



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
G01N 30/14 (2022.02)

(21)(22) Заявка: 2021139959, 30.12.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
30.12.2021

Дата регистрации:  
08.08.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.12.2021

(45) Опубликовано: 08.08.2022 Бюл. № 22

Адрес для переписки:

190000, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 75-79, Денисенко Наталья Дмитриевна

(72) Автор(ы):

Кунакова Аниса Мухаметгалимовна (RU),  
Усманова Фания Гайнулхаковна (RU),  
Перевалова Наталья Ивановна (RU),  
Ушакова Елена Алексеевна (RU),  
Ронжина Светлана Геннадьевна (RU),  
Пучина Гульфия Рашитовна (RU),  
Фролова Анастасия Вячеславовна (RU),  
Лестев Антон Евгеньевич (RU),  
Богомоллов Павел Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Публичное акционерное общество "Газпром нефть" (ПАО "Газпром нефть") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2746648 C1, 19.04.2021. RU 2743205 C1, 16.02.2021. RU 2713166 C1, 04.02.2020. ASTM D 3230-99 "Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)", 1999.

(54) Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений

(57) Реферат:

Использование: для подготовки проб нефтепромысловых химреагентов. Сущность изобретения заключается в том, что осуществляют: отбор пробы нефтепромыслового химреагента; определение полярности или неполярности пробы нефтепромыслового химреагента; в случае полярной пробы нефтепромыслового химреагента осуществляют: добавление в полярную пробу нефтепромыслового химреагента неполярного растворителя и осуществление экстрагирования; отбор экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента; введение раствора нитрата серебра в экстракт полярной пробы нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка; определение

массовой доли хлорорганических соединений в полярной пробе нефтепромыслового химреагента; в случае неполярной пробы нефтепромыслового химреагента осуществляют: введение раствора нитрата серебра в неполярную пробу нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка; определение массовой доли хлорорганических соединений в полярной пробе нефтепромыслового химреагента. Технический результат: обеспечение возможности подготовки пробы химреагента, при которой обеспечивается максимально высокая точность и достоверность определения количественного содержания хлорорганических соединений, присутствующих в реагентах, а также уменьшение количества циклов экстрагирования

и уменьшение объема реактивов, необходимых для выделения ионов хлора из пробы

нефтепромыслового химреагента. 8 з.п. ф-лы, 2 ил.



Фиг. 2

RU 2777703 C1

RU 2777703 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11)**2 777 703** (13) **C1**(51) Int. Cl.  
*G01N 30/14* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(52) CPC  
*G01N 30/14 (2022.02)*(21)(22) Application: **2021139959, 30.12.2021**(24) Effective date for property rights:  
**30.12.2021**Registration date:  
**08.08.2022**

Priority:

(22) Date of filing: **30.12.2021**(45) Date of publication: **08.08.2022** Bull. № 22

Mail address:

**190000, Sankt-Peterburg, nab. reki Mojki, 75-79,  
Denisenko Natalya Dmitrievna**

(72) Inventor(s):

**Kunakova Anisa Mukhametgalimovna (RU),  
Usmanova Faniia Gainulkhakovna (RU),  
Perevalova Natalia Ivanovna (RU),  
Ushakova Elena Alekseevna (RU),  
Ronzhina Svetlana Gennadevna (RU),  
Puchina Gulfiia Rashitovna (RU),  
Frolova Anastasiia Viacheslavovna (RU),  
Lestev Anton Evgenevich (RU),  
Bogomolov Pavel Andreevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Publichnoe aktsionernoe obshchestvo "Gazprom  
neft" (PAO "Gazprom neft") (RU)**(54) **METHOD FOR PREPARING SAMPLES OF OILFIELD CHEMICALS FOR THE DETERMINATION OF ORGANOCHLORINE COMPOUNDS**

(57) Abstract:

FIELD: oilfield chemicals preparation.

SUBSTANCE: invention is intended for sample preparation of oilfield chemicals. The substance of the invention lies in the fact that carry out: sampling oilfield chemicals; determining the polarity or non-polarity of an oilfield chemical sample; in the case of a polar sample of the oilfield chemical, adding a non-polar solvent to the polar sample of the oilfield chemical and performing extraction; selection of an extract of a polar sample of an oilfield chemical; introducing a solution of silver nitrate into the extract of the polar sample of the oilfield chemical, providing an excess of silver ions until precipitation stops; determination of the mass fraction of organochlorine compounds in a polar sample of an oilfield chemical; in the case of a non-polar

sample of the oilfield chemical, the following is carried out: introducing a solution of silver nitrate into the non-polar sample of the oilfield chemical, providing an excess of silver ions until precipitation ceases; determination of the mass fraction of organochlorine compounds in a polar sample of an oilfield chemical.

EFFECT: ensuring the possibility of preparing a chemical sample, which ensures the highest possible accuracy and reliability of determining the quantitative content of organochlorine compounds present in the reagents, as well as reducing the number of extraction cycles and reducing the volume of reagents required to isolate chlorine ions from an oilfield chemical sample.

9 cl, 2 dwg

RU 2 777 703 C1

RU 2 777 703 C1



Фиг. 2

RU 2777703 C1

RU 2777703 C1

Изобретение относится к области аналитической химии, а именно к способу подготовки проб нефтепромысловых реагентов для определения точного содержания в них хлорорганических соединений.

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 примеси, оставшейся в них в результате нарушения технологии их получения.

10 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 именно ХОС создают наибольшие проблемы, так как они являются дополнительным  
15 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, распределяющихся по фракциям нефти.

20 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 риформинга из-за высокой скорости коррозии, обусловленной образованием  
25 хлородоводорода (соляной кислоты) - 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 (NH<sub>4</sub>Cl) – белое порошкообразное вещество, которое забивает оборудование.  
30 В результате оборудование установок гидроочистки, а также блоков предварительной гидроочистки сырья установок каталитического риформинга и изомеризации подвергаются дополнительному изнашиванию из-за хлористоводородной коррозии, а также забивается отложениями хлористого аммония.

ГОСТ Р 51858 «Нефть. Общие технические условия» содержит обязательное  
35 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 ppm.

40 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, в технологических процессах которого присутствуют хлорорганические соединения.  
45 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, ГОСТ 14618.1-78 «Масла эфирные, вещества душистые и полупродукты их синтеза. 10 Методы определения хлора») предусматривают переведение/разрушение органических хлоридов до неорганических с последующим титрованием.

В связи с этим изначально присутствие в пробе химреагента неорганических хлоридов (например, NaCl, HCl, AlCl<sub>3</sub> и т.д.) будет мешать определению массовой доли органических хлоридов / хлорорганических соединений. Результаты определений будут 15 недостоверными.

В методах ГОСТ Р 52247 «Нефть. Методы определения хлорорганических соединений» 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 20 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 нефтепромышленным продуктам возникает проблема с невозможностью перегонки химреагентов аналогично нефти. В процессе перегонки нефтепромышленные реагенты 25 могут разрушаться или полимеризоваться, водорастворимые и вододиспергируемые химреагенты невозможно отмыть водой от неорганических хлоридов как нефть.

Известен способ определения содержания летучих хлорорганических соединений в сложных смесях по патенту РФ №2219541 (МПК G01N 30/02, дата публикации: 20.12.2003). При этом анализируемую смесь пропускают в потоке газа-носителя через 30 испаритель при 220-350 °С, затем разделяют в капиллярной колонке хроматографа при 50-320 °С, детектируют при 220-350 °С в электрозахватном детекторе, в который дополнительно подают газ-носитель со скоростью 20 см<sup>3</sup>/мин и по количественному и индивидуальному составу летучих хлорорганических соединений устанавливают 35 конкретный источник загрязнения.

Недостатком данного метода является невозможность проведения анализа для ряда 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 40 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.

Известен способ подготовки проб нефтепромышленных химреагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора по патенту РФ №2746648 45 (МПК: G01N 30/06, G01N 33/22, G01N 23/083, дата публикации: 19.04.2021). При этом в анализируемую пробу вводят растворитель, выполняют экстрагирование хлорсодержащих соединений из экстракционной смеси с последующим расслоением экстракционной смеси на неполярную и полярную фазы, отбирают аликвоту экстракта

растворителя для последующего анализа и определения отсутствия или наличия соединений хлора в аликвоте растворителя, при обнаружении соединений хлора повторную экстракцию с определением хлора в полярной фазе до момента полного отсутствия в ней хлора, при достижении отсутствия соединений хлора в полярной фазе  
5 проводят отбор аликвоты неполярной фазы для последующего определения содержания хлора в аликвоте неполярной фазы.

Недостатком данного метода является необходимость многократного отмыва полярной фазы неполярным растворителем (например, водой) для удаления неорганических соединений хлора. Для некоторых химреагентов процедуру приходится  
10 повторять 15-20 раз, что значительно увеличивает трудозатраты (трудоемкость).

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

Технический результат – подготовка пробы химреагента, при которой обеспечивается  
15 максимально высокая точность и достоверность определения количественного содержания хлорорганических соединений, присутствующих в реагентах, при этом уменьшение количества циклов экстрагирования и уменьшение объема реактивов, необходимых для выделения ионов хлора из пробы нефтепромыслового химреагента.

Технический результат достигается за счет того, что способ подготовки проб  
20 нефтепромысловых химреагентов включает:

- отбор пробы нефтепромыслового химреагента;
- определение полярности или неполярности пробы нефтепромыслового химреагента;
- в случае полярной пробы нефтепромыслового химреагента осуществляют:
- добавление в полярную пробу нефтепромыслового химреагента неполярного  
25 растворителя и осуществление экстрагирования;
- отбор экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента;
- введение раствора нитрата серебра в экстракт полярной пробы нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка;
- определение массовой доли хлорорганических соединений в полярной пробе  
30 нефтепромыслового химреагента;
- в случае неполярной пробы нефтепромыслового химреагента осуществляют:
- введение раствора нитрата серебра в неполярную пробу нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка;
- определение массовой доли хлорорганических соединений в полярной пробе  
35 нефтепромыслового химреагента.

При распределении проб химреагентов на полярные и неполярные группы химреагентов и подготовке каждой группы проб отдельно обеспечивает максимально полное удаление ионов хлора в нефтепромысловых химреагентах и других мешающих для определения ХОС компонентов при проведении экстрагирования полярной пробы,  
40 т.к. известно, что содержание ионов неорганического хлора значительно снижает точность определения ХОС. Кроме того, для снижения количества этапов экстрагирования полярной пробы нефтепромыслового химреагента и наиболее полного извлечения из нее ионов хлора, после экстрагирования необходимо добавить в пробу раствор нитрата серебра. Причем, добавление нитрата серебра в полярную пробу  
45 необходимо осуществлять только после проведения экстрагирования. При добавлении нитрата серебра в полярную пробу нефтепромыслового химреагента до экстрагирования приводит к дополнительным побочным реакциям азотнокислого серебра с другими компонентами химреагента (фиг. 1). В результате чего неорганический хлор полностью

не выпадает в осадок или дополнительно потребуется большее количество реагента для высаживания неорганического хлора в осадок. В случае прохождения побочных реакций, например, с органическими серосодержащими органическими соединениями или альдегидами, дальнейшее выделение ионов хлора из пробы нефтепромышленного химреагента до экстрагирования практически невозможно, что приводит к снижению точности определения ХОС в пробе нефтепромышленного химреагента. Исключение побочных реакций при подготовке пробы нефтепромышленного химреагента обеспечивает наиболее полное выпадение в осадок неорганического хлора (фиг. 2) и исключает появления ошибки при определении содержания ХОС.

Неполярную пробу предварительно экстрагировать не требуется, т.к. в данном случае установлено, что побочные реакции не влияют на выпадение в осадок неорганического хлора, т.к. при смешении с раствором азотнокислого серебра позволяет осаждать неорганические хлориды на границе раздела фаз без влияния на ХОС.

При реализации способа не требуется множество циклов проведения экстракции. В среднем до 5 раз, в некоторых случаях до 10 раз.

При реализации способа могут добавлять в полярную пробу нефтепромышленного химреагента неполярного растворителя, такого, как изооктан, гексан, толуол, бензол, ксилол, циклогексан, гептан, октан или их смеси.

При реализации способа могут вводить раствор 0,1М нитрата серебра.

При реализации способа могут после введения раствора нитрата серебра добавлять ледяную уксусную кислоту.

При реализации способа могут полярную и неполярную пробу нефтепромышленного химреагента фильтровать после добавления раствора нитрата серебра.

При реализации способа нефтепромышленный химреагент в вязкой или сыпучей форме могут предварительно растворять в растворителе.

При реализации способа определение массовой доли хлорорганических соединений могут осуществлять методом кулонометрического титрования с предварительным сжиганием пробы при температуре выше 1000 °С.

При реализации способа перед отбором пробы исследуемого образца нефтепромышленного химреагента, нефтепромышленный химреагент могут смешивать в соотношении 1:1 с нефтью и дополнительно проводят отгон выкипающей при до 204 °С фракции.

Поскольку объекты испытаний представляют собой различные типы химреагентов, разнообразные по химическому составу, нельзя исключить возможность присутствия неорганического хлора без дополнительных исследований.

Для исключения влияния на достоверность результатов неорганических хлоридов, присутствующих в исследуемом химреагенте предложено проведение предварительной подготовки пробы исследуемого химического реагента.

Данный способ используется после первичного измерения содержания хлора. Если в химреагенте отсутствуют соединения хлора, то дальнейшие операции не проводят.

Если в химреагенте присутствуют соединения хлора, то проводят дополнительную пробоподготовку для отделения ХОС от водорастворимых неорганических соединений хлора.

Фиг. 1 – полярная проба нефтепромышленного химреагента с добавлением раствора нитрата серебра до проведения экстракции.

Фиг. 2 – полярная проба нефтепромышленного химреагента с добавлением раствора нитрата серебра после проведения экстракции.

Описание осуществления изобретения.



Осуществляют отбор пробы нефтепромыслового химреагента. Затем определяют полярность или неполярность пробы нефтепромыслового химреагента. В качестве полярных проб нефтепромысловых химреагентов обычно выступают ингибиторы солеотложений, растворители солеотложений, кислотные составы, ингибиторы коррозии для водных сред. В качестве неполярных проб нефтепромысловых химреагентов обычно выступают ингибиторы асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО), растворители АСПО, нефтерастворимые деэмульгаторы, депрессорные присадки.

В случае полярной пробы нефтепромыслового химреагента осуществляют добавление в пробу нефтепромыслового химреагента неполярного растворителя (например, изооктан в соотношении 1:1 по массе, при соотношении 1:1 по объему пересчитывают конечный результат с учетом плотности химреагента и изооктана) и проведение экстрагирования хлорорганических соединений. Экстрагирование осуществляют при перемешивании, встряхивании в течение не менее 3 минут и выдержке в течение не менее 10 минут. В процессе экстрагирования хлорорганические соединения переходят в изооктан.

После экстрагирования осуществляют отбор экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента.

В отобранный объем полярной пробы добавляют 0,1М раствор нитрата серебра с избытком ионов серебра до прекращения выпадения осадка. Раствор нитрата серебра добавляют в экстракт полярной пробы с избытком. В случае использования делительной воронки на 250 см<sup>3</sup> к 100 см<sup>3</sup> приливают 100 см<sup>3</sup> 0,1М раствора нитрата серебра, встряхивают и выдерживают до разделения полярной пробы нефтепромыслового химреагента на полярную, неполярную части и осадок. После этого осадок с неполярной частью полярной пробы сливают, приливая новый объем 0,1М раствора нитрата серебра. Обычно необходимо около трех процедур повторения осаждения.

При обнаружении соединений хлора необходимо дополнительно ввести раствор нитрата серебра в экстракт полярной пробы. При достижении постоянства результатов осаждения неорганических хлоридов проводят измерения по обнаружению соединений органического хлора в полярной пробе нефтепромыслового химреагента и определение массовой доли хлорорганических соединений.

В случае неполярной пробы (например, ингибитор коррозии/ингибитор АСПО) исследуемого образца нефтепромыслового химреагента осуществляют введение раствора нитрата серебра в пробу исследуемого образца нефтепромыслового химреагента с избытком ионов серебра до прекращения выпадения осадка. Раствор приливают с избытком. В случае использования делительной воронки на 250 см<sup>3</sup> к 100 см<sup>3</sup> приливают 100 см<sup>3</sup> 0,1М раствора нитрата серебра, встряхивают и выдерживают до разделения пробы на полярную, неполярную части и осадок. После этого осадок с полярной частью сливают, приливая новый объем 0,1М раствора нитрата серебра.

При обнаружении соединений неорганического хлора осуществляют повторное введение раствора нитрата серебра в неполярную пробу нефтепромыслового химреагента для повторного осаждения неорганических хлоридов (ионов неорганического хлорида). При достижении постоянства результатов последовательных измерений по обнаружению соединений неорганического хлора в пробе осуществляют определение массовой доли хлорорганических соединений.

После подготовки пробы полярного или неполярного нефтепромыслового химреагента определяют содержание ХОС одним из методов: газовая, газожидкостная хроматография, кулонометрическое титрование. После данного способа

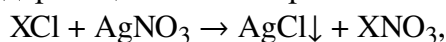
пробоподготовки не рекомендуется определение содержания ХОС методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии.

Таким образом, исследование подготовленной полярной или неполярной пробы нефтепромыслового химвагента вышеуказанным способом анализа с большой 5 степенью достоверности дает результат о действительном содержании органических хлоридов.

Перед отбором пробы исследуемого образца нефтепромыслового химвагента, нефтепромысловый химвагент могут смешивать в соотношении 1:1 с нефтью и дополнительно проводить отгон выкипающей при до 204 °С фракции. В частном случае 10 возможно введение подготовленной пробы химического реагента в пробу 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 15 проба далее исследуется на предмет количественного содержания ХОС обеспечивает повышение достижение технического результата.

Пробоподготовка для исследования полярной пробы нефтепромыслового химвагента.

В основе способа лежит свойство образования слаборастворимого хлорида серебра 20 в результате реакции азотнокислого серебра с неорганическими хлоридами, содержащимися в химвагенте.



где XCl – неизвестное неорганическое соединение хлора.

При осаждении хлора азотнокислым серебром должен образовываться осадок в 25 виде белых хлопьев (фиг. 2). В случае образования черного осадка (фиг. 1) нарушена последовательность заявленного способа.

Был произведен отбор проб нефтепромысловых химвагентов: ингибитор 30 солеотложений (полярный), нейтрализатор H<sub>2</sub>S (полярный), ингибитор кислотной коррозии (полярный).

Пробы анализировались на содержание общего хлора на приборе Спектроскан CLSW. После этого проводилась пробоподготовка заявленным способом: экстракция и осаждение азотнокислым серебром для полярной пробы и осаждения азотнокислым 35 серебром для неполярной пробы, а также для сравнения была использована методика по СТО 34658018-002-2020 Методика (метод) измерений «Определение содержания органических хлоридов (ОХ) в нефтепромысловых химвагентах, нефти, нефтепродуктах и нефтепромысловых жидкостях методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии».

Ингибитор кислотной коррозии и нейтрализатор H<sub>2</sub>S экстрагировали изооктаном, 40 затем в экстракт пробы добавляли в соотношении 1:1 0,1М раствор азотнокислого серебра. Ингибитор кислотной коррозии экстрагировали гексаном, затем в экстракт добавляли в соотношении 1:1 0,1М раствор азотнокислого серебра. Ингибитор солеотложений экстрагировали толуолом, затем в экстракт добавляли в соотношении 1:1 0,1М раствор азотнокислого серебра.

После добавления раствора азотнокислого серебра к экстракту полярного 45 нефтепромыслового химвагента, трясут, в растворе образуется осадок в виде белых хлопьев, осадок отстаивают, раствор фильтруют через бумажный фильтр (фиолетовая лента). Повторяли процедуру образования и отделения осадка три раза до прекращения обнаружения ионов неорганического хлора в неполярной пробе.

Массовую долю органического хлора после пробоподготовки по заявленному способу определяли на автоматическом микрокулометре с камерой предварительного сжигания пробы.

Результаты испытаний приведены в таблице 1.

5 Таблица 1. Результаты определения органического хлора.

Образец	Массовая доля органических хлоридов с помощью заявленного способа, ppm	Массовая доля органических хлоридов по Методике сравнения, ppm
Ингибитор кислотной коррозии (полярный химреагент)	35,6	32,4
Нейтрализатор H <sub>2</sub> S (неполярный химреагент)	2,19	1,9
Ингибитор солеотложений (полярный химреагент)	2,91	2,4

Пробоподготовка для исследования неполярной пробы нефтепромыслового химреагента.

15 Был произведен отбор проб нефтепромысловых химреагентов: ингибитор коррозии для нефти (неполярный), ингибитор АСПО (неполярный). Пробы анализировались на содержание общего хлора на приборе Спектроскан CLSW. После этого проводилась пробоподготовка заявленным способом: осаждения азотнокислым серебром – для неполярной пробы, а также для сравнения была использована методика по СТО  
20 34658018-002-2020 Методика (метод) измерений «Определение содержания органических хлоридов (ОХ) в нефтепромысловых химреагентах, нефти, нефтепродуктах и нефтепромысловых жидкостях методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии».

В ингибитор коррозии для нефти и ингибитор АСПО добавляли в соотношении 1:1 0,1М раствор азотнокислого серебра. Сливали нижний слой с осадком и полярной  
25 фазой.

После добавления раствора азотнокислого серебра к неполярному нефтепромысловому химреагенту, пробу трясут, в растворе образуется осадок в виде белых хлопьев, отстаивают осадок, раствор фильтруют через бумажный фильтр (фиолетовая лента). Повторяли процедуру образования и отделения осадка три раза  
30 до прекращения обнаружения ионов неорганического хлора в полярной пробе.

Массовую долю органического хлора после пробоподготовки по заявленному способу определяли на автоматическом микрокулометре с камерой предварительного сжигания пробы.

Результаты испытаний приведены в таблице 2.

35 Таблица 2. Результаты определения органического хлора.

Образец	Массовая доля органических хлоридов с помощью заявленного способа, ppm	Массовая доля органических хлоридов по Методике сравнения, ppm
Ингибитор коррозии для нефти (неполярный химреагент)	21,9	21,2
Ингибитор АСПО (неполярный химреагент)	44,5	43,6

Как видно из таблицы 1 и 2 при использовании заявленного способа обнаруживается большее содержание ХОС в пробах нефтепромыслового химреагента, следовательно, ХОС в действительно содержится больше и заявленный способ обеспечивает более  
45 качественную подготовку проб нефтепромысловых химреагентов, при которых можно более точно определить массовую долю ХОС в пробах нефтепромысловых химреагентов.

Таким образом, обеспечивается подготовка пробы химреагента, при которой достигается максимально высокая точность и достоверность определения

количественного содержания хлорорганических соединений, присутствующих в реагентах, при этом обеспечивается уменьшение количества циклов экстрагирования и уменьшение объема реактивов, необходимых для выделения ионов хлора из пробы нефтепромыслового химреагента.

5

(57) Формула изобретения

1. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов, включающий:

- отбор пробы нефтепромыслового химреагента;
- определение полярности или неполярности пробы нефтепромыслового химреагента;

10

- в случае полярной пробы нефтепромыслового химреагента осуществляют:

- добавление в полярную пробу нефтепромыслового химреагента неполярного растворителя и осуществление экстрагирования;

- отбор экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента;

15

- введение раствора нитрата серебра в экстракт полярной пробы нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка;

- определение массовой доли хлорорганических соединений в полярной пробе нефтепромыслового химреагента;

- в случае неполярной пробы нефтепромыслового химреагента осуществляют:

20

- введение раствора нитрата серебра в неполярную пробу нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка;

- определение массовой доли хлорорганических соединений в полярной пробе нефтепромыслового химреагента.

2. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов по п.1, в котором осуществляют экстрагирование до десяти раз.

25

3. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов по п.1, в котором осуществляют добавление в полярную пробу нефтепромыслового химреагента неполярного растворителя, такого как изооктан, гексан, толуол, бензол, ксилол, циклогексан, гептан, октан, или их смеси.

30

4. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов по п.1, в котором вводят раствор 0,1М нитрата серебра.

5. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов по п.1, в котором после введения раствора нитрата серебра добавляют ледяную уксусную кислоту.

35

6. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов по п.1, в котором полярную и неполярную пробу нефтепромыслового химреагента фильтруют после добавления раствора нитрата серебра.

7. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов по п.1, в котором нефтепромысловый химреагент в вязкой или сыпучей форме предварительно растворяют в растворителе.

40

8. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов по п.1, в котором определение массовой доли хлорорганических соединений осуществляют методом кулонометрического титрования с предварительным сжиганием пробы при температуре выше 1000 °С.

45

9. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов по п.1, в котором перед отбором пробы исследуемого образца нефтепромыслового химреагента, нефтепромысловый химреагент смешивают в соотношении 1:1 с нефтью и дополнительно проводят отгон выкипающей до 204 °С фракции.



Фиг. 1



Фиг. 2