

УДК 665.6/.7

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СЫРОЙ НЕФТИ И ПРОДУКТАХ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

© 2022 г. В. П. Мешалкин<sup>а</sup>, В. И. Бобков<sup>б</sup>, \*, И. В. Якименко<sup>б</sup>, О. А. Канищев<sup>с</sup>, А. И. Шинкевич<sup>д</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Смоленск, Россия

<sup>с</sup>ФГУП “СПО “Аналитприбор”, Смоленск, Россия

<sup>д</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

\*e-mail: vovabobkoff@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2021 г.

После доработки 26.05.2022 г.

Принята к публикации 16.06.2022 г.

Разработан хроматографический метод определения массовой доли хлорорганических соединений в нефти и продуктах ее переработки, отличающийся тем, что через емкость, заполненную анализируемой жидкостью, барботируется инертный газ; поток инертного газа, содержащей пары хлорорганических соединений, разделяется в хроматографе на два параллельных потока и хроматографическое разделение одного из двух потоков происходит при помощи капиллярной хроматографической колонки, а второго – при помощи поликапиллярной хроматографической колонки, находящихся при постоянной температуре, детектирование хлорорганических соединений происходит на единственном электрозахватном детекторе, подключение которого к каждому из двух потоков происходит в соответствии с временем выхода определенного хлорорганического соединения. Разработанный метод позволяет автоматизировать измерения массовой доли хлорорганических соединений в нефти и продуктах ее переработки при помощи потоковых газовых хроматографов во взрывозащищенном исполнении, сократить время анализа, уменьшить потери нефтеперерабатывающих и нефтетранспортных предприятий по причине загрязнения сырья хлорорганическими соединениями.

*Ключевые слова:* хлорорганические соединения, нефть, хроматографический метод, поликапиллярная колонка, барботирование, электрозахватный детектор

DOI: 10.31857/S0040357122050128

### ВВЕДЕНИЕ

Присутствие химических соединений хлора в нефти и продуктах ее переработки может приводить к проблемам при ее транспортировке и переработке. Химические соединения хлора, которые могут присутствовать в нефти, подразделяются на неорганические хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов (хлористые соли), на природные хлорорганические соединения (ХОС) и ХОС, являющиеся химическими реагентами.

Присутствие хлористых солей в нефти вызывает медленную коррозию стенок труб, приводит к образованию твердых отложений, при их гидролизе в присутствии водорода и воды образуется хлористый водород (соляная кислота), способствующей коррозии оборудования.

Природные ХОС встречаются во всех, за редким исключением, нефтях [1, 2]. Для некоторых нефтей содержание природных ХОС более чем на порядок превышает содержание хлористых солей, остающихся в нефти после обессоливания.

ХОС, являющиеся химическими реагентами, –  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$  и им подобные – технологические добавки, используемые для повышения нефтеотдачи пластов и для удаления парафиновых отложений.

ХОС не обладают самостоятельной коррозионной активностью; при перегонке нефти в присутствии незначительного количества воды они могут частично разлагаться с выделением хлористого водорода и частично крекингаться, превращаясь в ХОС с меньшей молекулярной массой [3–5]. При гидроочистке фракций нефти или в

процессе реформинга большая часть ХОС превращается в хлористый водород, что может привести к разрушению оборудования [6, 7]. При реакции выделившегося хлористого водорода с нейтрализаторами образуются соли, закупоривающие трубопроводную арматуру [8–10].

Для уменьшения потерь нефтеперерабатывающих и нефтетранспортных предприятий по причине загрязнения сырья, методы контроля должны обеспечивать выдачу данных по содержанию ХОС за минимально возможное время, допускать возможность их технической реализации при помощи автоматических, взрывозащищенных приборов, размещаемых в непосредственной близости от мест отбора пробы.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ХОС В СЫРОЙ НЕФТИ И ПРОДУКТАХ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Современные аналитические методы позволяют определять содержание неорганических соединений хлора и ХОС в нефти и нефтепродуктах [11–14]. Большинство этих методов относятся к лабораторным методам с продолжительным временем для подготовки пробы и проведения анализа.

К отдельному классу методов относятся не вошедшие в актуальные редакции стандартов [13, 14] хроматографические методы (ХМ), позволяющие определять как суммарное содержание ХОС, так и содержание отдельных ХОС в нефти и нефтепродуктах, что позволяет установить, в том числе, являются ли обнаруженные ХОС природными или их появление – результат нарушения технологического процесса.

Общими особенностями известных ХМ определения содержания летучих ХОС в сложных смесях [15–19] являются использование метода программирования температуры термостата хроматографа и отсутствие цикла обратной продувки.

Использование программирования температуры термостата хроматографа приводит к необходимости после каждого цикла измерений охлаждать термостат до начальной температуры, что усложняет конструкцию хроматографа и увеличивает время, необходимое для подготовки анализа.

Хроматографическое определение без использования обратной продувки может приводить к накоплению в хроматографической колонке веществ, не успевающих покинуть ее за время проведения анализа, что приводит к необходимости периодически проводить сложную процедуру

очистки (кондиционирования) колонки или ее замены.

Отдельные ХМ используют пламенно-ионизационный [16] или масс-спектрометрический [17] детекторы, которые для своей работы требуют вспомогательных газов и отличаются сложным техническим обслуживанием, что может служить ограничением для применения этих методов в целях автоматического контроля ХОС.

### ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ХОС В СЫРОЙ НЕФТИ И ПРОДУКТАХ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

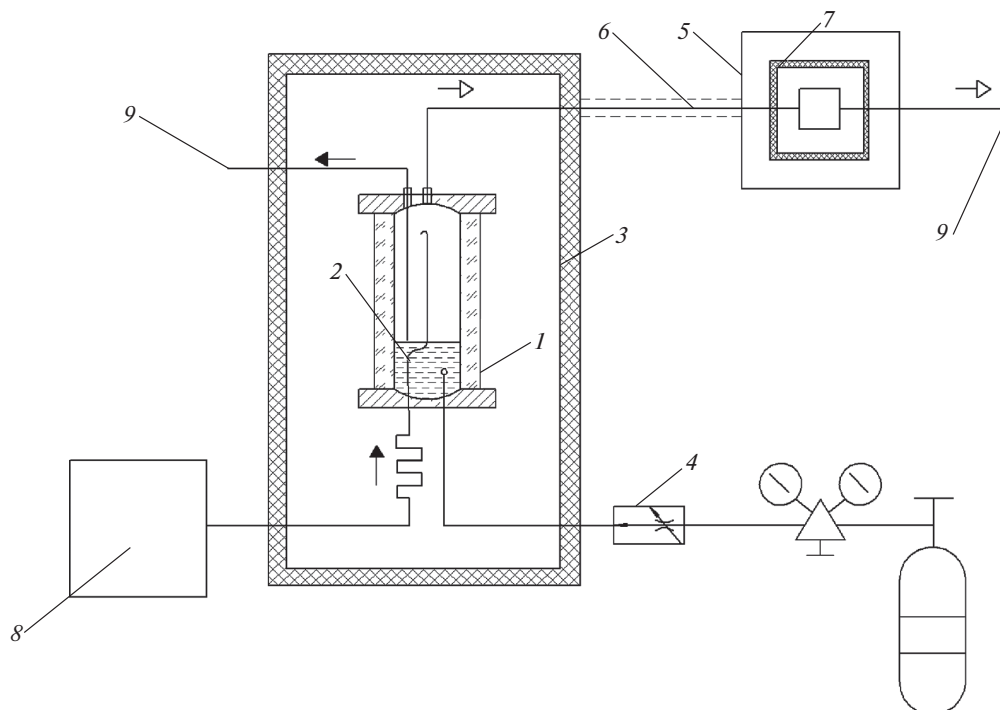
Метод основан на хроматографическом анализе равновесной паровой фазы, получаемой путем насыщения парами ХОС газа-носителя, барботируемого через емкость, заполненную определяемой жидкостью. Хроматографический анализ осуществляется методом капиллярной газовой хроматографии в изотермическом режиме с использованием детектора электронного захвата (ДЭЗ). Отбор и дозирование равновесной паровой фазы осуществляется с использованием автоматического дозатора паровой фазы с использованием двух диафрагменных кранов и двух дозирующих петель [19].

Определению не мешают сопутствующие низкомолекулярные спирты, ацетон, насыщенные, ненасыщенные и ароматические углеводороды, чувствительность ДЭЗ к которым практически отсутствует.

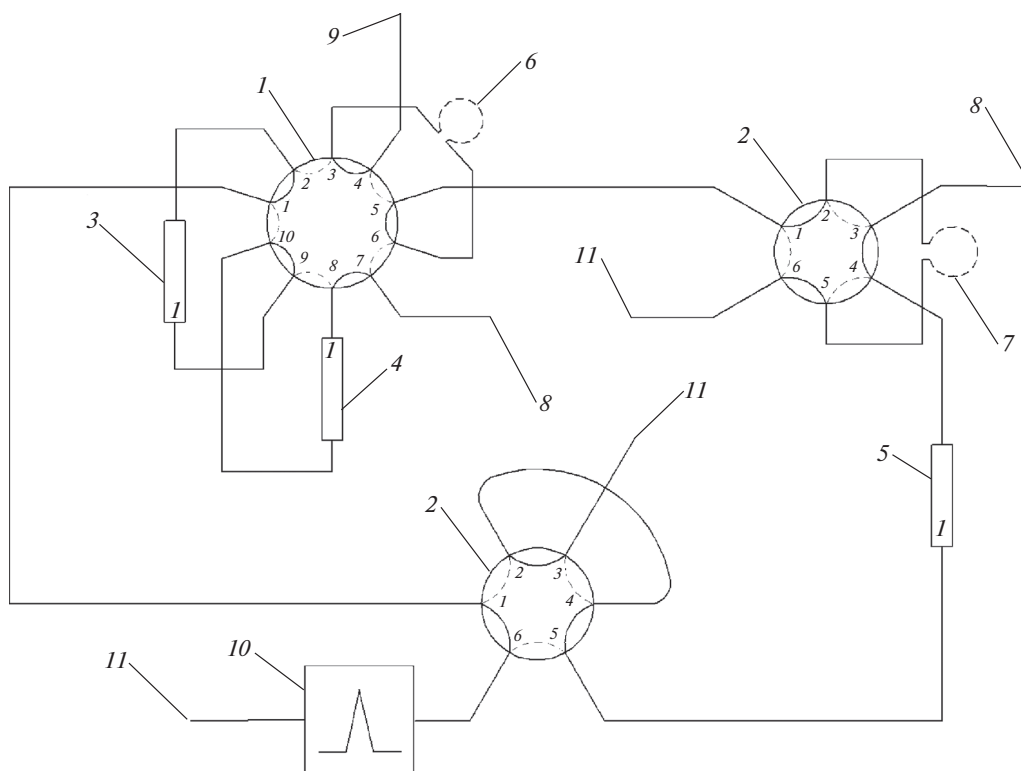
Схема подачи паровой фазы на хроматограф приведена на рис. 1.

Емкость (поз. 1, рис. 1) периодически заполняется анализируемой жидкостью (поз. 2, см. рис. 1), размещается в термостате (поз. 3, рис. 1); через емкость барботируется инертный газ, объемная скорость потока которого поддерживается постоянной при помощи стабилизатора расхода газа (поз. 4, рис. 1); для исключения конденсации углеводородов, инертный газ, насыщенный парами ХОС (далее – проба), подается для анализа на газовый хроматограф (поз. 5, рис. 1) при помощи обогреваемой линии подачи пробы (поз. 6, рис. 1). Метод предусматривает заполнение емкости в ручном режиме и в автоматическом режиме с использованием системы автоматизированной подачи пробы (поз. 8, рис. 1).

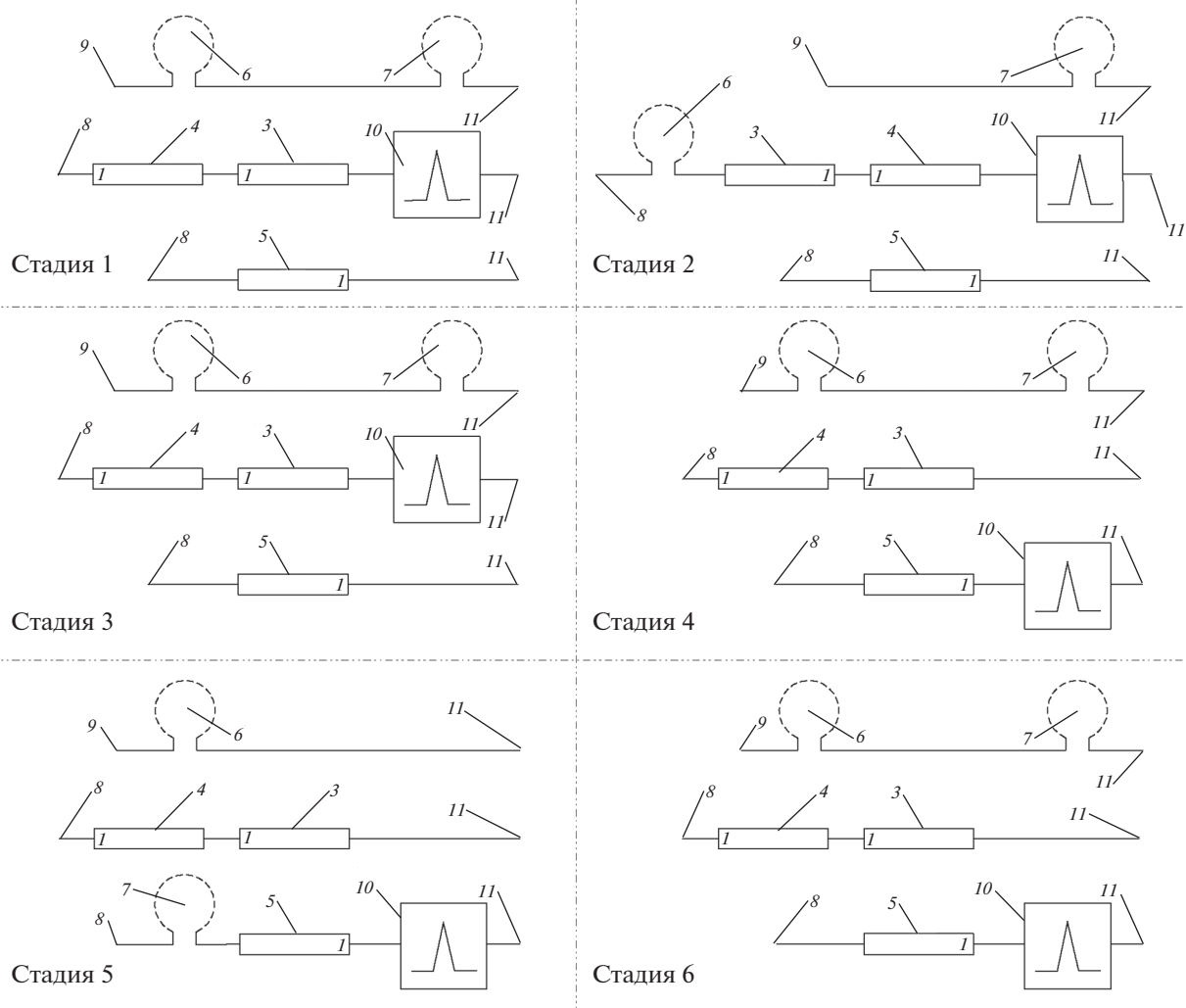
В термостате колонок (поз. 7, рис. 1) газового хроматографа смонтирована схема анализа (рис. 2), в которой предусмотрено разделение потока пробы на два параллельных. В одном из потоков при помощи капиллярной хроматографической ко-



**Рис. 1.** Схема подачи паровой фазы на хроматограф (1 – емкость с анализируемой жидкостью, 2 – анализируемая жидкость, 3 – термостат, 4 – регулятор расхода газа-носителя, 5 – газовый хроматограф, 6 – обогреваемая линия подачи пробы, 7 – термостат газового хроматографа, 8 – система автоматизированной подачи пробы, 9 – сброс пробы в атмосферу) [19].



**Рис. 2.** Хроматографическая схема анализа (1 – 10 портовый ДК, 2 – 6 портовые ДК, 3 – насадочная ХК (предколонка), 4 – капиллярная ХК, 5 – поликапиллярная ХК, 6 – дозирующий объем ТХОС, 7 – дозирующий объем ЛХОС, 8 – вход газа-носителя, 9 – вход пробы, 10 – ДЭЗ, 11 – сброс пробы в атмосферу). Нумерация входов ДК и ХК показана для стадии анализа №1 [19].



**Рис. 3.** Положение ДО, ХК и ДЭЗ на различных стадиях анализа (3 – насадочная ХК (предколонка), 4 – капиллярная ХК, 5 – поликапиллярная ХК, 6 – дозирующий объем ТХОС, 7 – дозирующий объем ЛХОС, 8 – вход газа-носителя, 9 – вход пробы, 10 – ДЭЗ, 11 – сброс пробы в атмосферу) [19].

лонки (ХК) происходит хроматографическое разделение ХОС с температурой кипения меньше  $100^{\circ}\text{C}$  – “легкие” ХОС (ЛХОС), а в другом при помощи поликапиллярной [19–21] ХК происходит хроматографическое разделение ХОС с температурой кипения больше  $100^{\circ}\text{C}$  – “тяжелые” ХОС (ТХОС).

Хроматографический анализ состоит из шести стадий:

Стадия 1. Продувка дозирующих объемов (ДО) (рис. 3).

На этой стадии проба, содержащая пары ХОС, заполняет дозирующие объемы ДО1 и ДО2.

Стадия 2. Ввод пробы по каналу ЛХОС (рис. 3).

На этой стадии ДК1 переключается на ввод пробы из ДО1 в последовательно соединенные капиллярную ХК2 и предколонку ХК1. В поликапиллярной ХК3 начинается хроматографическое разделение ТХОС.

Стадия 3. Обратная продувка по каналу ЛХОС (рис. 3).

На этой стадии ДК1 переключается в положение аналогичное стадии 1. Предколонка ХК1 устанавливается в положение обратной продувки. Задержанные в предколонке ТХОС детектируются ЭЗД в виде одного хроматографического пика как единый псевдокомпонент, после чего на

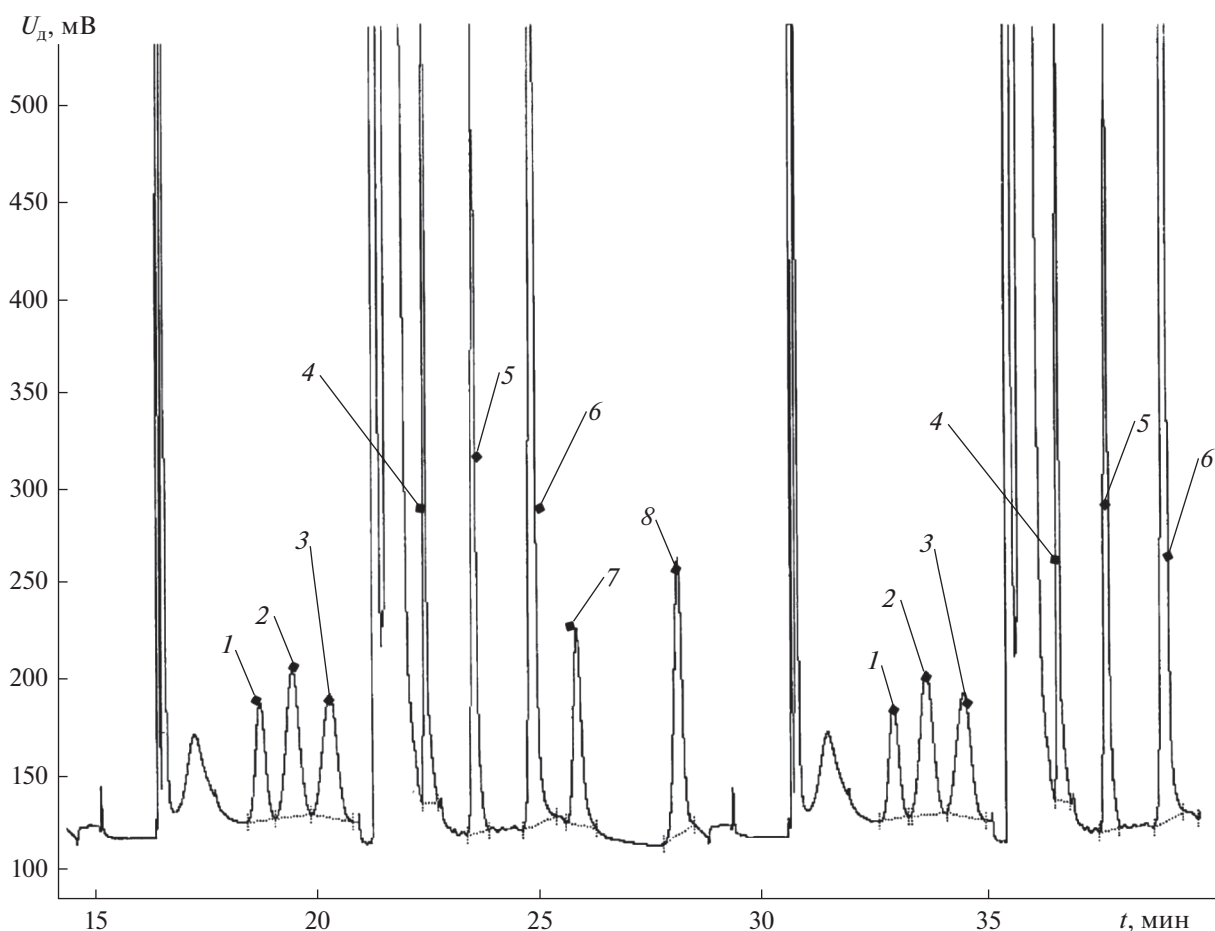


Рис. 4. Хроматограмма образца сырой нефти, содержащей ХОС (1 –  $\text{CHCl}_3$ ; 2 –  $\text{CCl}_4$ ; 3 –  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ; 4 –  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ; 5 –  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ; 6 –  $\text{C}_2\text{HCl}_5$ ; 7 –  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ ; 8 –  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ) [19].

ЭЗД детектируются ЛХОС в последовательности: хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ), тетрачлорметан ( $\text{CCl}_4$ ), трихлорэтилен ( $\text{CHCl}-\text{CCl}_2$ ).

Стадия 4. Подключение к ЭЗД канала ТХОС (рис. 3).

На этой стадии ДК3 переключается в положение, в котором к ЭЗД подключается ХК3.

Стадия 5. Ввод пробы по каналу ТХОС (рис. 3).

На этой стадии ДК2 переключается на ввод пробы из ДО2 в поликапиллярную колонку.

Стадия 6. Анализ ТХОС (рис. 3).

На этой стадии ДК2 возвращается в положение аналогичное стадии 4. ЛХОС не разделяются в поликапиллярной ХК3 и детектируются ЭЗД в виде одного хроматографического пика как единый псевдокомпонент, после чего на ЭЗД детектируются ТХОС в последовательности: тетрачлорэтилен ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ), 1,1,2-тетрахлорэтан

( $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ ), 1,1,1,2-тетрахлорэтан ( $\text{CCl}_3-\text{CHCl}_2$ ), пентахлорэтан ( $\text{C}_2\text{HCl}_5$ ), бензилхлорид ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ ), гексахлорэтан ( $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ).

После завершения стадии 6 ДК устанавливаются в положение, соответствующее стадии 1. Так разработанный метод не использует программирование температуры термостата, стадия охлаждения термостата до начальной температуры отсутствует и хроматограф готов к проведению очередного анализа сразу после окончания стадии 6.

Последовательные хроматограммы ХОС, содержащихся в контрольном растворе, приготовленном на основе сырой нефти, приведены на рис. 4.

Результаты определения массового содержания ХОС в контрольном растворе, приготовленном на основе сырой нефти путем добавления контролируемого количества ХОС, полученные в

**Таблица 1.** Результаты определения массового содержания ХОС в контрольном растворе [19]

№ пп	Химическая формула ХОС	Параметры хроматографического пика			$C_i$ , млн <sup>-1</sup>
		$h_{ch.p}$ , мВ	$A_{ch.p}$ , мВ с	$t_r$ , мин	
1	CHCl <sub>3</sub>	61.13	922.06	3.742	1.0
2	CCl <sub>4</sub>	76.97	1549.60	4.476	1.0
3	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	64.61	1439.05	5.303	10
4	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	701.74	2702.09	7.426	1.0
5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	437.87	2862.61	8.519	10
6	C <sub>2</sub> HCl <sub>5</sub>	798.36	6177.03	9.836	10
7	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	103.42	1330.43	10.836	300
8	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	145.17	1858.01	13.125	10

результате разработанного метода хроматографического анализа, приведены в табл. 1.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан хроматографический метод определения массовой доли ХОС в сырой нефти и продуктах ее переработки, использующий поликапиллярную и капиллярную колонку, что позволяет проводить качественный и количественный анализ ХОС с различными температурами кипения в изотермическом режиме термостата. Разработанный метод позволяет уменьшить время проведения хроматографического анализа за счет исключения стадии приведения температуры термостата колонок к начальному значению и может быть применен для автоматического определения ХОС в нефти с использованием потоковых газовых хроматографов. Приведены результаты хроматографического анализа контрольных образцов, приготовленных на основе сырой нефти.

### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Раздел статьи посвящённый разработке хроматографического метода определения концентрации природных хлорорганических соединений в сырой нефти и продуктах её переработки выполнен в части раздела работ на поликапиллярных колонках при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-79-30029.

Раздел по определению массовой доли хлорорганических соединений в нефтепродуктах выполнен при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-11-00335.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A_{ch.p}$	площадь хроматографического пика, мВ с
$C_i$	содержание ХОС в контрольном растворе, млн <sup>-1</sup>
$h_{ch.p}$	высота хроматографического пика, мВ
$t_r$	время, мин
$U_d$	сигнал ЭЗД, мВ

### ИНДЕКСЫ

$ch.p$	хроматографический пик
$i$	порядковый номер ХОС в контрольном растворе
$r$	удерживание [хроматографического пика]
$d$	детектор [электронозахватный]

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nosov V.V., Presnyakov A.Yu., Badamshin A.G., Neviadovskiy E.Yu., Voloshin A., Dokichev V.A.* Organochlorine compounds in oil: problems and solutions // Oil Industry. 2021. № 4. P. 110.
2. *Badamshin A., Nosov V., Presniakov A., Voloshin A., Neviadovskiy E., Dokichev V.* Genesis of Organochlorine Compounds in Crude Oil and Petroleum Products (A Review) // Pet. Chem. 2021. V. 61. P. 1190.
3. *Xiaohui Li, Rui Ma, Liang Ding, Huiying Yuan, Bencheng Wu, Jianhua Zhu.* Separation and Characterization of Organic Chlorides in a Chinese Crude Oil // Bull. Korean Chem. Soc. 2018. V. 39. Is. 4. P. 524.
4. *Eremina O.E., Sidorov A.V., Veselova I.A., Lakeev V.G., Goodilin E.A., Surtaev V.N., Rudyak K.B.* Express-analysis of chlorine-containing compounds in petroleum

- products via Surface Enhanced Raman Scattering spectroscopy (Russian) // Oil Industry. 2016. № 1. P. 68.
5. *Samad Arjang, Kazem Motahari, Majid Saidi*. Experimental and Modeling Study of Organic Chloride Compounds Removal from Naphtha Fraction of Contaminated Crude Oil Using Sintered  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Analysis // Energy & Fuels. 2018. V. 32. Is. 3. P. 4025.
  6. *Xiaohui Li, Bencheng Wu, Jianhua Zhu*. Hazards of Organic Chloride to Petroleum Processing in Chinese Refineries and Industrial Countermeasures // Progress in Petrochemical Science. 2018. V. 2 Is. 3. P. 204.
  7. *Ravindranath K., Alazemi R*. Failure of stainless steel 304L air cooler tubes due to stress corrosion cracking caused by organic chlorides // Eng. Fail. Anal. 2019. V. 102. P. 79.
  8. *Rui Ma, Jianhua Zhu, Bencheng Wu, Jigen Hu, Xiaohui Li*. Distribution and Qualitative and Quantitative Analyses of Chlorides in Distillates of Shengli Crude Oil // Energy & Fuels. 2017. V. 31. Is. 1. P. 374.
  9. *Bencheng Wu, Yongfeng Li, Xiaohui Li, Jianhua Zhu*. Distribution and Identification of Chlorides in Distillates from YS Crude Oil // Energy & Fuels. 2015. V. 29. Is. 3. P. 1391.
  10. *Xiaohui Li, Bencheng Wu*. Understanding to the composition and structure of organic chlorides in petroleum and its distillates // Pet. Sci. Technol. 2019. V. 37. Is. 2. P. 119.
  11. *Katona R., Krójer A., Locskai R., Bátor G., Kovács T*. Comparison of analytical methods for measuring chloride content in crude oil // Appl. Radiat. Isot. 2021. V. 170. P. 109594.
  12. *Новиков Е.А.* Определение хлора в нефти. Обзор аналитических методов // Мир нефтепродуктов. 2019. № 7. С. 39.
  13. ГОСТ 33342-2015. Нефть. Методы определения органического хлора.
  14. ГОСТ Р 52247-2004 Нефть. Методы определения хлорорганических соединений.
  15. *Гончаров И.В.* Способ определения содержания летучих хлорорганических соединений в сложных смесях. Патент на изобретение RU 2219541. 2002.
  16. *Соболевская Л.А.* Способ парофазного определения массовой концентрации четыреххлористого углерода, метилхлорида, хлороформа, 1,2-дихлорэтана, 1,1,2-трихлорэтана в донных отложениях методом газовой хроматографии. Патент на изобретение RU2581745. 2014.
  17. *Liu Qi, Li Jiyong, Zhang Yunzhi, Lai Minqi, Shen Xiang*. Method for qualitatively and quantitatively determining organochlorine in oilfield chemical agent. Patent CN 108931588A. 2018.
  18. Методика измерений массовых концентраций одиннадцати летучих галогенорганических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газовой хроматографии. 2011.
  19. *Канищев О.А., Кириллова Е.В., Клочков Ю.Ф., Конделинская Т.И.* Способ определения хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах хроматографическим методом. Патент на изобретение RU 2748390. 2021.
  20. *Науменко И.И.* Поликапиллярные колонки для экспрессного газохроматографического анализа. Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Новосибирск, 2001.
  21. *Николаева О.А.* Поликапиллярные колонки с пористым слоем на основе сополимеров дивинилбензола для сверхбыстрого хроматографического анализа. Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Новосибирск, 2011.