процедуры позволяют анализировать широкий спектр химических реагентов на содержание ХОС. На примере четырех типов химических реагентов продемонстрировано, что процедура пробоподготовки, заключающаяся в экстракции ХОС из пробы реагента в изооктан, является более универсальной, чем перегонка пробы с моделью нефти, поскольку не имеет ограничений, налагаемых применением высоких температур.

УДК 547-302+543.05+54-77+543.44+661.715+553.982

DOI 10.32758/2071-5951-2021-0-1-6-11

Введение

Одним из важнейших контролируемых показателей качества нефти является содержание в ней хлорорганических соединений (ХОС) [1]. Хлорорганическими называют органические соединения с одной и более ковалентной (не ионной) связью углерод–хлор, например, хлороформ (CHCl_3), в молекуле которого три атома хлора образуют ковалентные связи с атомом углерода. В условиях первичной перегонки нефти (т. е. при высоких температурах и давлении) данные соединения вступают во взаимодействие с компонентами нефти, например с водой (реакции гидролиза), или водородом в реакторах гидроочистки или риформинга (реакции гидрогенолиза), что приводит к образованию хлористого водорода (HCl), являющегося коррозионно-активным соединением. При растворении хлористого водорода в остаточной воде товарной нефти образуется соляная кислота, вызывающая электрохимическую коррозию оборудования. По этой причине в ГОСТ Р 52247–

2004 отмечено, что наличие ХОС в нефти потенциально опасно для нефтеперерабатывающих процессов [2]. Содержание ХОС оценивают по их массовой доле во фракции нефти, выкипающей до температуры 204°C (ГОСТ Р 52247–2004) [2]. Максимально допустимая массовая доля органических хлоридов во фракции нефти, выкипающей до температуры 204°C , составляет 10 млн^{-1} (ppm) согласно ГОСТ 31378–2009 [1] и 6 млн^{-1} (ppm) согласно техническому регламенту Евразийского экономического союза ТР ЕАЭС 045/2017 [3].

ХОС могут переходить в нефть из химических реагентов, которые широко используются в процессах добычи, переработки, транспортировки и хранения нефти: деэмульгаторов, бактерицидов, нейтрализаторов сероводорода и меркаптанов, ингибиторов коррозии и солеотложений, растворителей и ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), кислотных составов, противотурбулентных присадок и др. Поэтому

применение химических реагентов, содержащих ХОС, при изготовлении (производстве) и транспортировке нефти запрещено техническим регламентом Евразийского экономического союза ТР ЕАЭС 045/2017 [3], что приводит к необходимости проводить определение ХОС в реагентах.

Литературный обзор

В базе данных Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений (ФГИС «Аршин») на 1 ноября 2020 года были приведены сведения о семи аттестованных методиках (методах) измерения массовой доли ХОС в химических реагентах, применяемых в технологиях добычи и транспортировки нефти (номера в реестре ФГИС «Аршин»: ФР.1.31.2016.24813 [4]; ФР.1.31.2014.17342 [5]; ФР.1.31.2002.00534 [6]; ФР.1.31.2016.22307 [7]; ФР.1.31.2020.38044 [8]; ФР.1.31.2020.38054 [9]; ФР.1.31.2018.30245 [10]). Данные методики основаны на применении хроматографических [4–7], рентгенофлуоресцентных [8, 9] и потенциометрических [10] методов измерения.

Методики [4–7] и [10] имеют существенные ограничения. Все хроматографические методики [4–7] позволяют проводить определение только индивидуальных ХОС, т. е. в общем случае непригодны для определения валового (общего) содержания ХОС в химическом реагенте. Так, перечень ХОС, определяемых по методике [7], ограничен четырнадцатью индивидуальными соединениями (тетрахлорметан, трихлорэтилен, хлороформ и т. д.), поэтому наличие в пробе химического реагента иных ХОС, не входящих в указанный перечень, неизбежно приведет к занижению результата определения валового содержания ХОС. Методика [10], использующая потенциометрию, распространяется лишь на один тип реагента – соляную кислоту.

Стоит отметить, что все рассмотренные методики включают стадию подготовки пробы химического реагента. В хроматографических методиках применяют жидкостную экстракцию для перевода ХОС из химического реагента в органический растворитель (например, гексан [10]) с последующим анализом экстракта на содержание ХОС.

Определение ХОС в химических реагентах можно проводить методом рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектроскопии [8, 9], большим преимуществом которого является возможность определять валовое содержание ХОС в пробе. Первая методика определения органических хлоридов в химических реагентах методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии уже разработана и применяется предприятиями нефтяной отрасли [8]. Химические реагенты, используемые в процессах добычи, переработки, транспортировки и хранения нефти, часто являются сложными смесями веществ и могут содержать различные соли, включая хлориды. Хлориды металлов, аммония и четвертичных аммониевых соединений мешают определению валового содержания ХОС указанным методом и должны быть удалены из

пробы химического реагента в процессе ее подготовки к анализу.

В данной работе описаны две процедуры подготовки проб жидких химических реагентов для определения в них ХОС методом рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектроскопии: жидкостная экстракция и перегонка с нефтью, изложенные в патенте РФ 2713166 [11]. Обе процедуры основаны на использовании различий в физико-химических свойствах неорганических хлоридов и хлорорганических соединений, имеющих разные температуры кипения, а также растворимости как в водных растворах, так и в изооктане. Эти различия позволяют отделять неорганические хлориды от ХОС в процессе подготовки проб химических реагентов.

Материалы и методы

Процедуры пробоподготовки

Процедура перегонки пробы химического реагента.

Процедура заключается в перегонке пробы реагента с моделью нефти или товарной нефтью для получения фракции нефти, выкипающей до температуры 204° С (аналогично п. 10 ГОСТ Р 52247). Модель нефти представляет собой 25 %-ный (по массе) раствор авиационного керосина ТС-1 в минеральном масле. ХОС определяют во фракции нефти, промытой водой.

Процедура экстракции ХОС из пробы химического реагента.

Процедура состоит в смешивании пробы реагента с изооктаном и азотнокислым раствором для экстракции (перераспределения) ХОС из пробы в изооктан. ХОС определяют в изооктане после экстракции.

Метод добавок

Метод добавок состоит во введении навески раствора индивидуального ХОС с известным содержанием хлора в пробу. Растворы индивидуальных ХОС готовят из стандартных образцов состава (или реактива) ХОС и изопропилового спирта весовым методом.

Измерение массовой доли хлора проводили на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном анализаторе хлора и серы СПЕКТРОСКАН CLSW (регистрационный номер в ФИФ 56587-14, изготовитель – ООО «НПО «СПЕКТРОН»).

Результаты и обсуждение

Процедуры подготовки проб опробованы на трех типах химических реагентов: деэмульгаторе, ингибиторе коррозии, растворителях асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), представленных нефтедобывающими компаниями, а также на пробах соляной кислоты.

Сравнение результатов определения ХОС в реагентах с подготовкой проб по процедуре перегонки с нефтью и моделью нефти

ХОС, как правило, имеют низкие температуры кипения. На этом свойстве основаны методы определения хлорорганических соединений в нефти