



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01N 1/28 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2021112768, 30.04.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.04.2021

Дата регистрации:
30.12.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.04.2021

(45) Опубликовано: 30.12.2021 Бюл. № 1

Адрес для переписки:

420202, рес. Татарстан, г.Казань, АО
Артпатент, а/я 43, Сунгатуллина Надежда
Николаевна

(72) Автор(ы):

Фролова Анастасия Вячеславовна (RU),
Лестев Антон Евгеньевич (RU),
Богомолов Павел Андреевич (RU),
Ризванова Гузель Даниловна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
«ГЦСС Нефтепромхим» (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2713166 C1, 04.02.2020. RU
2219541 C1, 20.12.2003. ГОСТ Р 52247-2004
"НЕФТЬ. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ",
2004. ASTM D4929 "STANDARD TEST
METHOD FOR DETERMINATION OF
ORGANIC CHLORIDE CONTENT IN CRUDE
OIL", 2019.

(54) Способ определения содержания хлорорганических соединений и органически связанного хлора в химических реагентах и оценка влияния химических реагентов на образование хлорорганических соединений и органически связанного хлора в нефти

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии, а именно к способу определения содержания органического хлора в химических реагентах и оценки их влияния на уровень содержания хлорорганических соединений и органически связанного хлора в нефти. Способ определения содержания хлорорганических соединений и органически связанного хлора в химических реагентах и оценки влияния химических реагентов на образование хлорорганических соединений и органически связанного хлора в нефти включает введение образца химического реагента в пробу нефти, модель нефти или нефтепродукта в выбранном соотношении, с последующей перегонкой полученной смеси и получением фракций, выкипающих при разных температурах, и

кубового остатка, отмыв полученных фракций и/или кубового остатка водой до полного удаления неорганических соединений хлора, отбор аликвоты отогнанной фракции и/или кубового остатка для последующего анализа и определение содержания органического хлора в аликвоте, суммирование результатов определения органического хлора в отогнанных фракциях и кубовом остатке для определения содержания общего органического хлора в химреагенте. Техническим результатом является повышение точности и достоверности определения количественного содержания хлорорганических соединений в химических реагентах и их вклада в содержание хлорорганических соединений в нефти. 6 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G01N 1/28 (2021.08)

(21)(22) Application: **2021112768, 30.04.2021**

(24) Effective date for property rights:
30.04.2021

Registration date:
30.12.2021

Priority:

(22) Date of filing: **30.04.2021**

(45) Date of publication: **30.12.2021 Bull. № 1**

Mail address:

**420202, res. Tatarstan, g.Kazan, AO Artpatent, a/
ya 43, Sungatullina Nadezhda Nikolaevna**

(72) Inventor(s):

**Frolova Anastasiia Viacheslavovna (RU),
Lestev Anton Evgenevich (RU),
Bogomolov Pavel Andreevich (RU),
Rizvanova Guzel Danilovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoi otvetstvennostiu
«GTsSS Neftepromkhim» (RU)**

(54) **METHOD FOR DETERMINING THE CONTENT OF ORGANOCHLORINE COMPOUNDS AND ORGANICALLY BOUND CHLORINE IN CHEMICAL REAGENTS AND EVALUATING THE EFFECT OF CHEMICAL REAGENTS ON THE FORMATION OF ORGANOCHLORINE COMPOUNDS AND ORGANICALLY BOUND CHLORINE IN OIL**

(57) Abstract:

FIELD: analytical chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to analytical chemistry, namely to a method for determining the content of organic chlorine in chemical reagents and assessing their effect on the level of organochlorine compounds and organically bound chlorine in oil. A method for determining the content of organochlorine compounds and organically bound chlorine in chemical reagents and evaluating the effect of chemical reagents on the formation of organochlorine compounds and organically bound chlorine in oil includes the introduction of a sample of a chemical reagent into an oil sample, a model of oil or petroleum product in a selected ratio, followed by distillation of the resulting mixture and obtaining fractions boiling at different

temperatures and a cubic residue, washing the resulting fractions and/or cubic residue with water until the inorganic chlorine compounds are completely removed, selection of the aliquot of the distilled fraction and/or the cubic residue for subsequent analysis and determination of the content of organic chlorine in the aliquot, summation of the results of the determination of organic chlorine in the distilled fractions and the cubic residue to determine the content of total organic chlorine in the chemical.

EFFECT: increase in the accuracy and reliability of determining the quantitative content of organochlorine compounds in chemical reagents and their contribution to the content of organochlorine compounds in oil.

7 cl, 2 tbl

Изобретение относится к области аналитической химии, а именно к способу определения содержания органического хлора в химических реагентах и оценки их влияния на уровень содержания хлорорганических соединений и органически связанного хлора в нефти.

5 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
10 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 °С. Из содержащихся в нефти галогенсодержащих соединений
15 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 соединений,
20 распределяющихся по фракциям нефти.

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 наблюдается на установках каталитического
25 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
30 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.

35 ГОСТ Р 51858 на нефть [1], 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 ГОСТе установлена норма органических хлоридов во фракции нефти, выкипающей до 204 °С - не более 10
40 ppm.

Наиболее часто ХОС 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 кислотах, являющихся отходами производства,
45 в технологических процессах которого присутствуют хлорорганические соединения. В небольших количествах ХОС встречается в ингибиторах коррозии, бактерицидах, ингибиторах комплексного действия.

При определении содержания массовой доли органических хлоридов в

нефтепромысловых химреагентах методами рентгенофлуоресцентной спектрометрии, энергодисперсионной спектрометрии, микрокулонометрическим титрованием, восстановлением бифенилом натрия и последующим потенциометрическим титрованием возникает проблема разделения органических хлоридов от неорганических.

5 Методами рентгенофлуоресцентной спектрометрии, энергодисперсионной спектрометрии определяется общее содержание хлора вне зависимости от того, в каком соединении он находится: органическом или неорганическом.

Методы микрокулонометрического титрования, восстановления бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием, а также другие методы (например, 10 ГОСТ 14618.1-78) предусматривают переводение/разрушение органических хлоридов до неорганических с последующим титрованием.

В связи с этим изначальное присутствие в пробе химреагента неорганических хлоридов (например NaCl, HCl, AlCl₃ и т.д.) будет мешать определению массовой доли органических хлоридов / хлорорганических соединений. Результаты определений будут 15 недостоверными.

В методах ГОСТ Р 52247 и ASTM D4929 в качестве предварительной операции пробоподготовки предусмотрен отгон нефти (фракции, выкипающей до 204 °С). При анализе химреагентов методами ГОСТ Р 52247 на достоверность результатов оказывает влияние наличие неорганических соединений хлора и других галогенов, а также серы. 20 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 возникает проблема с невозможностью перегонки химреагентов аналогично нефти. В процессе перегонки нефтепромысловые реагенты могут разрушаться или 25 полимеризоваться, водорастворимые и вододиспергируемые химреагенты невозможно отмыть водой от неорганических хлоридов как нефть.

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 °С, затем разделяют в капиллярной 30 колонке хроматографа при 50-320 °С, детектируют при 220-350 °С 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 невозможность проведения анализа для ряда 35 веществ, а также получение недостоверных результатов при анализе проб. 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 40 частей прибора. Кроме того, в процессе анализа на достоверность результатов также оказывает влияние наличие неорганических соединений хлора.

Известен способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора, включающий отделение солей четвертичных аммониевых соединений для исключения влияния продуктов их 45 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 (патент РФ №2713166, опубл. 22.07.2019).

При прямом вводе пробы химреагента в автоматический кулонометр при сжигании пробы нефтепромыслового химреагента происходит закоксовывание узлов прибора продуктами сгорания, что приводит к повышению давления внутри системы и созданию аварийной ситуации.

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

Технический результат – высокая точность и достоверность определения количественного содержания хлорорганических соединений в химических реагентах и их вклада в содержание хлорорганических соединений в нефти, в т.ч. за счет их
10 разложения.

Технический результат достигается тем, что способ определения содержания хлорорганических соединений и органически связанного хлора в химических реагентах и оценка влияния химических реагентов на образование хлорорганических соединений и органически связанного хлора в нефти включает отбор пробы исследуемого образца
15 химического реагента, введение образца в пробу нефти, модель нефти или нефтепродукта с последующей перегонкой полученной смеси и получением фракций, выкипающих при разных температурах, и кубового остатка, отмыв полученных фракций и кубового остатка водой до полного удаления неорганических соединений хлора, отбор алиquot
20 отогнанных фракций и/или кубового остатка для последующего анализа и определения содержания органического хлора в аликвотах, суммирование результатов определения органического хлора в отогнанных фракциях и кубовом остатке для определения содержания общего органического хлора в химреагенте.

Поскольку объекты испытаний представляют собой различные типы химреагентов, разнообразие по химическому составу, нельзя исключить возможность присутствия
25 неорганического хлора без дополнительных исследований. Кроме того возможно протекание химических реакций или термическая деструкция соединений, входящих в состав химического реагента с образованием вторичных хлорорганических соединений. Это необходимо учитывать при выборе химических реагентов, допускаемых к
30 применению в нефтедобыче.

Предварительное смешение химического реагента с моделью нефти позволяет исключить возможность закоксовывания узлов прибора продуктами сгорания при
использовании автоматического кулонометра с камерой сгорания для анализа реагентов и в целом позволяет оценить влияние того или иного реагента на образование
35 хлорорганических соединений в нефти.

В заявляемом способе в зависимости от задач и целей испытаний выбирают требуемое соотношение нефти (модели нефти) и нефтепромыслового химреагента. Для уменьшения влияния разбавления химреагента при дозировании в нефть на нижний предел
40 обнаружения органического хлора используют соотношение химреагента к нефти, например 1:1, 1:2, 1:3. В случае нефтерастворимых химреагентов возможно использование соотношения 2:1. Для оценки влияния химреагента на увеличение хлорорганических соединений в нефти химреагент вводят в рабочей дозировке, соответствующей дозировке применяемой при нефтедобыче в диапазоне от 10 до 1000 г/т, или в соотношении 1:10 - 1:1000. Таким образом, для определения ОХ в самом
45 химреагенте выбирают максимально возможную дозировку химреагента, не мешающую отгону фракций нефти, для нефтерастворимых ингибиторов коррозии, депрессорных присадок, деэмульгаторов, растворителей и ингибиторов АСПО выбирают соотношение химреагента и нефти в 2:1, 1:1, 1:2; для водорастворимых химреагентов выбирают

соотношение 1:1. В случае пенообразования выбирают колбу большего объема, например, 500 или 1000 см³ на объем смеси химреагента с моделью нефти от 50 до 150 см³.

За счет нагрева и образования пузырьков во время перегонки модели нефти с введенным химическим реагентом происходит лучшее перемешивание химреагента с моделью нефти и экстракция хлорорганических соединений в углеводородную часть, после чего в отогнанной фракции можно отмыть водой неорганические соединения хлора.

Для целей определения содержания хлорорганических соединений и органически связанного хлора в химических реагентах и оценки влияния химических реагентов на образование хлорорганических соединений и органически связанного хлора в нефти осуществляют предварительную подготовку пробы для анализа, включающую введение образца химического реагента в выбранном соотношении (1:1, 1:2, 1:3 – 1:10, 1:100 и т.д.) в пробу нефти, модель нефти или нефтепродукта с последующей перегонкой полученной смеси и получением фракций, выкипающих при разных температурах, и кубового остатка, отмыв полученных фракций и кубового остатка водой до полного удаления неорганических соединений хлора, отбор аликвот отогнанных фракций и/или кубового остатка для последующего анализа.

В качестве модели нефти используют сочетание углеводородных растворителей, выкипающих при разных температурах (таблица 1).

Таблица 1. Варианты моделей нефти.

Компоненты	Соотношение
Ксилол, керосин, газойль	1:1:1
Петролейный эфир 70/100, Нефрас С3-8/120, топливо для реактивных двигателей ТС-1	1:1:1
Ксилол, керосин, Нефрас С3-8/120	1:1:1
Ксилол, керосин, дизельное топливо	1:1:1
О-Ксилол, сольвент нафта, уайт спирт	1:1:1
Керосин, толуол, ксилол	1:2:2
Сольвент (нафта) нефтяной тяжелый ароматический (Нефрас А120/200), керосин, петролейный эфир	1:1:1

Возможно использование других моделей.

При исследовании вязких или твердых (порошкообразных, гранулированных и пр.) химических реагентов осуществляют предварительное их растворение в подходящих растворителях (например, указанном в ТУ на исследуемый реагент). Возможно добавление сухого химреагента в модель нефти.

Перегонку возможно осуществлять с различными температурами в зависимости от задач исследования. В случае необходимости изучения распределения ХОС по фракциям, осуществляют отбор каждой выкипающей фракции в отдельную приемную колбу с последующим измерением ХОС в каждой фракции и кубовом остатке. В случае необходимости определения ХОС только во фракции, выкипающей до 204 °С, осуществляют отгон соответствующей фракции и измерение в ней ХОС. Для определения общего органического хлора в химреагенте осуществляют отгон фракции, выкипающей до 204 °С, отмыв фракции нафты водой до полного удаления неорганических хлоридов, измерение ОХ во фракции нафты, отмыв кубового остатка водой до полного удаления неорганических хлоридов, измерение ОХ в кубовом остатке, суммирование результатов измерений во фракции нафты и кубовом остатке.

Для оценки влияния химреагентов на образование органического хлора в нефти осуществляют отгон фракции, выкипающей до 204 °С, отмыв фракции нафты водой до

полного удаления неорганических хлоридов, измерение органического хлора в отогнанной фракции нефти.

После подготовки пробы определяют содержание ХОС или органически связанного хлора любым из известных методов: газовая, газожидкостная хроматография, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, энергодисперсионная спектрометрия, микрокулонометрическое титрование.

Таким образом, исследование подготовленной пробы любым из известных методов анализа с большой степенью достоверности дает представление о действительном содержании органических хлоридов.

Описание осуществления изобретения:

1. Пробоподготовка для исследования ОХ в химическом реагенте.

Приготовление модельной смеси нефти (далее – МСН)

В химическом стакане смешивают равные объемы петролейного эфира, нефраса СЗ-8/120 и топлива ТС-1.

Химреагент в объемном соотношении 1:1 смешивают с МСН, проводят отгон нефти – фракции, выкипающей до 204 °С, отмыв фракции нефти водой до полного удаления неорганических хлоридов, измерение ОХ во фракции нефти, отмыв кубового остатка водой до полного удаления неорганических хлоридов, измерение ОХ в кубовом остатке, суммирование результатов измерений во фракции нефти и кубовом остатке.

2. Пробоподготовка для исследования распределения ОХ по фракциям при дозировке химического реагента.

Приготовление модельной смеси нефти (далее – МСН)

В химическом стакане смешивают равные объемы петролейного эфира, нефраса СЗ-8/120 и топлива ТС-1.

Химреагент в объемном соотношении 1:5 смешивают с МСН, проводят отгон фракций, проводят отбор каждой выкипающей фракции в отдельную приемную колбу, отмыв каждой фракции водой до полного удаления неорганических хлоридов, измерение ОХ в каждой фракции и кубовом остатке.

3. Пробоподготовка для исследования влияния химреагента на увеличение ОХ в нефти.

Приготовление модельной смеси нефти (далее – МСН).

В химическом стакане смешивают равные объемы петролейного эфира, нефраса СЗ-8/120 и топлива ТС-1.

В случае использование реальной нефти проводят сначала её анализ на содержание ОХ по ГОСТ Р 52247.

Химреагент в объемном соотношении 1:100 смешивают с МСН или нефтью, проводят отгон фракции, выкипающей до 204 °С, отмыв фракции нефти водой до полного удаления неорганических хлоридов, измерение органического хлора в отогнанной фракции нефти.

Примечание: Все реактивы предварительно проверяют на содержание ОХ. В случае с реальной нефтью проводят измерение ОХ в нефти, потом в нефти с химреагентом, результат считают как разницу между полученными значениями.

Примеры осуществления изобретения

Пример 1

Был произведен отбор пробы химреагентов, дозирование в модель нефти, перегонка с моделью нефти, анализ на содержание ОХ методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии. В таблице 2 приведены результаты обнаружения хлорорганических соединений в исследуемых реагентах:

Таблица 2 Результаты обнаружения ХОС в ингибиторе коррозии до пробоподготовки и после нее

5	Название	Результат измерений на- пря- мую РФА, ppm	Пробоподготовка, измерение на РФА		
			Соотношение химреагент:модель нефти		
			1:1	1:10	1:100
	Пеногаситель	0	0	0	0
	Ингибитор коррозии	557	24	23,2	0
	Деэмульгатор	0	0	0	0
	Ингибитор коррозии	39	37,5	36	0
10	Ингибитор АСПО	22	22	20	0
	Гидрофобизатор	1298	11	12	0
	Ингибитор кислотной коррозии	786	128	126	116

Преимущества заявляемого изобретения:

- возможность точного и достоверного определения источника загрязнения товарной нефти в виде хлорорганических соединений и органически связанного хлора;
- возможность ведения контроля химических реагентов по содержанию хлорорганических соединений.
- возможность проведения анализа химических реагентов, представленных в различной физической форме (жидкость, твёрдое вещество, дисперсная система и т.д.).

(57) Формула изобретения

1. Способ определения содержания хлорорганических соединений и органически связанного хлора в химических реагентах и оценки влияния химических реагентов на образование хлорорганических соединений и органически связанного хлора в нефти, включающий введение образца химического реагента в пробу нефти, модель нефти или нефтепродукта в выбранном соотношении, с последующей перегонкой полученной смеси и получением фракций, выкипающих при разных температурах, и кубового остатка, отмыв полученных фракций и/или кубового остатка водой до полного удаления неорганических соединений хлора, отбор аликвоты отогнанной фракции и/или кубового остатка для последующего анализа и определение содержания органического хлора в аликвоте, суммирование результатов определения органического хлора в отогнанных фракциях и кубовом остатке для определения содержания общего органического хлора в химреагенте.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что для определения органического хлора в химреагенте используют соотношения химреагента к модели нефти 2:1, 1:1, 1:2, 1:3.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что для определения влияния химреагентов на образование органического хлора в нефти используют соотношения химреагента к модели нефти 1:10, 1:100, 1:1000 или дозировку химреагента в модель нефти или нефть, соответствующую применяемой на нефтепромысле, в диапазоне от 10 до 1000 г/т.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве модели нефти используют смеси углеводородных растворителей с различными температурами кипения.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в случае вспенивания химреагента с моделью нефти используют колбы объемом 500 или 1000 см³ при объеме смеси химреагента с моделью нефти от 50 до 150 см³.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что для определения общего органического хлора в химреагенте осуществляют отгон фракции, выкипающей до 204 °С, отмыв фракции нефти водой до полного удаления неорганических хлоридов, измерение органического хлора во фракции нефти, отмыв кубового остатка водой до полного

удаления неорганических хлоридов, измерение органического хлора в кубовом остатке, суммирование результатов измерений во фракции нефти и кубовом остатке.

7. Способ подготовки проб по п.1, отличающийся тем, что для оценки влияния химреагентов на образование органического хлора в нефти осуществляют отгон фракции, выкипающей до 204 °С, отмыв фракции нефти водой до полного удаления неорганических хлоридов, измерение органического хлора в отогнанной фракции нефти.

10

15

20

25

30

35

40

45