

# ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКЕ НЕФТИ В РЕЗУЛЬТАТЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**А.В. Синёв, Т.В. Девашин**

ООО «Газпромнефть-Приразломное»

**А.М. Кунакова, к.х.н., Л.Р. Сайфутдинова, к.х.н., Ф.Г. Усманова, к.х.н.**

Научно-Технический Центр «Газпром нефти» (ООО «Газпромнефть НТЦ»)

**А.Н. Крикун, к.т.н., А.Е. Лестев, к.и.н.**

АНО «ГЦСС «Нефтепромхим»

**Электронный адрес:** lestev@gcssnph.ru

Исследования, результаты которых представлены в статье, посвящены выявлению летучих хлорорганических соединений (ЛХОС) в нефти и химических реагентах и обусловлены ужесточением требований к качеству товарной нефти в соответствии с Техническим регламентом Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию». Практическая значимость работы заключается в снижении риска образования ЛХОС в товарной нефти за счет использования химических реагентов. В результате проведенных исследований было обнаружено образование ЛХОС (так называемых «вторичных хлорорганических соединений») за счет разложения солей четвертичных аммониевых оснований, содержащихся в некоторых нефтепромысловых химических реагентах.

**Ключевые слова:** хлорорганические соединения (ХОС), легколетучие ХОС (ЛХОС), четвертичные аммониевые соединения (ЧАС), нефть, товарная нефть, нефтепромысловые химические реагенты

THE PROBLEM OF THE FORMATION OF VOLATILE ORGANOCHLORINE COMPOUNDS DURING THE INITIAL DISTILLATION OF OIL AS A RESULT OF DECOMPOSITION OF CHEMICALS CONTAINING SALTS OF QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS

**A.V. Sinev, T.V. Devyashin**

Газпромнефть-Приразломное LLC, RF, Saint-Petersburg

**A.M. Kunakova, L.R. Sayfutdinova, F.G. Usmanova**

Газпромнефть НТЦ LLC, RF, Saint-Petersburg

**A.N. Krikun, A.E. Lestev**

NDCS Neftepromchim, RF, Kazan

Research, the results of which are presented in the article, are devoted to the detection of LHOS in naphtha and chemical reagents and are due to stricter requirements for the quality of marketable oil in accordance with the Technical Regulation of the Eurasian Economic Union On the Safety of Oil Prepared for Transportation and (or) TR EAEU 045/2017. The practical significance of the work is to reduce the risk of the formation of volatile organochlorine compounds in marketable oil due to the use of chemicals. As a result of the studies, the formation of volatile organochlorine compounds (the so-called secondary organochlorine compounds) was discovered due to the decomposition of salts of Quaternary ammonium bases contained in some oilfield chemicals.

**Keywords:** organochlorine compounds, volatile organochlorine compounds, salts of quaternary ammonium compounds, naphtha, marketable oil, oilfield chemicals

DOI: 10.24887/2587-7399-2019-4-63-69

## ВВЕДЕНИЕ

Хлорорганические соединения (ХОС) представляют собой соединения, в которых один или более атомов водорода замещены атомами хлора. ХОС можно описать общей формулой  $RCl$ , где R – углеводородный ра-

дикал, Cl – атом хлора, соединенные ковалентной связью. ХОС хорошо растворимы в органических растворителях, маслах и жирах.

Легколетучие ХОС (ЛХОС) представляют собой группу ХОС, температура кипения которых ниже 204 °С.

Согласно ГОСТ Р 52247-2004 «Нефть. Методы определения хлорорганических соединений» нефть, поставляемая на нефтеперерабатывающие предприятия и экспортируемая за рубеж, должна отвечать ряду требований к показателям, характеризующим физико-химические свойства (качество) нефти: плотность, содержание механических примесей, воды, хлористых солей, сероводорода и меркаптанов, давление насыщенных паров. Кроме определения физико-химических характеристик, ГОСТ предписывает обязательное определение содержания в нефти ХОС, для которых установлена норма в нефтяной фракции, выкипающей до 204 °С – не более 10 мг/дм<sup>3</sup> (ppm).

## ИЗ СОДЕРЖАЩИХСЯ В НЕФТИ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРА ИМЕННО ХОС СОЗДАЮТ НАИБОЛЬШИЕ ПРОБЛЕМЫ, ТАК КАК ЯВЛЯЮТСЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМ К НЕОРГАНИЧЕСКИМ ХЛОРИДАМ (В РЯДЕ СЛУЧАЕВ ВЕСЬМА ЗНАЧИТЕЛЬНЫМ) ИСТОЧНИКОМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ УСТАНОВОК ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Из содержащихся в нефти соединений хлора именно ХОС создают наибольшие проблемы, так как являются дополнительным к неорганическим хлоридам (в ряде случаев весьма значительным) источником возникновения хлористоводородной коррозии установок переработки нефти. При переработке нефти в условиях высоких температур ХОС разрушаются с образованием коррозионного хлористого водорода и более легких «осколков», распределяющихся по фракциям нефти. Хлористый водород при отсутствии конденсационной воды не проявляет высокой коррозионной активности. В условиях конденсации паров воды, т.е. при температурах 70-130 °С (в зависимости от давления) хлористый водород образует соляную кислоту HCl, которая вызывает интенсивную электрохимическую коррозию металлов, особенно углеродистых и низколегированных сталей. Наибольшая активность ХОС наблюдается на установках предварительной гидроочистки сырья, дизельного топлива, газодифракционирования и риформинга. Пределы выкипания ХОС в основном совпадают с пределами выкипания бензиновых фракций, поэтому основной ущерб наносится установкам каталитического риформинга из-за высокой скорости коррозии, обусловленной образованием HCl и частичной дезактивацией катализаторов. Одним из источников загрязнения нефти и нефтепродуктов могут быть химические

продукты, содержащие ЛХОС либо в качестве составляющего компонента, либо в виде примеси, оставшейся в них в результате нарушения технологии их получения. Согласно данным, представленным в работе [1], ХОС наиболее часто в значительных количествах обнаруживаются в органических растворителях (например, толуоле), в гидрофобизаторах на основе N-алкилдиметилбензиламмония хлорида, смазочных добавках для буровых растворов на основе отработанных масел, а также в кислотах, являющихся отходами химического производства, в технологических процессах которого присутствуют ХОС. В небольших количествах ЛХОС встречается в ингибиторах коррозии, бактерицидах, ингибиторах комплексного действия, содержащих соли четвертичных аммониевых соединений (ЧАС). Так, АНО ГЦСС «Нефтепромхим» ежегодно выявляет более 500 химических реагентов, содержащих в своем составе ЛХОС [1]. Известно, что в сырую нефть ХОС попадают с закачиваемыми в скважину реагентами, представляющими собой композиции из тяжелых органических жидкостей и комплексобразующих соединений [2], применяющихся в качестве жидкостей глушения, для воздействия на призабойную зону нефтяного пласта с целью растворения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), а также для удаления карбонатных отложений при использовании промывочной жидкости для бурения скважин, содержащей в качестве утяжелителя фтортрихлорметан (хладон 11). В июле 2019 г. вступил в действие Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию» ТР ЕАЭС 045/2017, в котором ужесточились требования ЕАЭС к содержанию органических хлоридов в товарной нефти: для фракции, выкипающей до температуры 204 °С – не более 6 ppm, что с учетом доли отгона фракции (в среднем 12–19 %) в пересчете на нефть дает норматив не более 0,8–1,2 ppm (ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия»). Кроме того, введено требование о недопустимости применения при добыче, подготовке и транспортировке нефти химических реагентов, содержащих ХОС. На объектах ООО «Газпром нефть шельф» требование о недопустимости содержания ЛХОС в нефти было введено в действие в 2018 г. В связи с этим для определения степени влияния химических реагентов, используемых при добыче и подготовке нефти на МЛСП «Приразломная», Научно-Технический Центр «Газпром нефти» и АНО ГЦСС «Нефтепромхим» провели исследования нефти, пла-

стовой воды с применяемыми химическими реагентами с целью определения наличия в них ЛХОС, а также возможности их образования во время производственных процессов. Практическая значимость работы заключалась в снижении риска образования ЛХОС в товарной нефти из-за применения химических реагентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведены хромато-масс-спектрометрические исследования проб ингибиторов коррозии и АСПО на приборе Shimadzu GCMS-QP2010Ultra. Результаты исследований (хро-

матограммы) для пробы 1 представлены на **рис. 1** и в **табл. 1**, для пробы 2 – на **рис. 2** и в **табл. 2**.

Идентификация компонентов проводилась с использованием библиотеки масс-спектров. В обеих исследуемых пробах химических реагентов были обнаружены хлорорганические компоненты. В пробе 1 ингибитора коррозии выявлены соединения:  $C_7H_7Cl$ ,  $C_{11}H_{23}Cl$ ,  $C_{18}H_{31}ClO$ , в пробе 2 ингибитора АСПО –  $C_7H_7Cl$ ,  $C_{11}H_{23}Cl$ ,  $C_{14}H_{29}Cl$ .

В связи с тем, что температура кипения веществ  $C_{11}H_{23}Cl$ ,  $C_{14}H_{29}Cl$ ,  $C_{18}H_{31}ClO$  превышает 204 °С, данные соединения были исключены из дальнейшего исследования, поскольку они,

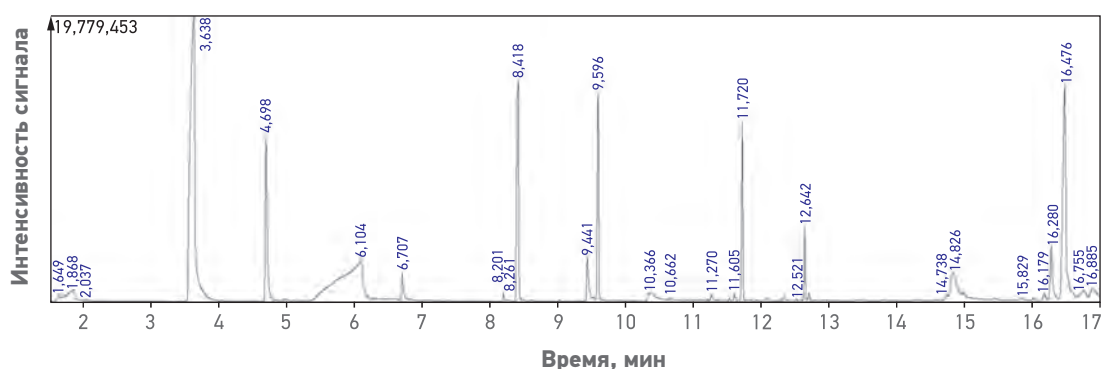


Рис. 1. Хроматограмма ингибитора коррозии, проба 1

Таблица 1

Данные хроматограммы пробы 1			
Номер пика	Время, мин	Площадь (%)	Название
1	1,649	1502578 (0,40)	Тиоуксусная кислота
2	1,868	6842782 (1,82)	Акриловая кислота
3	2,037	270563 (0,07)	Толуол
4	3,638	102339210 (27,25)	2-бутоксизтанол
5	4,698	25456186 (6,78)	Бензилхлорид
6	6,104	62896410 (16,75)	Глицерин
7	6,707	3369220 (0,90)	Бензилакрилат
8	8,201	623511 (0,17)	1-Хлорундекан
9	8,261	269944 (0,07)	Циклододекан
10	8,418	33682766 (8,97)	N,N-диметил-1-додеканамин
11	9,441	7053624 (1,88)	N- (2-циано-4,5-диметокси)-1-пиразинацетамид
12	9,596	22438908 (5,98)	N,N- диметил-1-тетрадеканамин
13	10,366	4079517 (1,09)	Пентетовая кислота
14	10,662	251758 (0,07)	N,N- диметил-1-нонаденанамин
15	11,270	778132 (0,21)	Этилбензиламин
16	11,605	945609 (0,25)	Хлорангидрид (9Z,12Z)-9,12-октадекадиеновой кислоты
17	11,720	14893136 (3,97)	N-метил-N-бензилтетрадеканамин
18	14,738	753560 (0,20)	2-(2-октенил)циклопентанон
19	16,476	50831450 (13,54)	1-циклогексил-2- пиримидин-2,4,6-трион
20	16,885	6887383 (1,83)	Метилвый эфир 2-метил-ноненовой кислоты
<b>Всего</b>		<b>375494066 (100,00)</b>	

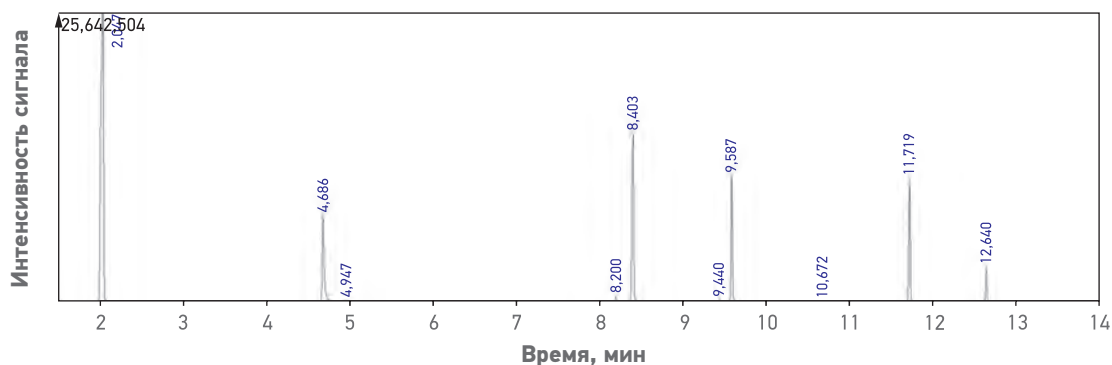


Рис. 2. Хроматограмма ингибитора АСПО, проба 2

Таблица 2

Данные хроматограммы пробы 2			
Номер пика	Время, мин	Площадь (%)	Название
1	2,047	58913685 (47,30)	Толуол
2	4,686	13092205 (10,51)	Бензилхлорид
3	4,947	189652 (0,15)	N,N-диметил-бензолметанамин
4	8,200	501666 (0,40)	1-Хлор-ундекан
5	8,403	23028238 (18,49)	N,N-диметил-1-додеканамин
6	9,440	184356 (0,15)	1-хлор-тетрадекан
7	9,587	13048060 (10,48)	N,N-диметил-1-тетрадеканамин
8	10,672	83901 (0,07)	N,N-диметил-1-пентадеканамин
9	12,640	3231148 (2,59)	N-метил-N-бензилтетрадеканамин
<b>Всего</b>		<b>124547586 (100,00)</b>	

являясь ХОС, не относятся к легколетучим. Для подтверждения данного факта образце ингибитора АСПО (проба 2) был добавлен в сырую нефть в рабочей концентрации 150 мг/дм<sup>3</sup>, далее нефть была подвергнута перегонке в соответствии с ГОСТ Р 52247-2004 для получения нефти. В полученной нефти проведено определение содержания органически связанного хлора методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии (метод В ГОСТ Р 52247-2004) и газовой хроматографии (ГХ) (Свидетельство об аттестации МИ № 01.00257-2013/17506-17 от 13.12.17 г.; ФР.1.31.2018.29025) [3]. Обоиими методами получено сопоставимое содержание органически связанного хлора в нефти: соответственно 2,8 ppm и 3,0 ppm. При этом следует отметить, что допустимая воспроизводимость метода В не должна превышать 2,0 ppm. Полу-

ченая разница результатов по двум разным методам составляет 0,2 ppm, что на порядок меньше даже допустимых расхождений результатов по методу В. Таким образом, результаты обнаружения бензилхлорида методом ГХ следует признать достоверными. При этом в нефти был определен только бензилхлорид C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl.

Проведенный эксперимент подтверждает отнесение C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl к ЛХОС и отсутствие перехода C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>Cl, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>Cl, C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>ClO в нефть. На рис. 3 представлен спектр бензилхлорида. При проведении анализов проб нефти с химическими реагентами на наличие ХОС методом газовой хроматографии [3] в составе одной из проб был обнаружен бензилхлорид C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl. Концентрация бензилхлорида в пересчете на реагент составила порядка

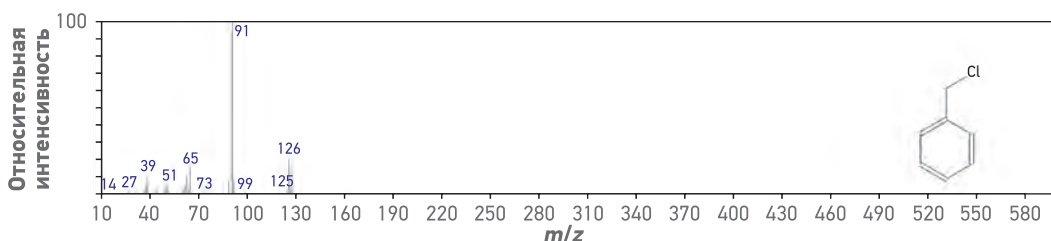


Рис. 3. Масс-спектр бензилхлорида из библиотеки хромато-масс-спектрометра Shimadzu GCMS-QP2010Ultra (m – масса компонента; z – заряд)

70 000 ppm. На данном этапе исследований было сделано предположение, что большое количество бензилхлорида  $C_7H_7Cl$  в пробах может быть вызвано как наличием самого вещества в химическом продукте, так и термической деструкцией ЧАС (алкилдиметилбензиламмоний хлорида) в ходе испытаний с образованием вторичного ХОС – бензилхлорида. Для определения источника ЛХОС в пробах химических реагентов были проведены дополнительные исследования на газовом хроматографе с детектором электронного захвата. На хроматограммах также наблюдались пики бензилхлорида. Поскольку наблюдаемая картина в пробах ингибитора коррозии и ингибитора АСПО аналогична, то в дальнейшем для иллюстрации приводятся хроматограммы только ингибитора АСПО (проба 2) (рис. 4).

Была проведена экстракция указанных химических реагентов смесью изооктана с водой в соотношениях (1:1:1). На полученных хроматограммах пики бензилхлорида не наблюдаются (рис. 5). Это свидетельствует, с одной стороны, о переходе ЧАС в водную фазу, с другой – о том, что обнаруженный ранее во время испытаний методами В (ГОСТ Р 52247-2004), хромато-масс-спектрометрии и ГХ без предварительной пробоподготовки) бензилхлорид появлялся в результате термической деструкции ЧАС.

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соли ЧАС представляют собой органические производные иона аммония  $NH_4^+$ , в котором атомы водорода полностью или частично замещены органическими радикалами  $[R_{4-n}NH_n]^+An^-$ , где анион  $An^-$  – остаток органической или неорганической кислоты,  $n = 0-3$ . В ЧАС атом хлора находится не в ковалентном, а в ионном состоянии. Соли ЧАС являются компонентами ингибиторов коррозии и характеризуются функциональной группой (положительно заряженный атом азота) и липофильным остатком. Адсорбционно активная функциональная группа взаимодействует с поверхностью металла, адсорбируется на ней благодаря донорно-акцепторным и/или водородным связям, а липофильный фрагмент захватывает углеводороды нефти, создавая физический барьер между металлом и агрессивной средой [4]. Соли ЧАС обладают ингибирующими, эмульгирующими и бактерицидными свойствами [4]. Наиболее часто применяется соединение алкилдиметилбензиламмоний хлорид, который сам по себе не является ЛХОС, так как в этом случае нет связи C-Cl (признак хлорорганического соединения),

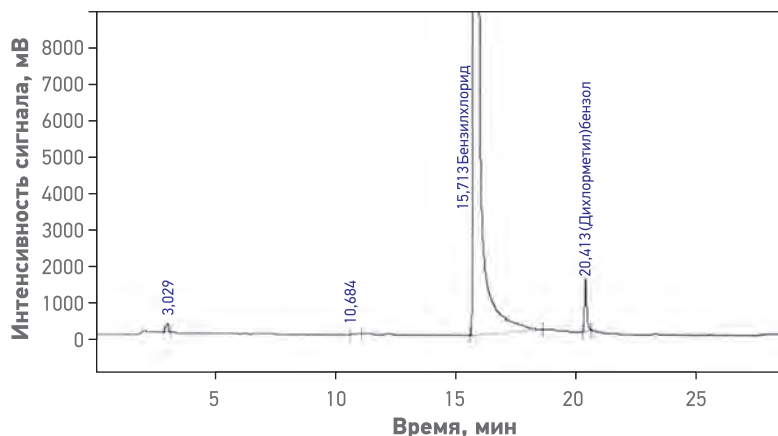


Рис. 4. Хроматограмма ингибитора АСПО (проба 2)

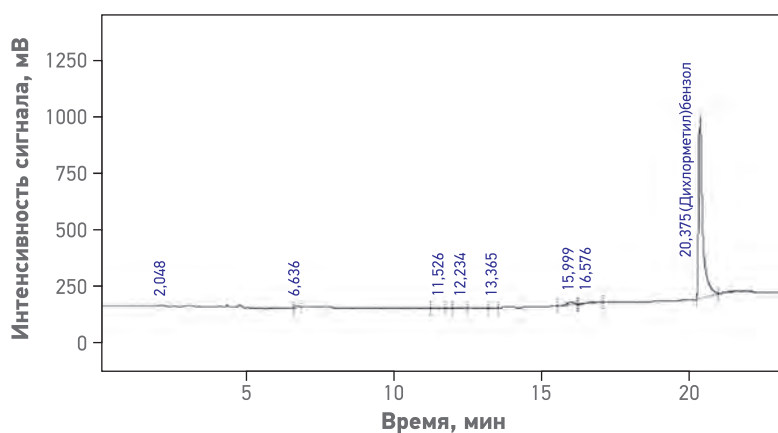


Рис. 5. Хроматограмма ингибитора АСПО (проба 2) после экстракции

а есть ионная связь  $R-NH_4^+Cl^-$ . Однако соединения этого класса могут быть термически неустойчивыми и подвергаться деструкции при нагревании до температуры 204 °С с образованием бензилхлорида, который относится к классу ЛХОС. ГОСТ Р 52247-2004 регламентирует методы определения ЛХОС применительно к нефти, а не к химическим реагентам, и предусматривает обязательную стадию отгонки фракции нефти. Именно на этой стадии и происходит деструкция ЧАС с образованием бензилхлорида. Подобное поведение ЧАС было выявлено в АНО «ГЦСС «Нефтепромхим» в 2006 г. при исследовании ряда реагентов, имеющих в своем составе ЧАС. Образующийся в результате термического разложения ЧАС бензилхлорид выявляется любым методом, предлагаемым в ГОСТ Р 52247-2004. При прямом хроматографировании подобных химических реагентов на хроматограмме присутствует пик, характерный по времени удерживания для бензилхлорида, который также является следствием разрушения ЧАС в условиях хроматографирования (температура испарителя 220 °С). Однако, если подобный химический реагент подвергнуть экстракции подходящим органическим растворителем, то на хромато-

грамме экстракта данный пик не регистрируется. Это свидетельствует о том, что изначально бензилхлорид в химическом продукте отсутствует и не появляется в результате термического разрушения ЧАС, так как ЧАС в данном случае остается в водной (полярной) фазе. В случае, когда бензилхлорид изначально присутствует в химическом реагенте, при экстракции как неполярное соединение он переходит в неполярную фазу – органический растворитель. Как правило, соли четвертичных аммониевых оснований являются водорастворимыми и на стадии первичной подготовки

технологического регламента объекта, на котором планировалось применение химического реагента.

При анализе Технологического регламента выяснилось, что ингибитор АСПО применяется для снижения рисков образования органических отложений и предотвращения их накопления в системе подготовки и транспорта нефти. Реагент подается на устье добывающих скважин, далее на вход в процесс подготовки нефти и выход нефти из стриппинг колонны перед погрузкой в танкер. Таким образом, ингибитор АСПО, содержащий ЧАС, в соответствии с Технологическим регламентом должен был дозироваться в уже подготовленную нефть. В этом случае водорастворимые ЧАС не могут перераспределиться и остаются в товарной нефти, впоследствии разлагаясь с образованием ЛХОС – бензилхлорида, что определяется по методикам ASTM D4929 и ГОСТ Р 52247-2004. Для определения количества ЛХОС, образующегося в результате разложения ЧАС, образец ингибитора АСПО (проба 2) был добавлен в сырую нефть в концентрации 150 мг/дм<sup>3</sup>. Образец нефти с химическим реагентом был подвержен перегонке в соответствии с ГОСТ Р 52247-2004, выход нефти (фракции, выкипающей до температуры 204 °С) составил 15,5 %. В отогнанной фракции нефти было проведено определение содержания ЛХОС – обнаружен бензилхлорид в количестве 10,7 ppm, что в пересчете на органически связанный хлор составляет 3,0 ppm<sup>1</sup>. Аналогично был проведен эксперимент с химическим реагентом, не содержащим ЧАС и ЛХОС. Образец ингибитора солеотложений добавили в сырую нефть в концентрации 20 мг/дм<sup>3</sup>. Образец нефти с химическим реагентом подвергли перегонке в соответствии с ГОСТ Р 52247-2004, выход нефти (фракции, выкипающей до температуры 204 °С) составил 15,5 %. Проведенные исследования ото-

## ОДНИМ ИЗ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ МОГУТ БЫТЬ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЛХОС ЛИБО В КАЧЕСТВЕ СОСТАВЛЯЮЩЕГО КОМПОНЕНТА, ЛИБО В ВИДЕ ПРИМЕСИ, ОСТАВШЕЙСЯ В НИХ В РЕЗУЛЬТАТЕ НАРУШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(обезвоживания и обессоливания) нефти переходят из органической (нефтяной, неполярной) фазы в более полярную фазу – воду, т.е. нахождение их в нефти после первичной подготовки в больших количествах маловероятно. На практике подача химически реагентов, содержащих ЧАС, в сырую нефть перед процессом обезвоживания и обессоливания не должно влиять на повышение содержания ЛХОС в товарной нефти, либо это влияние может быть незначительным (вследствие неполного перехода ЧАС из нефтяной в водную фазу). Подача химических реагентов, содержащих ЧАС, в товарную нефть будет приводить к повышению содержания ЛХОС в процессе разделения последней на фракции на НПЗ.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку наличие ЧАС в ингибиторах АСПО не является характерным, был проведен анализ

<sup>1</sup>Хроматографический метод предусматривает определение целого хлорорганического соединения, имеющего углеводородную часть, связанную с ионами хлора. Для расчета непосредственно органически связанного хлора, нормируемого по ГОСТ Р 51858-2002, используется расчетный метод. *Пример.* Молекулярная формула бензилхлорида имеет вид C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl. Молекулярная масса данного соединения составляет: (12·6+1·5+12+1·2+35,5) = 126,5 г/моль.

Поскольку в 126,5 г бензилхлорида содержится 35,5 г хлора, коэффициент перевода данного хлорорганического соединения на органически связанный хлор  $k = 35,5 : 126,5 = 0,28$ . Хроматографический метод анализа основан на том, что по каждому индивидуальному хлорорганическому соединению строится градуировочный график зависимости аналитического сигнала (площадь пика) от массовой концентрации растворов ЛХОС, приготовленных из стандартных образцов. Таким образом, непосредственно определяется индивидуальное содержание ХОС, затем путем пересчета найденное содержание ЛХОС переводится в содержание органически связанного хлора, в соответствии с ГОСТ Р 52247-2004.

*Пример.* Найдено 10,7 ppm бензилхлорида, тогда содержание органически связанного хлора составит 10,7 ppm·0,28 = 2,996 ppm. Округляем до одного знака после запятой и получаем 3,0 ppm органически связанного хлора.



гнанной фракции нефти на содержание ЛХОС выявили их отсутствие.

## Выводы

1. Обнаруженные в ингибиторе АСПО (проба 2) методом газовой хроматографии ХОС ( $C_{11}H_{23}Cl$ ,  $C_{12}H_{25}Cl$ ,  $C_{14}H_{29}Cl$ ,  $C_{18}H_{31}ClO$ ) не были выявлены после перегонки по методу В (ГОСТ Р 55247-2004) в нефти, содержащей тот же самый реагент. Это свидетельствует о том, что данные вещества, являясь ХОС, не относятся к легколетучим.
2. Проведенные исследования ХОС в нефти, в которую был добавлен ингибитор АСПО (содержащий ХОС) концентрацией  $150 \text{ мг/дм}^3$ , методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии и ГХ позволили получить сопоставимые количества органически связанного хлора в нефти: по методу В (ГОСТ Р 55247-2004) –  $2,8 \text{ ppm}$ , по методу ГХ –  $3,0 \text{ ppm}$ .
3. При анализе химических реагентов (проба 2) на содержание органических хлоридов методами, предусмотренными ASTM D4929 и ГОСТ Р 52247-2004, наблюдается разложение ЧАС с образованием ЛХОС при отгонке нефти.
4. Для предотвращения попадания ЛХОС в подготовленную или товарную нефть не рекомендуется добавлять в нее ингибиторы парафиноотложений, депрессорные при-

садки и иные химические реагенты, содержащие соли ЧАС, способствующие образованию ЛХОС.

5. На МЛСП изменена процедура входного контроля, добавлены исследования по определению содержания ЛХОС и солей ЧАС (способных образовывать ЛХОС) в реагентах с целью предотвращения попадания ХОС в товарную нефть.
6. При анализе химических реагентов на содержание органических хлоридов методами, предусмотренными ASTM D4929 и ГОСТ Р 52247, необходимо учитывать возможность разложения ЧАС с образованием ЛХОС при отгонке нефти.
7. Вопрос полноты перехода ЧАС из органической (нефтяной, неполярной) фазы в более полярную фазу – воду на стадии первичной подготовки (обезвоживания и обессоливания) нефти требует дополнительного изучения.
8. Необходимо проведение дополнительных исследований с целью изучения возможных реакций в нефти с участием ХОС и влияния тяжелых ХОС на процессы нефтепереработки и качество нефтепродуктов.

---

## Список литературы

1. Крикун Н.Г. Утраченный контроль. Проблемы применения химпродуктов в нефтяной отрасли России // ТехНАДЗОР. – 2012. - № 8(69). – С. 40–41.
2. Okhlopkov A.S. Свойства товарной сырой нефти, позволяющие идентифицировать источник нефтяного загрязнения окружающей природной среды: дис. ...канд. хим. наук. – Нижний Новгород, 2015. – 130 с.
3. ASTM D4929. Standard Test Method for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil. ФР.1.31.2018.29025 «Химические продукты. Определение массовой доли легколетучих хлорорганических соединений хроматографическим методом. Методика (метод) измерений».
4. Угрюмов О.В., Ившин Я.В. Азотфосфорсодержащие ингибиторы коррозии нефтепромышленного оборудования. – Казань: КГУ, 2009. – 213 с.

## References

1. Krikun N.G., *Lost control. Problems of chemical products in the Russian oil industry* (In Russ.), TekhNADZOR, 2012, no. 8(69), pp. 40–41.
2. Okhlopkov A.S., *Svoystva tovarnoy syroy nefi, pozvolyayushchie identifikirovat' istochnik nefyanogo zagryazneniya okruzhayushchey prirodnoy sredy* (Properties of commercial crude oil, allowing to identify the source of oil pollution of the environment): thesis of candidate of chemical science, Nizhniy Novgorod, 2015.
3. ASTM D4929, *Standard test method for determination of organic chloride content in crude oil*.
4. Ugryumov O.V., Ivshin Ya.V., *Azotfosforsoderzhashchie ingibitory korrozii neftepromyslovogo oborudovaniya* (Nitrogen phosphorus inhibitors of oilfield equipment corrosion), Kazan: Publ. of KSU, 2009, 213 p.