



УДК 543.061

Газовая хроматография в определении серосодержащих соединений в нефти и нефтепродуктах

Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Никитина М.Н.,
Ревинская Е.В., Фомина Н.В.

Самарский государственный университет, Самара

Поступила в редакцию 30.05.2013 г.

Аннотация

Проведено определение содержания сернистых соединений методами рентгенофлуоресцентного анализа и газовой хроматографии в нефти (пламенно-фотометрический детектор) и светлых нефтепродуктах (хемиллюминесцентный детектор). Показана возможность хрома-тографического определения содержания общей серы в указанных объектах без детализации состава.

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, рентгенофлуоресцентный анализ, газовая хроматография, серосодержащие компоненты.

Definition of the content of sulphurous connections by methods of the X-ray fluorescent analysis and gas chromatography in oil (the ardent and photometric detector) and light oil products (the hemilyuminescent detector) is carried out. Possibility of chrome-tografichesky definition of the content of the general sulfur in the specified objects without structure specification is shown.

Keywords: oil, oil products, X-ray fluorescent analysis, gas chromatography, sulfur-containing components

Введение

В настоящее время определение серы в нефтях и нефтепродуктах является весьма актуальной задачей. Сера является наиболее распространенным гетероатомом в нефти и нефтепродуктах [1]. Показатель «общая сера» включает ряд соединений серы, входящих в состав нефтепродуктов (элементную серу, сероводород, органические сульфиды и дисульфиды, тиолы и тиофены) и нефти (сероводород, метил-, этилмеркаптаны). Как правило, в легких фракциях нефти сосредоточены меркаптаны, в средних дистиллятах - около половины сернистых соединений составляют тиоэфиры, диалкилсульфиды (в бензинах, керосинах), производные тиофена (керосины, дизтоплива, масла) [2].

В настоящей работе проведен сравнительный анализ методов РФА и газовой хроматографии с различными вариантами детектирования, использующихся при определении содержания серы и сернистых соединений в нефти и светлых нефтепродуктах.

Органические соединения серы являются природным компонентом сырой нефти. При термическом воздействии в процессе переработки нефти сера и ее соединения попадают в нефтепродукты в различных концентрациях.

Разработано множество методов определения серы: от классических химических, например, сжигание в бомбе или лампе с последующим титриметрическим или гравиметрическим окончанием, до современных инструментальных, включая ультрафиолетовую и рентгеновскую флуоресценцию. Выбор подходящего метода для решения задачи зависит от природы и состава анализируемого объекта, требуемого диапазона концентраций, точности, а также бюджетных возможностей лабораторий [3].

В аналитической химии нефти и нефтепродуктов задача оценки их качества по суммарному содержанию сероорганических соединений является одной из самых важных [4]. Существует потребность в быстром, простом и в то же время надежном определении серы как в самой нефти, так и в продуктах ее переработки. Для этой цели весьма удобен рентгеофлуоресцентный анализ [5].

В настоящее время актуальной является задача определения показателей качества нефти в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51858. Среди показателей, регламентируемых указанным ГОСТ, является содержание сероводорода, метил- и этилмеркаптанов. Определение этих компонентов нефти проводится в соответствии с ГОСТ Р 50802 с помощью газовой хроматографии [6].

Содержание меркаптановой и сероводородной серы в дизельных и реактивных топливах, а также бензинах определяют потенциметрическим титрованием азотнокислым аммиаком серебра в соответствии с ГОСТ 17323 [7]. Содержание меркаптановой серы рассчитывают по объему азотнокислого аммиаката серебра, израсходованного на титрование топлива, не содержащего сероводорода.

Эксперимент

Экспериментальная часть работы заключалась в определении группового состава сернистых соединений и отдельных серосодержащих компонентов в нефти и нефтепродуктах.

Для определения группового состава сернистых соединений использовали разработанную методику. Метод основан на определении общей серы, сероводорода и меркаптанов в исходной пробе и продуктах, полученных после последовательной химической обработки. По изменению их содержания на каждом этапе обработки рассчитывают содержание дисульфидов, сульфидов, тиофенов и их производных.

Содержание общей серы в пробе нефтепродукта определяли на рентгенофлуоресцентном анализаторе SPECTRO PHOENIX (производства компании Spectro Analytical Instruments) в соответствии с ГОСТ Р 51947 [8]. Метод обеспечивает быстрое и точное измерение общей серы в нефти и нефтепродуктах с минимальной подготовкой образца.

Содержание сероводорода и меркаптанов определяли потенциметрическим титрованием навески $0,01 \text{ моль/дм}^3$ раствором аммиаката серебра на титраторе DL-55 Mettler Toledo в соответствии с ГОСТ 17323.

Содержание сульфидной серы определяли путем предварительной обработки пробы азотнокислой ртутью и последующим определением общей серы на рентгенофлуоресцентном спектрометре.

Вместе с тем, содержание сернистых компонентов в нефтепродуктах определяли методом газовой хроматографии с хемилюминесцентным детектором в

соответствии с ASTM D 5623-94 [9]. Анализ проводили на автоматическом газовом хроматографе CLARUS 500 компании Perkin Elmer ARNEL. Отклик детектора на серу является линейным и эквимольным для всех серосодержащих компонентов в широком диапазоне концентраций. При этом на хроматограмме фиксируются как установленные, так и неидентифицированные соединения. Общее содержание серы в пробе может быть рассчитано как сумма концентраций детектируемых индивидуальных компонентов.

Обсуждение результатов

Проанализировано 36 проб нефти и нефтепродуктов. Результаты определения группового состава сернистых соединений в 2-х образцах представлены в табл. 1.

Таблица 1. Средневзвешенные характеристики проб нефти, отобранных в период январь-декабрь 2011 г.

	Образец № 1	Образец № 2
Общая сера	0.105	0.122
Сероводород	Отс.	Отс.
Меркаптаны	0.0264	0.0284
Дисульфиды	Отс.	Отс.
Сульфиды	0.0260	0.0328
Остаточная сера	0.0526	0.600

На рис. 1 приведена хроматограмма покомпонентного анализа сернистых соединений хроматографическим методом по ASTM D 5623.

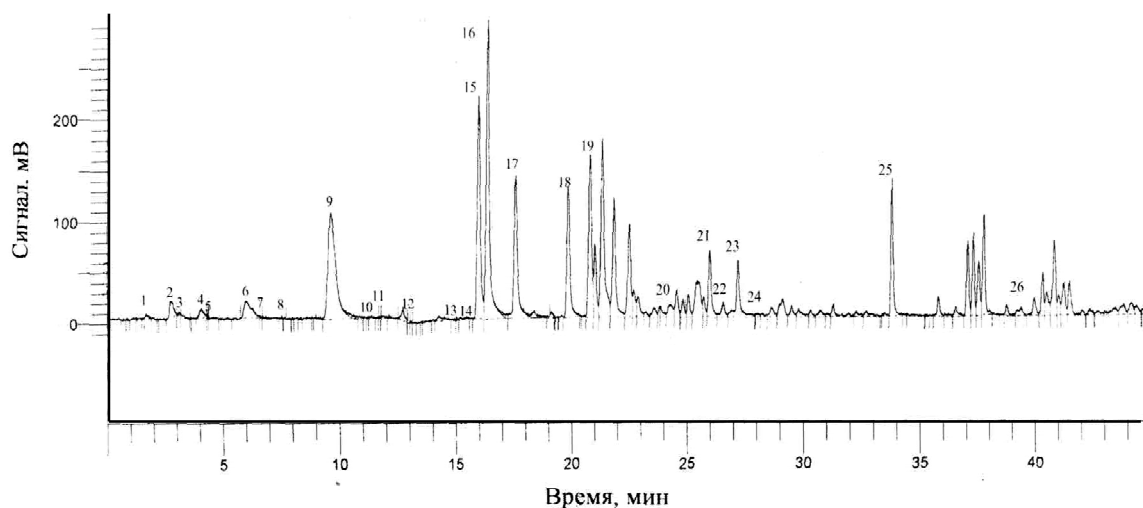


Рис. 1 Хроматограмма, полученная при анализе Образца № 1

В табл. 2 приведены результаты определения общей серы, полученные на рентенофлуоресцентном анализаторе и на газовом хроматографе.

Как видно из таблицы, наблюдается практически полное совпадение результатов определения содержания серы газохроматографическим и рентгенфлуоресцентным методами.

Таблица 2. Результаты определения общей серы методом рентгенофлуоресцентного анализа и газовой хроматографии

Образец светлого нефтепродукта (бензин)	Содержание общей серы, полученное на РФ анализаторе, %	Содержание общей серы, полученное хроматографически, %
Проба № 1	0.105	0.103
Проба № 2	0.121	0.118
Проба № 3	0.104	0.102
Проба № 4	0.123	0.119
Проба № 5	0.105	0.102
Проба № 6	0.122	0.120

Заключение

По результатам анализа 16 проб бензина и 20 проб нефтей на содержание серы и сернистых соединений можно сделать следующие выводы:

1. Отработанная методика определения группового состава сернистых соединений позволяет определить суммарное содержание меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, сероводород и остаточное содержание серы, пригодна для анализа нефтепродуктов с большим суммарным содержанием сернистых компонентов. Правильность газохроматографического определения серосодержащих компонентов подтверждена методом РФА.

2. Газовая хроматография применяется для определения серосодержащих компонентов в диапазоне 0,1-100 ppm и позволяет быстро и с высокой надежностью идентифицировать серосодержащие соединения, присутствующие в нефти и нефтепродуктах.

Список литературы

1. Мерпеисов Х.С., Медведев А.Д. Исследования по снижению содержания сероводорода и меркаптановой серы в нефти // Журнал «НефтьГазПромышленность», 2006. № 2. С. 21-23
2. Колодяжный А.В., Ковальчук Т.Н., Коровин Ю.В. Определение микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов. состояние проблемы // Методы и объекты химического анализа. 2006. Т.1, № 2. С. 90-104
3. Новиков Е.А. Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2008. № 1. С. 28-34
4. Столяров Б.В., Климова И.О., Кубушева А.Р. Определение общей органической серы в нефтепродуктах // Журнал аналитической химии. 2001. Т.56, № 9. С.948-955
5. Золотов Ю.А. Рентгенофлуоресцентное определение серы и металлов в нефти и нефтепродуктах // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61, № 8. С. 843-846
6. ГОСТ Р 50802-95. Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов. М.: Госстандарт России. 1995. С 6-9.
7. ГОСТ 17323-71. Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциметрическим титрованием. М.: Государственный

комитет СССР по стандартам. 1997. С 1-22.

8.ГОСТ Р 51947-2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. М.: Госстандарт России. 2002. С. 1-6.

9.ASTM D5623 - 94(2009) Standard Test Method for Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids by Gas Chromatography and Sulfur Selective Detection. 2009. P. 1-6

Лобачев Анатолий Леонидович - д.х.н., профессор, зав. каф. аналитической и экспертной химии, Самарский государственный университет, Самара, тел.8(846)3379947

Лобачева Ирина Викторовна - к.х.н., доцент каф. аналитической и экспертной химии, Самарский государственный университет, Самара

Никитина Мария Николаевна - магистр, 1 год обучения каф. аналитической и экспертной химии, Самарский государственный университет, Самара

Ревинская Елена Викторовна - к.х.н., доцент каф. аналитической и экспертной химии, Самарский государственный университет, Самара

Фомина Наталья Валерьевна - аспирант, Каф. аналитической и экспертной химии, Самарский государственный университет, Самара

Lobachev Anatoly L. - Doctor of Science, Professor, Head of the department of analytical and expert chemistry, Samara State University, Samara, E-mail: lobachev@samsu.ru

Lobacheva Irina V. - Doctor of Science, Department of chemistry, Samara State University, Samara

Nikitina Mariya N. - Student, Department of chemistry, Samara State University, Samara

Revinskay Elena V. - Doctor of Science, Department of chemistry, Samara State University, Samara

Fomina Nataly V. - Postgraduate senior year student, Department of chemistry, Samara State University, Samara