

Лобачев А.Л., Никитина М.Н., Фомина Н.В.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА В ТОВАРНОМ НЕФТЯНОМ
МАЗУТЕ МЕТОДАМИ ТИТРИМЕТРИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**

Самарский Государственный университет, Самара, Академика Павлова 1, 443011

Lobachyov A.L. Nikitina M. N., Fomina N. V.

**HYDROGEN SULPHIDE DEFINITION IN COMMODITY OIL FUEL
OIL THE SPEKTROFOTOMETRYS TITRIMETRII AND METHODS**

Samara State University, Samara, Academician Pavlov 1, 443011

Проведено сравнение серии результатов определения содержания сероводорода в товарном нефтяном мазуте, полученных методами титриметрии (методика определения содержания H_2S в остаточных топливах в соответствии с требованиями компании МОБИЛ) и спектрофотометрии (методика определения сероводорода по IP 399/94).

Ключевые слова: сероводород, мазут, гудрон, тяжелый вакуумный газойль, висбрекинг, йодометрическое титрование, спектрофотометрия.

Comparison of a series of results of definition of the content of hydrogen sulfide in the commodity oil fuel oil, received by titrimetriya methods (a technique of definition of the maintenance of H_2S in residual fuels according to requirements of the company of MOBILE PHONES) and spektrofotometriya (a technique of definition of hydrogen sulfide on IP 399/94) is carried out.

Keywords: hydrogen sulfide, fuel oil, tar, heavy vacuum gasoil, viscosity breaking, yodometrichesky titration, spektrofotometriya.

Органические сернистые соединения присутствуют во всех сортах нефти и нефтепродуктах, причем по мере увеличения доли тяжелых фракций в составе последних содержание серосодержащих соединений в них также

увеличивается. С вовлечением в разработку все большего числа месторождений тяжелой и высокосернистой нефти проблема обеспечения правильности определения содержания сероводорода и меркаптанов в темных нефтепродуктах становится все актуальнее. Наличие этих токсичных компонентов создает серьезные экологические проблемы при транспортировке сырья и переливах, вызывают ускоренную коррозию трубопроводов и нефтехранилищ, приводят к преждевременному износу оборудования НПЗ [1].

Сероводород и летучие меркаптаны образуются в результате разложения органических сернистых соединений нефти уже при 200°C. Фактически, их появление в мазуте неизбежно, так как во время атмосферной перегонки сырье подогревают до 360°C, висбрекинг проводят при 430-500°C, а каталитический крекинг - при 450-530°C (в зависимости от технологии). При этом в остатках вторичных процессов, за счет более высоких температур, содержание ядовитых примесей гораздо выше, чем в прямогонном мазуте [1].

Определение содержания сероводорода в жидких топливах может проводиться в соответствии с техническими корпоративными требованиями компании МОБИЛ от 1988 года [2], либо по стандарту измерения IP 399/94 (модифицированный) и идентичному ему ГОСТ Р 53716-2009 [3, 4]. Реализация обеих методик предполагает выполнение нескольких трудоемких предварительных операций, могущих привести к возникновению систематических ошибок.

Методика в соответствии с требованиями компании МОБИЛ (титриметрия) была разработана для определения следовых количеств сероводорода в остаточных топливах в диапазоне от 0,5 до 200 ppm. Норматив IP 399/94 [3, 4] описывает процедуру спектрофотометрического определения сероводорода в мазуте в интервале концентраций от 0,5 до 32,0 ppm.

Суть титриметрической методики состоит в том, что сероводород, содержащийся в образце топлива, вымывается потоком азота и превращается в сульфид кадмия, взаимодействуя с раствором сульфата кадмия (рис.1).

Сульфид окисляется раствором периодата калия, избыток йода титруется тиосульфатом натрия (обратное йодометрическое титрование).

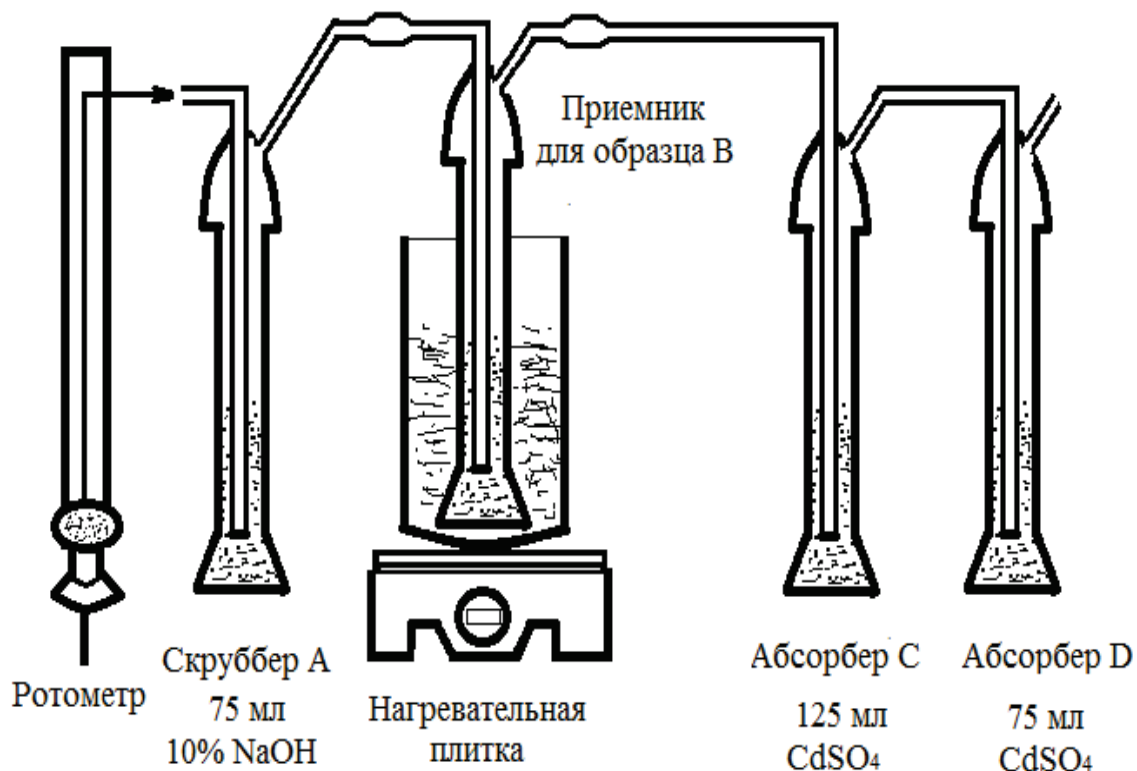


Рис. 1. Схема установки для титриметрического определения содержания сероводорода в остаточных топливах (мазутах) по методике компании Мобил.

При определении сероводорода в мазуте и его компонентах по описанной методике могут возникнуть ошибки определения, связанные:

- с нестабильностью скорости барботажа азота через абсорберы;
- с необходимостью использования в качестве растворителя толуола, уменьшающего вязкость нефтепродуктов и, как следствие, увеличивающего скорость выделения из пробы H₂S;
- с недостаточно эффективным перемешиванием образца в контейнере;
- с недостаточной чистотой азота, пропускаемого через абсорберы (предпочтителен азот ос.ч.);
- с трудностями, возникающими при очистке абсорберов от остатков сульфида кадмия.

Суть методики IP 399/94 (спектрофотометрия, принята в качестве арбитражной) состоит в том, что сероводород выдувается из пробы мазута азотом, не содержащим кислород, в щелочную суспензию гидроксида кадмия (рис.2). Сульфид кадмия определяют в виде метиленового синего, образующегося в присутствии сильноокислого раствора N,N-диметил-1,4-фенилендиаминди-гидрохлорида и хлорида железа (II) при 670 нм.



Рис. 2. Установка для определения H_2S по методике IP 399/94.

При определении концентрации сероводорода в мазуте и его компонентах по методике IP 399/94 ошибки определения могут возникнуть из-за:

- трудностей в обеспечении стабильности выхода продуктов при синтезе метиленового синего;
- узкого интервала линейности градуировочного графика;
- недостаточной чистоты азота;
- трудностей в отборе малых проб топлива.

Нами проведено сравнение результатов определения содержания сероводорода в пробах мазута разных резервуаров одного из нефтеперерабатывающих заводов Самарской площадки с использованием обеих описанных выше методик. Анализировалось по 5 проб в течение 10 дней (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения H₂S в товарном мазуте

пробы/день	Содержание H ₂ S, ppm									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
МОБИЛ	103,4	101,6	66,0	69,2	76,0	74,5	85,0	85,3	62,4	110,4
	109,6	105,3	70,5	68,4	71,3	71,7	84,3	88,6	65,6	101,3
	106,4	93,6	65,3	64,6	74,9	61,1	90,7	79,3	59,3	113,8
	102,8	98,5	61,5	69,3	75,3	69,2	86,4	75,7	55,7	108,5
	99,3	101,7	69,7	65,4	78,9	70,6	88,6	77,5	69,8	109,6
\bar{x}	104,3	79,8	66,6	67,4	75,3	55,3	87,0	81,3	62,6	108,7
IP 399/94	12,8	40,6	18,8	38,9	26,6	43,5	52,9	52,8	49,5	24,5
	14,7	45,4	21,5	35,6	25,1	40,4	48,4	51,3	48,6	31,4
	14,5	43,9	18,9	26,4	28,3	41,5	51,7	49,5	44,2	24,5
	13,6	47,8	32,2	37,6	29,6	45,9	52,3	52,4	50,1	30,5
	12,9	45,9	32,5	35,9	25,9	42,8	47,3	58,3	47,8	26,9
\bar{x}	13,7	44,7	24,8	34,9	27,1	42,8	50,5	52,9	48,0	27,6

Как видно из таблицы, полученные результаты не сопоставимы. Проведенные дополнительно исследования показали, что разница в результатах тем больше, чем выше содержание сероводорода в пробе. Было высказано предположение, что методика IP 399/94 не позволяет проводить улавливание сероводорода в той степени, в какой это удастся при использовании методики компании МОБИЛ. Методику IP 399/94 можно применять для анализа мазута и его компонентов, если концентрация сероводорода мала (не превышает 30 ppm).

Для проверки правильности результатов, получаемых по каждой из двух методик, был использован методом варьирования массы пробы. Для этого

были взяты две навески, массы которых различались в 2 раза. Для каждой массы провели анализ трех проб. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Варьирование массы пробы

I		II	
m образца, г	Содержание H ₂ S, ppm	m образца, г	Содержание H ₂ S, ppm
10,0	44,4	0,15	46,6
	40,3		42,3
	42,6		46,7
\bar{x}	42,4	\bar{x}	45,2
20,0	16,7	0,3	52,4
	14,9		50,6
	14,3		51,5
\bar{x}	15,3	\bar{x}	51,5

Примечание: I – методика компании МОБИЛ;

II – методика IP 399/94.

Из таблицы 2 видно, что при варьировании массы образца для методики IP 399/94 получены лучшие результаты. Для методики МОБИЛ полученные результаты говорят о наличии существенной систематической ошибки. Было сделано предположение, что систематическая ошибка вызвана неполным улавливанием сероводорода. Процедура была усовершенствована и для контроля ее правильности провели определение содержания сероводорода в одних и тех же пробах мазута титриметрически и газохроматографически (ГОСТ Р 50802-95). Полученные результаты позволяют утверждать, что усовершенствованная методика МОБИЛ показывает удовлетворительные результаты.

Литература:

1. Власов В.Г. Физико-химические свойства нефтей, нефтяных фракций и товарных нефтепродуктов. Самара: Изд-во СамГТУ, 2009. 205 с.

2. Аналитический метод компании Мобил ММ 1404-85, 1988г. Содержание сероводорода в остаточных топливах (мазутах). Метод йодометрического титрования.

3. IP 399/94 (модифицированный). Определение сероводорода в мазутах. М.: ИПК Издательство Стандартов, 2004. 9 с.

4. ГОСТ Р 53716-2009. Топлива жидкие. Определение сероводорода. М.: Изд-во Стандартиформ, 2010. 13 с.

References:

1. Vlasov V.G. Fiziko-himicheskie svojstva neftej, nef tjanyh frakcij i tovarnyh nefteproduktov. Samara: Izd-vo SamGTU, 2009. 205 s.

2. Analiticheskij metod kompanii Mobil MM 1404-85, 1988g. Soderzhanie serovodoroda v ostatochnyh toplivah (mazutah). Metod jodometricheskogo titrovaniija.

3. IP 399/94 (modificirovannyj). Opredelenie serovodoroda v mazutah. M.: IPK Izdatel'stvo Standartov, 2004. 9 s.

4. GOST R 53716-2009. Topliva zhidkie. Opredelenie serovodoroda. M.: Izd-vo Standartinform, 2010. 13 s.