

АНАЛИЗ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛЕГКОМ  
УГЛЕВОДОРОДНОМ СЫРЬЕ

А.Г.Ахмадуллина, Л.Н.Орлова, Г.М.Нургалеева,  
И.К.Хрущева, Н.М.Абрамова  
ВНИИУС

Сернистые соединения в легких углеводородных фракциях  $C_1-C_5$  представлены преимущественно сероводородом и меркаптанами. В некоторых природных газах, например, газе Оренбургского месторождения, а также газах процессов термической переработки нефти и нефтепродуктов могут присутствовать также органические сульфиды, сероокись углерода и сероуглерод. Для разработки эффективных методов сероочистки таких углеводородных потоков необходимо иметь надежные методики количественного определения указанных сернистых соединений в газах до и после очистки.

В соответствии с новыми ТУ на газовое углеводородное сырье /I/, содержание общей серы в сжиженных газах и пентановых фракциях определяется в настоящее время по ГОСТ 22986-78 ламповым сожжением с последующим нефелометрическим или ацидометрическим анализом продуктов сожжения в поглотительном растворе. Практика использования указанной методики в заводских лабораториях показала, что при анализе малосернистых сжиженных газов результаты ацидометрического определения общей серы, как правило, получаются значительно более высокими по сравнению с результатами нефелометрического определения. Опытами на модельных пентановых растворах этилмеркаптана известной концентрации было установлено (таблица II), что ацидометрический метод дает завышенные результаты по сравнению с действительным содержанием серы в пентане.

Таблица I

Результаты определения общей серы в пентановых растворах этилмеркаптана по ГОСТ 22986-78

Навеска продукта, г	Заданное содержание серы, % масс.	Найденное по ГОСТ 22986-78			
		нефелометрически, % масс.	ацидометрически, % масс.	ошибка, % отн.	ошибка, % отн.
1	2	3	4	5	6
0,83	1,132	1,100	-2,68	1,126	-0,53
1,10	0,830	0,807	-2,77	0,816	-1,69
1,27	0,115	0,120	+4,35	0,167	+45,22

1	2	3	4	5	6
3,03	0,013	0,013	0,0	0,028	+115,38
6,71	-	0,002	-	0,016	-
6,05	0,0011	0,0012	+9,09	0,0119	+98,11
6,9	отс.	отс.	-	0,0083	-

Ошибка ацидометрического определения серы тем выше, чем больше продолжительность сожжения анализируемой пробы, т.е. чем больше навеска продукта, взятая на сожжение. Как видно из таблицы I результаты нефелометрического анализа не зависят от величины навески и в пределах точности методики лампового сожжения, указанного в ГОСТ 22986-78, соответствуют заданному содержанию серы в пентане. Завышение результатов ацидометрического определения серы можно объяснить образованием в процессе сожжения пробы наряду с сернистым ангидридом окислов азота, увеличивающих кислотность поглотительного раствора, но не изменяющих в нем содержание анионов, способных реагировать с катионом бария с образованием нерастворимых солей. Возможность образования окислов азота при ламповом сожжении нефтепродуктов за счет окисления молекулярного азота воздуха известна из литературы /2/. Кроме того, присутствие нитрит- или нитрат-ионов в поглотительном растворе качественно подтверждено авторами реакцией с дифениламином /3/ 0,01 н раствора щелочи, использованного для поглощения продуктов сожжения модельного раствора этилмеркаптана в пентане.

Обобщая вышеизложенное, можно заключить, что при определении общей серы в товарных сжиженных газах и пентанах по ГОСТ 22986-78 анализ поглотительного раствора следует вести нефелометрически. Ацидометрический метод может быть использован лишь для анализа высокосернистых продуктов, содержащих серу в количестве более, чем 0,1% масс, когда величина навески на сожжение мала, следовательно, продолжительность процесса сожжения невелика и влиянием окислов азота на результаты определения можно пренебречь.

Определение сероводорода и меркаптановой серы в газах до настоящего времени проводилось йодометрически по ГОСТ 17556-72. Анализ сернистых соединений по указанной методике отличается длительностью, т.к. требует пропускания через поглотительные растворы большого объема анализируемого газа (до 200 л) со скоростью не более 20 л/час. Кроме того, йодометрическому методу

анализа присущи неточности, связанные с визуальным определением конца титрования. В настоящее время данный ГОСТ пересматривается на новый срок. В проекте нового ГОСТа предусмотрен ряд мер, позволяющих расширить нижний и верхний концентрационные пределы определяемых сернистых соединений и снизить продолжительность анализов с 10 до 4-5 часов.

В новых ТУ на сжиженные газы /I/ и проекте ТУ на широкую фракцию легких углеводородов в качестве метода определения сероводорода и меркаптановой серы предусмотрено применение более экспрессного потенциометрического метода по ГОСТ 22985-78, требующего на проведение анализа 40-60 минут. Указанный метод может быть использован также для анализа природных и сухих заводских газов и сжиженных газов предельного и непредельного состава. Чувствительность метода по сернистым соединениям 0,0001% масс.

Из известных методов анализа сероокиси углерода в газах /4-6/ наибольший практический интерес представляет потенциометрический метод /6/, позволяющий определять из одной пробы газа одновременно с сероокисью углерода сероводород и меркаптановую серу. Согласно методике /6/ для поглощения сероводорода и меркаптанов используется один поглотительный раствор - 40%-ная щелочь, что затрудняет количественное определение меркаптановой серы в газах, содержащих сероводород в значительных концентрациях. Другими недостатками методики являются токсичность фона, используемого при титровании сероокиси углерода, и необходимость приливания концентрированного раствора аммиака в анализируемый раствор перед каждым титрованием.

С целью устранения перечисленных недостатков авторами внесены ряд изменений в методику /6/. Для количественного определения меркаптанов при анализе газов, в которых концентрация сероводорода равна или выше концентрации меркаптановой серы, перед абсорбером с 40%-ным раствором щелочи дополнительно установлен абсорбер с 3%-ным водным раствором углекислого натрия, селективно извлекающим сероводород из газа. Специальными опытами показано, что это не отражается на точности результатов определения сероокиси углерода, которая практически не поглощается 3%-ным содовым раствором. В качестве титранта вместо водного или спиртового раствора азотнокислого серебра использован азотнокислый аммиакат серебра, что позволило обходиться без добавки аммиачного раствора при титровании. Токсичный аммиачно-метанольный фон, используемый при титровании сероокиси углерода, заменен на I,0 н раствор щелочи. Установлено, что замена фона не снижает точности результатов опреде-

ления сероокиси углерода, а абсолютные значения скачка потенциала в точке эквивалентности даже увеличиваются со 150-200 до 200-280 мв. Анализ газа по усовершенствованной методике сводится к пропусканию газа через последовательно соединенные абсорберы с 3%-ным раствором соды, 40%-ным раствором щелочи и 5%-ным спиртовым раствором моноэтаноламина. Аликвотные части перечисленных поглотительных растворов разделяются затем 0,01 н водным раствором азотнокислого аммиаката серебра в присутствии I,0 н раствора щелочи на содержание соответствующих сернистых соединений. Скачок потенциала при титровании сероводорода наблюдается в области от минус 680 мв, а при титровании меркаптановой серы и сероокиси углерода - от минус 350-300 мв до минус 50 - плюс 50 мв. Эквивалент серы при анализе сероводорода и сероокиси углерода равен 16, а при анализе меркаптановой серы - 32.

Необходимо заметить, что потенциометрический метод определения сероокиси углерода непригоден для анализа газов, содержащих наряду с сероокисью углерода сероуглерод. Последний также улавливается спиртовым раствором моноэтаноламина и способен взаимодействовать с титрантом, искажая результаты определения сероокиси углерода. Спектрофотометрическим исследованием на СФ-26 установлено, что кривые светопоглощения сероокиси углерода и сероуглерода в 5%-ном спиртовом растворе МЭА, также как и в 1%-ном спиртовом растворе диэтиламина /5/, имеют резко выраженные отдельные максимумы поглощения при длинах волн 230 и 290 нм, соответственно. Это свойство сероокиси углерода и сероуглерода позволяет анализировать указанные сернистые соединения при их совместном присутствии в газе спектрофотометрированием спиртового раствора МЭА по методике /5/.

Содержание органической сульфидной серы в сжиженных газах может быть определено хроматографически по методике /7/. Однако для проведения анализа по указанной методике необходимо иметь калибровочные газовые смеси с известным содержанием диметилсульфида, приготовление которых в заводских условиях не всегда возможно. Поэтому разработана методика потенциометрического определения органической сульфидной серы в газах на основе известной методики /8/ определения этих соединений в жидких углеводородах. Суть предложенной методики заключается в улавливании органических сульфидов из газа, предварительно очищенного от сероводорода и меркаптанов, водно-органическим раствором азотнокислого серебра. Затем образующиеся в поглотительном растворе комплексные соединения сульфидов с азотнокислым серебром разрушают добавкой расчече-

ного количества соляной кислоты и выделившиеся при распаде ~~ионизированных~~ комплексов органические сульфиды оттитровывают иодатом калия на ~~пото~~ потенциометре по методике /8/. В качестве поглотительного ~~раствора~~ для сероводорода и меркаптанов применяют 10-20%-ный водный ~~раствор~~ раствор щелочи, для органических сульфидов - 8%-ный раствор ~~азотной~~ азотнокислого серебра в 80%-ном водном изопропанол или 80%-ной ~~уксусной~~ уксусной кислоте. Для анализа сульфидной серы аликвотную часть ~~погло~~ поглотительного раствора переносят в стаканчик для титрования с ~~объем~~ объемом до плюс 13-15°C 20-25 мл фона, приготовленного ~~с~~ с добавлением 60 объемов ледяной уксусной кислоты с 500 объемами ~~бензола~~ бензола и 5 объемами I и соляной кислоты. Полученный раствор ~~охлаждают~~ охлаждают до 13-15°C, добавляют к нему расчетное количество соляной ~~кислоты~~ кислоты и далее титруют 0,01 н уксуснокислым раствором иодата ~~калия~~ калия по методике /8/. Объем аликвоты (а) должен быть подобран ~~с~~ с расчетом, чтоб расход титранта на определение не превышал 1 мл. Количество соляной кислоты в мл (у), необходимое для разрушения ~~и~~ комплексных соединений сульфидов в аликвотной части поглотительного ~~раствора~~ раствора (а), определяют по формуле:

$$y = \frac{0,215 \cdot a \cdot d_1 \cdot C_1}{C_2 \cdot d_2}$$

где 0,215 - отношение молекулярных весов хлористого водорода и азотнокислого серебра;

- $d_1$  - плотность поглотительного раствора сульфидов, г/мл;
- $C_1$  - концентрация азотнокислого серебра в поглотительном растворе, % масс;
- $C_2$  - концентрация хлористого водорода в растворе ~~основной~~ основной кислоты, % масс;
- $d_2$  - плотность раствора соляной кислоты, г/мл.

При использовании 8%-ного водного раствора азотнокислого серебра в 80%-ном водном растворе изопропилового спирта ~~необходимое~~ количество концентрированной соляной кислоты определяют из соотношения  $Y=0,038a$ . Результаты оценки точности разработанной методики приведены в табл.2, 3.

Таблица 2

Результаты анализа сульфидной серы в модельных растворах диметилсульфида в н-пентане

Концентрация сульфидной серы, % масс.		Ошибка определения	
известная	найденная	абсолютная	относительная
1	2	3	4
0,1688	0,1390	-0,0098	-5,81

1	2	3	4
0,0169	0,0182	+0,0013	+7,69
0,0034	0,0031	-0,0003	-8,82
0,0025	0,0024	-0,0001	-4,00

Таблица 3

Данные анализа сульфидной серы в реальных углеводородных фракциях по методике /7/ и предложенным способом

Наименование фракций	Содержание сульфидной серы, % масс.	
	по методике /7/	предлагаемым способом
ИМЛУ оренбургского конденсата	0,021	0,020
Изопентан Салаватского НКК	0,002	0,002
Изопентан Ново-Горьковского ИИЗ	0,002	0,002

Л и т е р а т у р а

1. ТУ 38, Газовое углеводородное сырье, г.Вазань, ВНИИУС, 1979.
2. Лукьяница В.Г. "Химический состав и методы анализа сернистых компонентов нефти", сб. Итоги науки, сер. химич. науки, № 2, Химия нефти и газа. Изд-во АН СССР, М., 1959.
3. Шапиро С.А., Шапиро М.А., Аналитическая химия. М., Высшая школа, 1971, 163.
4. Пехота Ф.Н., Каменев А.И., Малятова Г.А., Переработка газа и газового конденсата, Реф. сб. ВНИИГазпрома, 1977, № 4, 3-9.
5. Голланд С.М., Лазарев В.И. ИСАХ, 1962, Т7, № 6, 34.
6. ДМ 51855, 1972, Определение содержания сернистых соединений.
7. Фаткуллина А.Ф., Захарова Н.В. и др. Научно-техн. реф. сб. сер. "Нефтепереработка и нефтехимия", М., ЦНИИТЭнефтехим, 1978, № 3.
8. Гальперин Г.Д., Гирина Г.П., Лукьяница В.Г. Иодатометрическое потенциометрическое определение сульфидной серы, сб. Методы анализа нефтей и нефтепродуктов", Изд. АН СССР, 1960, 58.