

Определение соединений серы в нефтепродуктах*

А. В. Астахов¹

УДК 665.6/7:543.544

Обсуждаются важные для нефтяной отрасли вопросы определения содержания соединений серы, которые вызывают проблемы при транспортировке и переработке нефти и нефтепродуктов. Определение этих нежелательных соединений является важной и актуальной задачей, поскольку сера является наиболее распространенным гетероатомом в нефти и нефтепродуктах. Показатель «общая сера» включает ряд соединений серы, входящих в состав нефтепродуктов (элементарная сера, сероводород, органические сульфиды и дисульфиды, тиолы и тиофены) и нефти (сероводород, метил- и этилмеркаптаны). Перечислены и обоснованы требования, которые предъявляются к хроматографическому оборудованию для анализа нефтепродуктов. Затронуты вопросы пробоподготовки и автоматизации анализа. Приведены примеры оборудования для проведения количественного анализа соединений серы.

Ключевые слова: соединения серы, нефть, реагент, хроматограф, методы количественного определения серы в нефти, катализаторы

Среди сернистых соединений нефти и нефтяных фракций различают три группы. К первой относятся сероводород и меркаптаны, которые обладают кислотными свойствами, в связи с чем являются наиболее коррозионно-активными. Ко второй группе относят нейтральные в обычных условиях и термически малоустойчивые при температуре от 130 до 160 °С сульфиды и дисульфиды, которые начинают распадаться с образованием H₂S и меркаптанов. В третью группу соединений входят термически стабильные циклические соединения – тиофаны и тиофены.

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

Серосодержащие соединения в нефтепродуктах присутствуют в следующих формах:

1. Сероводород, который образуется при термическом разложении серосодержащих соединений. Сероводород в нефти встречается редко, однако он может образовываться в процессе переработки нефти и нефтяных фракций. Сернистый водород представляет собой бесцветный ядовитый газ со сладковатым вкусом, имеющий запах протухших куриных яиц. Нефти, содержащие в своем составе сероводород, могут вызвать сильное коррозионное разрушение резервуаров, судов, цистерн и трубопроводов.
2. Элементарная сера, которая является продуктом окисления сероводорода.
3. Меркаптаны, которые обладают сильным неприятным запахом, который чувствуется в чрезвычайно низких концентрациях от 10⁻⁷ до 10⁻⁸ моль/л. Это свойство используют на практике, поскольку их специально добавляют в природный газ, чтобы можно было установить его утечку и обнаружить по запаху неисправность газовой линии. Помимо этого, низкомолекулярные тиолы токсичны. Из всех сернистых соединений нефти они наиболее опасные (в особенности ароматические)

* На правах рекламы.

¹ ООО «НПФ «Мета-хром», Йошкар-Ола, astahov-av@meta-chrom.ru.

и обладают способностью к самоокислению с образованием сульфоновой и серной кислот. В связи с тем, что тиолы – это легколетучие жидкости, они также могут входить в состав нефтяного газа.

4. Сульфиды и дисульфиды также обладают сильным запахом, однако не настолько резким, как у меркаптанов. В нефтях они встречаются в виде алифатических и циклических соединений.
5. Основное количество серы в нефтях содержится в виде производных тиофенов и тиофанов.
6. Бициклические и полициклические серосодержащие соединения.
7. Кислые и средние эфиры серной кислоты и сульфокислоты, образующиеся в процессе очистки нефтяных дистиллятов.

Присутствие этих соединений в нефтепродуктах нежелательно, так как они придают нефтепродуктам неприятный запах, вызывают коррозию оборудования и загрязняют атмосферу при сгорании. Соединения серы, кроме того, отравляют дорогостоящие катализаторы, используемые при переработке нефти. Сернистые соединения в моторных топливах снижают их химическую стабильность и полноту сгорания, а также ухудшают смешиваемость с присадками, повышают октановое число, снижают эффективность и надежность работы каталитического нейтрализатора. Кроме того, в бензинах они понижают антидетонационные свойства, повышают смолообразование и образование нагара.

Выброс в атмосферу соединений серы, образующихся при сгорании нефтепродуктов, является предметом экологического контроля во всех развитых странах. Нормы предельной токсичности отработавших газов, принятые в Европе, базируются на Директивах ЕЭС. В соответствии со стандартами Евро 3/Евро 4 максимальное содержание серы, как в бензине, так и в дизельном топливе, должно составлять 10 мг/кг. В США Агентством по защите Окружающей среды также приняты жесткие нормы, ограничивающие содержание серы в топливах. В 2008 году оно снижено до 10 мг/кг в бензине и 5 мг/кг в дизельном топливе.

Разработано множество методов определения серы, от классических химических, например, сжигание топлива в бомбе или лампе с последующим титрометрическим или гравиметрическим анализом, до современных инструментальных методов, включая ультрафиолетовую и рентгеновскую флуоресценцию.

Выбор подходящего метода для решения аналитической задачи зависит от природы и состава

анализируемого объекта, требуемого диапазона концентраций, точности, а также бюджетных возможностей лаборатории.

Определение показателей качества нефти, в том числе содержание серосодержащих соединений, производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51858-2020 «Нефть. Общие технические условия» и бензина, согласно ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия».

Все эти методы измерений можно условно разделить на пять групп:

1. Методы, основанные на окислении серы и последующем определении оксидов: ASTM D 129-00, ASTM D 1266-18, ASTM D 1551-68, ASTM D 1552-16, ASTM D 3120-08, ASTM D 5453-19, ASTM D 6920-13 и их аналоги.
2. Методы, основанные на восстановлении серы до H₂S: ASTM D 4045-19, UOP 357-80, ГОСТ 13380-81.
3. Спектральные методы:
 - а) основанные на рентгеновском излучении: ASTM D 2622-16, ASTM D 4294-16, ASTM D 6334-12, ASTM D 6443-14, ASTM D 6445-99, ASTM D 7039-15, ASTM D 7212-13, ASTM D 7220-12 и их аналоги;
 - б) атомно-эмиссионные: ASTM D 4951-14, ASTM D 5185-18.
4. Содержание серы (меркаптанов и сероводорода) в дизельных и реактивных топливах, а также бензинах определяют также потенциометрическим титрованием азотнокислым аммиаком серебра в соответствии с ГОСТ 17323-71. Содержание меркаптановой серы рассчитывают по объему азотнокислого аммиака серебра, израсходованного на титрование топлива, не содержащего сероводорода.
5. Хроматографические методы, которые в основном определяют не общее содержание серы, а конкретные сероорганические соединения, содержащиеся в нефтепродуктах. Эти методы в последнее время получили широкое распространение в аналитических исследованиях нефтепродуктов:
 - ГОСТ Р 50802-95 «Нефть. Определение сероводорода, метил- и этилмеркаптанов»;
 - ГОСТ 32918-2014 «Нефть. Определение сероводорода, метил- и этилмеркаптанов»;
 - ГОСТ 33690-2015 «Нефть и нефтепродукты. Определение сероводорода, метил- и этилмеркаптанов методом газовой хроматографии»;

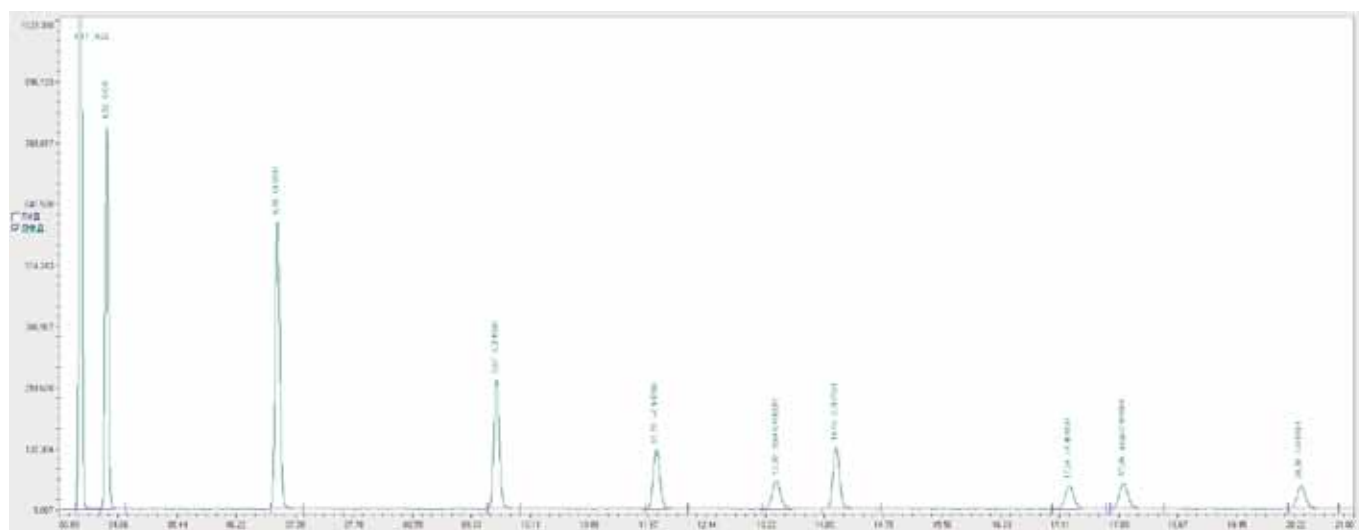


Рис. 1. Хроматограмма природного газа с содержащимися в нем сероводородом, карбонилсульфидом и меркаптанами

- ГОСТ Р 53367-2009 «Газ горючий природный. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом»;
- ASTM D 6228-98 «Стандартный метод испытаний для определения соединений серы в природном газе и газообразном топливе с помощью газовой хроматографии и пламенно-фотометрического детектора»;
- ASTM D 5623-94 «Стандартный метод испытаний для определения соединений серы в легких нефтяных жидкостях и газах методом газовой хроматографии и селективного детектора серы».

Определение серосодержащих соединений (ССС) согласно перечисленным выше методам производится с помощью насадочных или капиллярных колонок и селективного пламенно-фотометрического детектора. Сероводород, метилмеркаптан и этилмеркаптан определяются в нефти и нефтепродуктах в диапазоне от 1,0 до 300 ppm. При разбавлении пробы бессернистым растворителем диапазон может быть расширен.

В качестве насадочной колонки, как правило, используют разные колонки, но лучшей является колонка с 12% полифенилового эфира и 0,5% H_3PO_4 на Хромосорбе Т 60/80 меш длиной 11 м × 2 мм

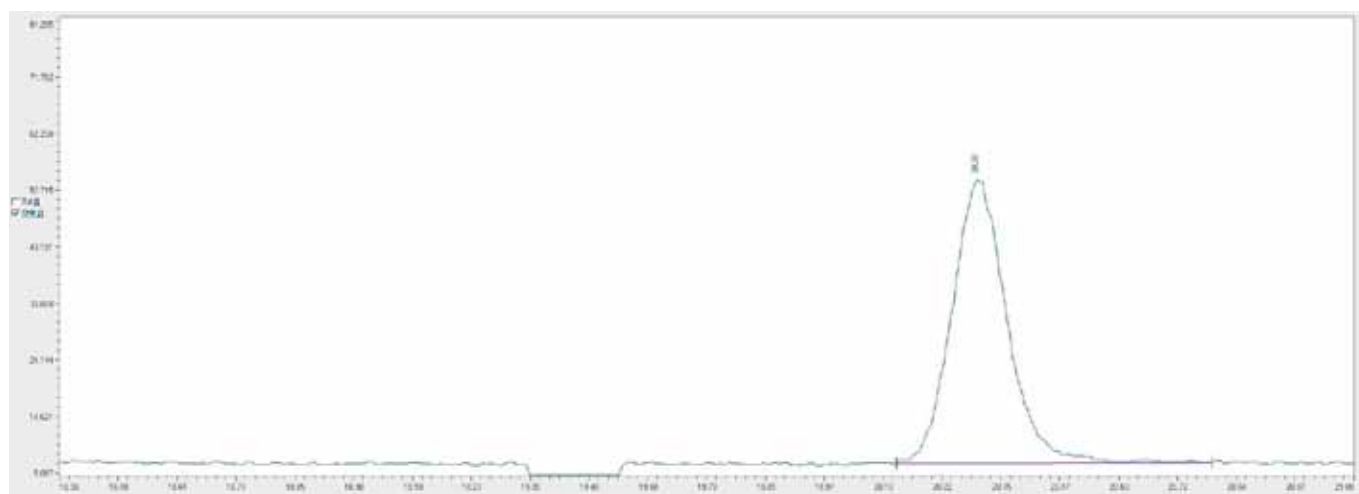


Рис. 2. Хроматограмма бензина, с содержащимися в нем ССС (отрицательный пик – окисленные до CO_2 углеводороды, положительный пик – окисленные до SO_2 ССС)

с покрытием Sulfinert (производства Restek). Однако большие сроки поставки и высокая стоимость делают использование этой колонки невыгодным. Капиллярные колонки лучше разделяют серосодержащие соединения и обладают хорошей инертностью к агрессивным свойствам сероводорода и дешевле по сравнению с упомянутой насадочной колонкой. Согласно ГОСТ 32918-2014 рекомендована колонка типа ZB-5 30 м × 0,53 мм × 5,0 мкм, а в ГОСТ Р 53367-2009 – ZB-5 60 м × 0,53 мм × 5,0 мкм или GS-GasPro 30 м × 0,32 мм. Иногда для более уверенной идентификации ССС применяют два канала разделения с вышеупомянутыми колонками (ZB-5 и GS-GasPro) и ПФД.

Для стабильной работы хроматографической системы в данном анализе – это регулярная замена набивки лайнера и работа с полуобратной продувкой капиллярной колонки. В противном случае тяжелые компоненты загрязняют систему, ухудшается деление колонки, снижается чувствительность детектора.

Детектор пламенно-фотометрический (ПФД) является самым популярным детектором для анализа серосодержащих соединений в нефтепродуктах и природном газе. Детектор имеет высокую

чувствительность, селективность и низкую стоимость. Нужно отметить, что ПФД имеет эффект гашения сигнала, поэтому разрешение между серосодержащими соединениями и углеводородами должно быть не меньше единицы. Для оценки степени разделения между серосодержащими компонентами и углеводородами в природном газе нужно провести анализ природного газа при условиях, когда селективность ПФД уменьшится, и на хроматограмме будут видны пики углеводородов. Кроме этого, ПФД является нелинейным детектором, поэтому градуировка выполняется путем построения градуировочного графика функции $\lg(y) = K1 \cdot \lg(x) + K0$, где y – количество вещества, x – отклик детектора (площадь пика). Согласно ГОСТ Р 53367-2009 градуировку хроматографа проводят для двух рабочих диапазонов (от 1 до 20 мг/м³ и от 20 до 50 мг/м³) по баллонам с разной концентрацией ССС по двум точкам.

Согласно ГОСТ Р 50802-95 и ГОСТ 32918-2014 метод может быть применим для анализа газовых конденсатов, легких углеводородных фракций, природных и нефтяных газов для автомобильного транспорта, промышленного и коммунально-бытового назначения. В результате некоторые лаборатории применяют данные методы для анализа сероводорода,

Газовые хроматографы



**Лабораторный
"Кристаллюкс 4000М"**



Установка для определения
стойкости катализаторов
к истиранию по ASTM D5757-11*

Основные преимущества:

- *Высокая чувствительность и точность измерений
- *Полная автоматизация
- *Изучение и моделирование каталитических процессов
- *Лабораторные установки для нефтехимии
- *Адаптация под любые задачи заказчика
- *Надежность и простота эксплуатации

Основные области применения:

- *Нефтегазопереработка и добыча
- *Химическая промышленность
- *Энергетика
- *Экология
- *Медицина
- *Сельское хозяйство
- *Пищевая промышленность
- *Криминалистика





ООО "НИФ "Мета-хром"
424000, Россия, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, ул. Баумана, 100
Тел: (8362) 42 49 97, 73 45 24, 42 22 66 Факс: 42 49 97



Web: www.meta-chrom.ru
E-mail: m_chrom@mari-el.ru



Рис. 3. Хроматограф «Кристаллюкс-4000М» с автоматическим дозатором жидких проб

метилмеркаптана и этилмеркаптана в пробах сжиженных газов.

ASTM D 4735-15 «Стандартный метод определения следовых количеств тиофена в очищенном бензоле методом газовой хроматографии».

ASTM D 7011-15 «Стандартный метод испытаний для определения следовых количеств тиофена в очищенном бензоле методом газовой хроматографии и селективного детектора серы».

ГОСТ Р 57038-2016 «Нефтепродукты жидкие светлые. Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии с селективным детектированием серы».

ASTM D 5504-08 «Стандартный метод испытаний для определения соединений серы в природном газе и газообразном топливе при помощи газовой хроматографии и хемилюминесценции».

Последние два метода отличаются от предыдущих использованием в качестве селективного детектора серы – хемилюминесцентного детектора.

ГОСТ 33253-2015 «Нефтепродукты. Определение общего содержания серы методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием. Методика аутентична ASTM D 7041».

Этот метод имеет особенность для газовой хроматографии, поскольку с его помощью определяется общая сера, а не отдельные компоненты. Это достигается следующим образом. Проба нефтепродуктов после ввода в хроматограф испаряется и переносится потоком воздуха в высокотемпературную зону (более 900 °С), в которой присутствующие в пробе соединения окисляются. При этом сера, в ней содержащаяся, окисляется до диоксида серы. Далее компоненты переносятся в хроматографическую колонку, в которой они разделяются. Далее диоксид серы (SO₂) определяется пламенно-фотометрическим детектором. Градуировка хроматографа выполняется методом внешнего стандарта.

В настоящее время выпускается большое количество измерительного оборудования для анализа нефтепродуктов. Лабораторные комплексы выпускаются фирмами Agilent, Dani, Perkin Elmer, Shimadzu, НПФ «Мета-хром», «Химаналитсервис», ЗАО «Хроматэк» и др.

При выборе хроматографа для анализа различных нефтепродуктов следует руководствоваться следующими требованиями для аппаратуры:

- точность дозирования и воспроизводимость условий ввода анализируемой пробы, которое достигается применением автоматических дозаторов жидкостей и газов;
- представительность анализируемой пробы, то есть отсутствие фракционирования, разложения и адсорбции в устройстве ввода (испарителя);
- воспроизводимость и высокая точность поддержания условий хроматографического анализа, в том числе температуры термостата (особенно при программировании) и расхода газа-носителя для хроматографической (в большинстве случаев капиллярной) колонки;
- высокая точность алгоритмов обнаружения и разметки хроматографических пиков, в том числе определение вершины пика (время удерживания компонента) и расчет площади пика (количественное определение компонента);

- высокая точность путем выбора необходимого числа точек и математической зависимости при построении градуировочной характеристики.

Всем этим требованиям удовлетворяет, в частности, хроматограф «Кристаллюкс-4000М», который внесен в Государственный реестр средств измерений под № 24716-12 (сертификат № 24716-12 от 16 февраля 2022 года) и выпускается серийно ООО НПФ «Метахром» (г. Йошкар-Ола).

Хроматограф «Кристаллюкс-4000М» обладает высокотехнологичной системой управления работой аппаратной части и идентификации анализируемых соединений. Для проведения серийных анализов, к услугам потребителя – автоматические дозаторы жидкости, равновесного пара или газа, которые рассчитаны на круглосуточную работу и позволяют проводить анализы

в отсутствие оператора. Хроматографическая информация обрабатывается с помощью персонального компьютера и программного обеспечения NetChrom. Интерфейс программного обеспечения существенно облегчает работу оператора. Хроматограф может работать на любом удалении от компьютера, при этом управление им, а также передача данных осуществляются по стандартным интерфейсам.

Хроматографами «Кристаллюкс-4000М» оснащены флагманы индустрии химической промышленности, например: «Нижнекамскнефтехим», «Салаватнефтеоргсинтез», ОАО «Татнефть», «Башнефть», «Сибур», многие подразделения Газпрома и др. ■

Статья получена 16.03.2022

Принята к публикации 5.04.2022

КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «ТЕХНОСФЕРА»



Цена 760 руб.

СПЕКТРОСКОПИЯ

Бёккер Ю.

М.: ТЕХНОСФЕРА,
2021. – 528 с.,
ISBN 978-5-94836-220-5

Спектроскопия как средство описания атомов, ионов и молекул с помощью типовых длин волн, измеряемых при возбуждении, принадлежит сегодня к важнейшим и самым распространенным методам инструментальной аналитики. Специальные измерительные устройства, в том числе абсорбционные и эмиссионные спектрометры, обеспечивают точное определение количественного и качественного состава газообразных, жидких и твердых веществ.

В книге дается обзор разных методов атомной и молекулярной спектрометрии и рассматриваются многие аналитические проблемы, решаемые в лабораториях промышленных предприятий, в естественнонаучных и технических учреждениях, а также проблемы изучения и защиты объектов окружающей среды. В книге представлена широкая гамма существующих методов исследования, а также перечень приборов с руководством по их применению.

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

☎ 125319, Москва, а/я 91; ☎ +7 495 234-0110; ☎ +7 495 956-3346; knigi@technosphaera.ru, sales@technosphaera.ru