

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]. Оработан 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 поглощением образовавшегося сернистого ангидрида раствором углекислого натрия и титрованием соляной кислотой. Содержание общей серы в испытуемом нефтепродукте S , % вычисляют по формуле: $S = \frac{V - V_1}{V} \cdot K \cdot 0,0008 \cdot m$, 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 $VHCl$, 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 VHCI, 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 % Хср. $\pm$ 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 % Хср. $\pm$ 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.