

С. Г. Смердова, Р. А. Юсупов, Л. Р. Сафина,
Д. М. Мухаметгалеев

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ ОТ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ключевые слова: нефтепродукты, бензин, дизельное топливо, серосодержащие соединения, сорбция, анализ, погрешность.

Мировая нефтепереработка находится на этапе пересмотра компонентного состава моторных топлив с целью повышения их экологической чистоты, а также экологической безопасности самих производств. Качество нефтепродуктов в значительной степени зависит от содержания в них сернистых соединений. В связи с этим удаление серы из светлых нефтепродуктов (бензинов, дизельного топлива), является актуальной проблемой. Эта проблема особенно остро стоит в Татарстане, так как добываемая здесь нефть отличается высоким содержанием серы и серосодержащих соединений. Существующие методы очистки снижают содержание сернистых соединений в дизельном топливе до 0,1 %, в бензинах до 0,05 %[1]. В этой связи возникает необходимость в методах доочистки нефтепродуктов от серосодержащих соединений к числу которых относятся сорбционные методы очистки.

Keywords: oil products, gasoline, diesel fuel, sulfur-containing compounds, sorption analysis, error of.

World oil refining is at the stage of revision of the component composition of motor fuel with the purpose of increase of their ecological cleanliness, as well as environmental safety of the production. The quality of oil products to a large extent depends on the content of sulfur compounds. In connection with the removal of sulphur from light oil products (petrol, diesel fuel), is the current Pro-problem. This problem is particularly acute in the Republic of Tatarstan, as the extracted oil here is a high content of sulphur and sulphur-containing compounds. Existing methods of treatment reduce the content of the sulfur compounds in the gas oil to 0.1 %, in gasolines to 0.05 %. In this regard, there is a need for methods of purification of oil from sulfur-containing connections-of which include sorption methods of cleaning.

Целью работы является аналитический контроль процесса сорбционной очистки бензинов и дизельного топлива от серосодержащих соединений, а также метрологическая оценка возможности применения лампового метода определения общей серы после очистки.

В качестве объектов исследования выбраны образцы следующих нефтепродуктов: автомобильные бензины марки АИ-92, А-76 и топливо дизельное марки «летнее».

На кафедре АХСМК КНИТУ проводятся работы по синтезу сорбентов, позволяющих проводить очистку нефтепродуктов от серосодержащих соединений [2]. Технологическим преимуществом такого рода очистки является проведение процесса при низкой температуре и давлении, без применения водорода.

Способы определения активных сернистых соединений широко распространены в практике производства и применения нефтепродуктов. Популярность этих способов объясняется их простотой и быстротой проведения испытаний. Однако по результатам подобных испытаний нельзя судить о пригодности или непригодности того или иного продукта, так как коррозионность нефтепродуктов зависит не только от активных соединений серы, но от всей суммы сернистых соединений.

Для контроля за содержанием общей серы в нефтепродуктах (ГОСТ 19121 – 73) был использован метод определения общей серы сжиганием в лампе[3]. Отработан метод определения серосодержащих соединений в нефтепродуктах до и после процесса очистки.

Сущность метода заключается в сжигании нефтепродукта в лампе в чистом виде или после разбавления растворителем с последующим поглощени-

ем образовавшегося сернистого ангидрида раствором углекислого натрия и титрованием соляной кислотой.

Содержание общей серы в испытуемом нефтепродукте C , % вычисляют по формуле:

$$C = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0,0008 \cdot 100}{m}$$

где V - объем 0,05 н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование контрольного опыта, мл; V_1 - объем 0,05 н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование раствора после поглощения продуктов сгорания нефтепродукта, мл; K - поправочный коэффициент к титру 0,05 н раствора соляной кислоты; 0,0008 - масса серы эквивалентная 1 мл 0,05 н раствора соляной кислоты, г; m - масса испытуемого нефтепродукта, г.

Результаты определения содержания общей серы образцов нефтепродуктов до очистки представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты определения содержания общей серы в нефтепродуктах (ГОСТ 19121 – 73) до очистки

Марка нефтепродукта	Средняя масса, г	Средний $V_{НСЛ}$, мл	Содержание серы, %
АИ-92	0,8843	7,92	0,0249
АИ-76	0,9990	7,67	0,0418
ДТ	0,7917	7,25	0,0938

Как видно из таблицы 1, содержание общей серы в нефтепродуктах, определенной по методу сжигания в лампе соответствует требованиям ГОСТ Р 51105 – 97 (массовая доля в бензинах не более 0,05%, в дизельном топливе не более 0,1%).

Результаты определения содержания общей серы образцов нефтепродуктов после очистки представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты определения содержания общей серы в нефтепродуктах (ГОСТ 19121 – 73) после очистки

Марка нефтепродукта	Средняя масса, г	Средний $V_{НС}$, мл	Содержание серы, %
АИ-92	0,8758	8,18	0,0013
АИ-76	0,8018	8,18	0,0012
ДТ	0,7412	7,56	0,0675

Из приведенных в таблице 2. данных следует, что после очистки с помощью сорбента снижается содержание общей серы в бензинах АИ – 92 и А – 76 примерно в 25 раз, а в дизельном топливе содержание серы уменьшается незначительно. Уменьшение содержания общей серы в дизельном топливе после очистки на 30% свидетельствует о недостаточной эффективности очистки, что можно объяснить длиной колонки, либо избирательностью сорбента.

Достоверность сделанного заключения о проведенной очистке бензинов в данном эксперименте подтверждается визуальной оценкой величины реакционной зоны. При очистке бензинов высота изменения слоя сорбента гораздо меньше длины колонки, а в случае с дизельным топливом сорбент изменил цвет по всей длине колонки.

Пределы сходимости анализа определения общей серы в нефтепродуктах до очистки, рассчитанные для указанных выше образцов, имеют значения от 0,0019 до 0,0027.

В таблице 3 приводится относительная погрешность, полученная по результатам анализа, для бензинов она составляет 3,5-5,6%, что в два раза ниже, чем указано в стандарте. Для дизельного топлива эта величина равна 2,3% по сравнению с 10%, которые допустимы по ГОСТ 19121-73.

Таблица 3 – Метрологическая оценка результатов определения содержания общей серы в нефтепродуктах до очистки

Марка нефтепродукта	Содержание серы, в % $X_{ср.}$	ϵ	δ , %
АИ-92	0,0247	0,0014	5,6
АИ-76	0,0429	0,0015	3,5
ДТ	0,0936	0,0022	2,3

Пределы сходимости анализа, рассчитанные при определении общей серы в нефтепродуктах после очистки, для указанных выше образцов имеют близкие значения от 0,0009 до 0,0012 как для бензинов, так и для дизельного топлива. Однако, относительная погрешность при анализе бензинов имеет завышенный результат 36-39%, что можно объяснить низким остаточным содержанием серы после очистки и, соответственно, высоким значением относительной погрешности (табл.4).

Таблица 4 – Метрологическая оценка результатов определения содержания общей серы в нефтепродуктах после очистки

Марка нефтепродукта	Содержание серы, в % $X_{ср.}$	ϵ	δ , %
АИ-92	0,0013	0,0005	39,0
АИ-76	0,0012	0,0004	36,0
ДТ	0,0718	0,0005	7,0

Для определения серы в бензинах после очистки возможно следует использовать метод, предназначенный для определения микропримесей серы от $3 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ % [5]. ГОСТ 13380-81 устанавливает метод определения микропримесей серы, органически связанной в виде меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофена и его производных, а также элементарной серы, входящей в состав сероводорода.

Литература

1. Харлампиди Х.Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // Химия, 2000. №3. – С. 12 - 15
2. Грант РТ - «Очистка нефтепродуктов от серосодержащих соединений сорбцией при температурах 20,30С»
3. Юсупов Р.А., Абзалов Р.Ф., Смердова С.Г., и др. Отчет по гранту №19-14/2000 (Ф) Казань, 1999. (Отчеты до 2000 г)
4. ГОСТ 19121 – 73 Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе. – М.: Издательство стандартов, 1973.
5. Смердова С.Г., Шавалеева Л.Ф., Шарифуллин А.В., Сопин В.Ф. Разработка методов обогащения прямогонных фракций нефти // Вестник Казанского технологического университета. 2006. №1. С.2002-2008
6. ГОСТ 13380 – 81 Нефтепродукты. Метод определения микропримесей серы. – М.: Изд-во стандартов, 1981.

© С. Г. Смердова – канд. хим. наук, доц. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, sgsm2003@rambler.ru; Р. А. Юсупов – д-р хим. наук, проф. той же кафедры; Л. Р. Сафина – канд. хим. наук, доц. каф. неорганической химии КНИТУ, safinalr@yandex.ru; Д. М. Мухаметгалеев – канд. техн. наук, доц. каф. статистики, эконометрики и естествознания ИЭиФ КФУ.