ယ

တ

ത



(51) M_ПK G01N 30/06 (2006.01)

(11)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) CIIK G01N 30/06 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2019123129, 22.07.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 22.07.2019

Дата регистрации: 04.02.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.07.2019

(45) Опубликовано: 04.02.2020 Бюл. № 4

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Лестев Антон Евгеньевич (RU), Фролова Анастасия Вячеславовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью «ГЦСС Нефтепромхим» (RU)

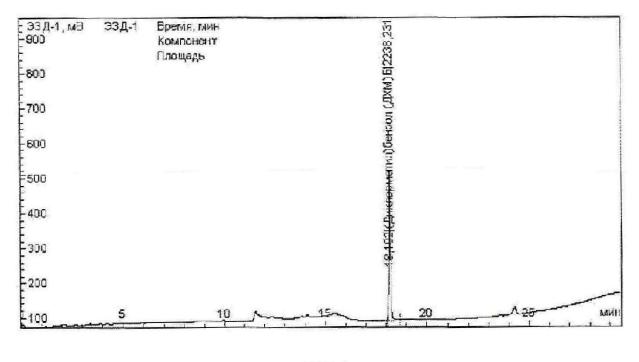
(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ГОСТ 21534-76 "Методы определения содержания хлористых солей", 1976. RU 2219541 C1, 20.12.2003. ASTM D 3230-99 "Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)", 1999. RU 2313787 C1, 27.12.2007.

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

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии, а именно к способу подготовки проб нефтепромысловых реагентов. Способ нефтепромысловых подготовки проб химреагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора отделение включает 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 полярную фазу, а хлорорганических соединений в неполярную фазу с последующим отбором аликвоты экстракта неполярного растворителя проведения анализа. Техническим точности результатом увеличение достоверности определения количественного содержания хлорорганических соединений, присутствующих в реагентах. 2 н. и 3 з.п. ф-лы, 7 ил., 1 табл.

ဖ



ФИГ.6

ပ

9

က

~

~

(11)

(19)

2 713 166⁽¹³⁾ C1

(51) Int. Cl. G01N 30/06 (2006.01)

FEDERAL SERVICE FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

G01N 30/06 (2019.08)

(21)(22) Application: 2019123129, 22.07.2019

(24) Effective date for property rights:

22.07.2019

Registration date: 04.02.2020

Priority:

(22) Date of filing: 22.07.2019

(45) Date of publication: **04.02.2020** Bull. № **4**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

Lestev Anton Evgenevich (RU), Frolova Anastasiia Viacheslavovna (RU)

(73) Proprietor(s):

Obshchestvo s ogranichennoi otvetstvennostiu «GTsSS Neftepromkhim» (RU)

(54) METHOD OF PREPARING SAMPLES OF OIL-FIELD CHEMICALS FOR DETERMINING ORGANOCHLORINE COMPOUNDS AND ORGANICALLY BOUND CHLORINE

(57) Abstract:

9

ဖ

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to analytical chemistry and specifically to a method for preparing samples of oil-field reagents. Method of preparing samples of oil-field chemicals for determining organochlorine compounds and organically bound chlorine involves separating salts of quaternary ammonium compounds to eliminate the effect of products of their thermal decomposition, wherein analyzed sample, polar and non-polar solvents are

extracted in equal proportions, extraction of mixture with transition of quaternary ammonium compounds to polar phase, and organochlorine compounds in a nonpolar phase with subsequent extraction of an aliquot of an extract of a nonpolar solvent for analysis.

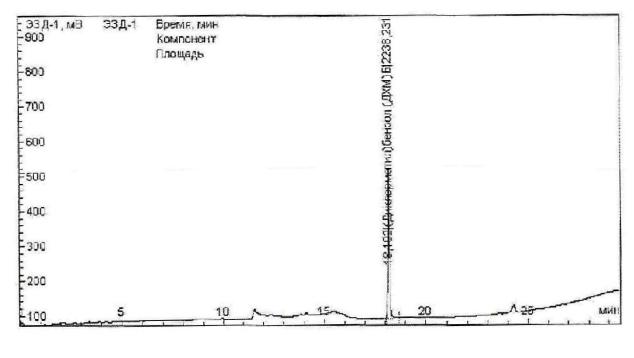
EFFECT: high accuracy and reliability of determining quantitative content of organochlorine compounds present in reagents.

5 cl, 7 dwg, 1 tbl

ယ

တ ത

Z



ФИГ.6

ပ

9

က

~

~

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

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

20

40

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 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 XOC наблюдается на установках предварительной гидроочистки сырья, дизельного топлива, газофракционирования и риформинга. Пределы выкипания XOC 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 [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 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 кислотах, 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 D4929 в качестве предварительной операции

предусмотрен отгон нафты (фракции, выкипающей до 204 °C), в методе ГОСТ 20242 сожжение 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 получаются 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°С).

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°С, затем разделяют в капиллярной колонке хроматографа при 50-320°С, детектируют при 220-350°С в электронозахватном 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 также является получение 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.

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 NH4+, в котором атомы водорода полностью или частично замещены на органические радикалы [R4-nNHn]+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 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 R-NH4+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 переведения 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 расслоением, 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 XOC в агрессивных жидкостях способ подготовки пробы включает отбор исследуемого образца, оценку величины pH, введение при $pH \le 4$ 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.

Примеры осуществления изобретения:

30 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 P52247. 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 ррт в

пересчете на химпродукт), бензилхлорила 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 см³ исследуемой пробы, изооктана и воды. Выполнение экстрагирования осуществлялось путём встряхивания смеси в течение 3-10 минут и выдержкой в течение 3-10 часов 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, хроматомасс-спектрометрии и газовой хроматографии без предварительной пробоподготовки бензилхлорид появлялся в результате термической деструкции ЧАС.

Пример 2

5

10

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-x часов, после чего подготовку вели аналогично примеру 1.

На примере данного эксперимента была подтверждена возможность исследования в том числе вязких и сыпучих продуктов.

Пример 3

30

Была отобрана проба 20% 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 спектрометрии 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 см³ измеряемой пробы и 15 см³ 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, отобранного той же пипеткой. После расслоения фаз водную часть пробы отбросили, а изооктановый экстракт объединили с первым экстрактом. Делительную воронку ополаскивали растворителем объемом 10 см³, отмеренного 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 спектрометрии (по методу В ГОСТ 52247) в образце было обнаружено 1,2 ppm органических хлоридов.

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

В таблице 1 приведено сравнение результатов определения органических хлоридов и XOC в соляной кислоте с пробоподготовкой и без неё.

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

Преимущества заявляемого изобретения:

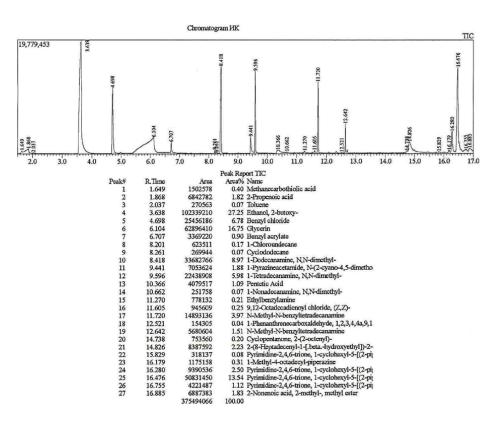
10

15

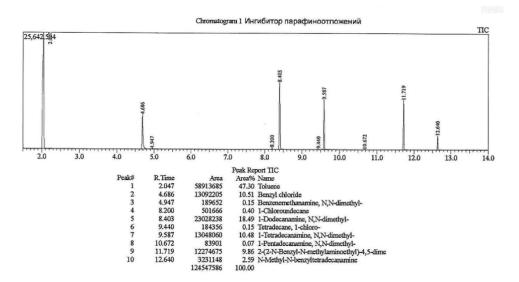
- возможность точного и достоверного определения источника загрязнения товарной нефти в виде легколетучих органических соединений и органически связанного хлора;
- возможность ведения контроля химических реагентов по содержанию летучих хлорорганических соединений и солей четвертичных аммониевых соединений, способных образовывать летучие хлорорганические соединения.
- возможность проведения анализа химических реагентов, представленных в различной физической форме (жидкость, порошок, вязкое вещество и т.д.).

(57) Формула изобретения

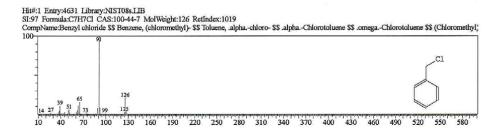
- 1. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора, включающий отделение солей четвертичных аммониевых соединений для исключения влияния продуктов их термической деструкции, при этом осуществляют отбор исследуемой пробы, 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 химреагентов, 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 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.
- 5. Способ подготовки проб по п.4, отличающийся тем, что включает перегонку экстракта с нефтью, моделью нефти или нефтепродуктом.



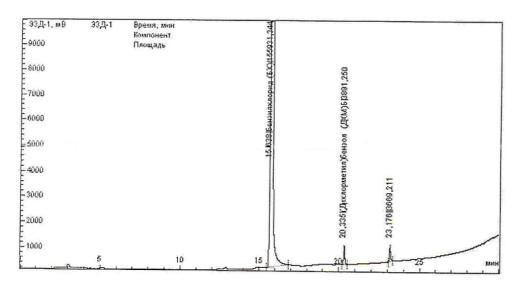
ФИГ.1



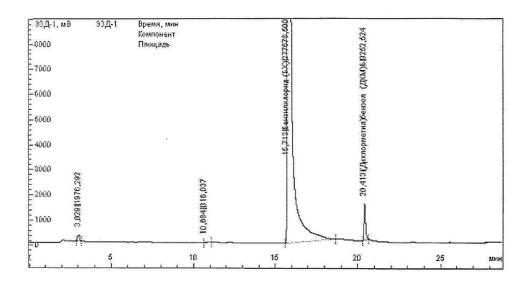
ФИГ.2



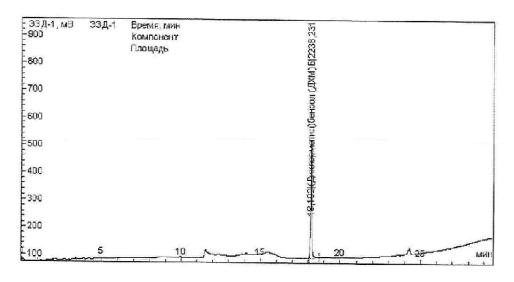
ФИГ.3



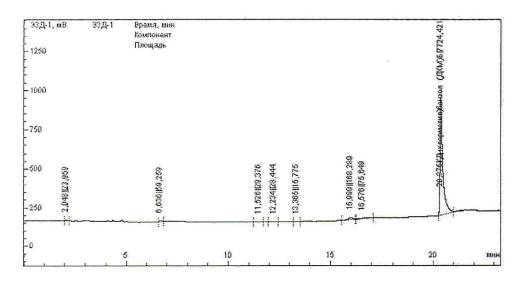
ФИГ.4



ФИГ. 5



ФИГ.6



ФИГ.7

Таблица 1. Сравнение результатов определения

Образец	Массовая доля органических хлоридов методом рентгенофлоуресцентной спектрометрии, 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	-