

УДК 543.6

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1,2,4-ТРИТИОЛАНА В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2019 г. С. А. Леонтьева<sup>а, \*</sup>, Е. В. Подлеснова<sup>а</sup>, А. А. Ботин<sup>а</sup>, Е. И. Алаторцев<sup>а</sup>, А. А. Дмитриева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>АО “ВНИИ НП”

ул. Авиамоторная, 6, стр. 1, Москва, 111116 Россия

\*e-mail: leontevasa@vniinp.ru

Поступила в редакцию 04.09.2018 г.

После доработки 13.02.2019 г.

Принята к публикации 01.06.2019 г.

Разработана методика количественного определения 1,2,4-трितिолана в нефтях и нефтепродуктах методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием. Диапазон определяемых концентраций 2–100 мг/кг, относительные стандартные отклонения 0.02–0.05. Показана возможность применения разработанной методики для установления факта применения формальдегидсодержащих поглотителей сероводорода при подготовке нефти.

**Ключевые слова:** поглотители сероводорода, 1,2,4-трितिолан, газовая хроматография, пламенно-фотометрический детектор.

**DOI:** 10.1134/S0044450219120065

Нефть представляет собой дисперсную систему, состоящую из углеводородов различной структуры и гетероатомных соединений, в состав которых входят сера, азот, кислород, хлор, металлы и другие элементы. Часть этих соединений представлена природными компонентами, возникающими при образовании нефти, а часть вносится в нефть при ее добыче, транспортировке и подготовке к переработке для снижения коррозии оборудования, предотвращения отложения солей, смол, асфальтенов, нейтрализации сероводорода и легких меркаптанов и т.д. В настоящее время остро стоит проблема снижения концентрации сероводорода в нефти для обеспечения соответствия требованиям нормативных документов. Согласно ГОСТ 51858-2002, его содержание не должно превышать  $20 \text{ млн}^{-1}$  (мг/кг) для вида 1 и  $100 \text{ млн}^{-1}$  (мг/кг) для вида 2 [1], поскольку сероводород является веществом класса опасности 2, вызывает коррозию технологического оборудования и ухудшает качество нефтепродуктов [2, 3].

Для удаления сероводорода из нефти применяют различные методы, но наиболее распространенным, простым и экономичным, является нейтрализация химическими реагентами [4]. Широкое распространение в качестве таких реагентов в нашей стране получили поглотители на основе формальдегида, а также его композиции с аминами [5]. Однако на многих предприятиях, которые перерабатывают нефть, подготовленную

с применением подобных поглотителей, возникла проблема образования отложений в технологическом оборудовании отбензинивающих колонн установок первичной переработки нефти [6]. Это приводит к долгосрочному внеплановому простоям оборудования, возникновению аварийных ситуаций и, как следствие, к значительным экономическим потерям. Ранее [7] установлено, что причиной образования этих отложений является именно обработка нефти поглотителями сероводорода на основе формальдегида. В связи с этим возникла необходимость в разработке современного эффективного метода контроля применения этих реагентов.

Нами исследован механизм взаимодействия формальдегидсодержащих поглотителей с сероводородом [7]. Методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием в составе отложений обнаружен ряд серосодержащих циклических соединений (1,2,4-трितिолан, 1,2,4,5-тетратиан, 1,2,4,6-тетратиепан). Попадание этих соединений в прямые фракции установок первичной переработки нефти может оказать негативное влияние на их качество. 1,2,4-Трितिолан образуется в наибольшей степени [6] и имеет достаточно низкую температуру кипения для определения его методом газовой хроматографии [8]. В связи с этим это соединение выбрано для нефти и нефтепродуктов в качестве “вещества-маркера”, свидетельствующего о применении

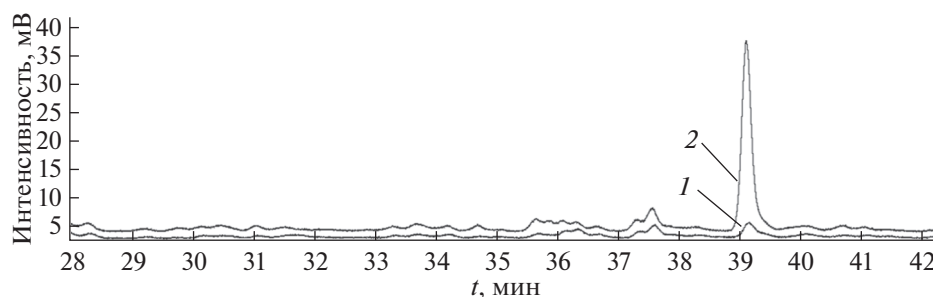


Рис. 1. Хроматограммы модельных нефтей на колонке (30 м × 0.53 мм × 5 мкм) CR-5, время удерживания 1,2,4-третиолана  $39.12 \pm 0.03$  ( $n = 6$ ,  $P = 0.95$ ): 1 – нефть, не содержащая 1,2,4-третиолан; 2 – нефть, содержащая 1,2,4-третиолан.

формальдегидсодержащих поглотителей сероводорода.

Цель настоящей работы – разработка методики газохроматографического определения 1,2,4-третиолана в нефти и близких по свойствам продуктах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приборы и оборудование.** Использовали газовый хроматограф Кристалл 5000.2 (Хроматэк) с пламенно-фотометрическим детектором.

Идентификацию 1,2,4-третиолана и определение логарифмического индекса удерживания проводили на хромато-масс-спектрометре Кристалл 5000.2 (Хроматэк) при энергии ионизации 70 эВ в режиме полного ионного тока. Условия определения: кварцевая капиллярная колонка Solgel-1MS 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм (SGE), температура термостата колонок 65°C, поток гелия через колонку 1 мл/мин, температура испарителя 250°C, температура источника ионов 220°C.

Прямогонные фракции выделяли из нефти на аппарате ректификации нефти АРН-2 при атмосферном давлении.

**Реактивы и материалы.** Для синтеза 1,2,4-третиолана использовали сульфид натрия девятиводный ч. д. а., метиленхлорид х. ч., серу ос. ч., сульфат натрия безводный ч. д. а. Остальные растворители и реактивы имели квалификацию х. ч. или ч. д. а.

Для приготовления растворов 1,2,4-третиолана в методе введено–найденно использовали нефть, не содержащую 1,2,4-третиолана. Плотность нефти 863.7 кг/м<sup>3</sup>, содержание общей серы 1.5 мас. %.

1,2,4-Третиолан получали по модифицированной методике [9]. В раствор 50 г девятиводного сульфида натрия в 165 мл воды добавляли 10 г серы и перемешивали до полного растворения серы. После фильтрования к раствору добавляли 165 мл метиленхлорида. Полученную смесь перемешивали в течение 8 ч. Органический слой про-

мывали водой и сушили безводным сульфатом натрия. После этого избыток метиленхлорида отгоняли при атмосферном давлении, а остаток (~13 мл) перегоняли под вакуумом при пониженном давлении 0.5 мм рт. ст. Масс-спектр,  $m/z$ : 45 (1000), 78 (664), 46 (611), 124 (523).

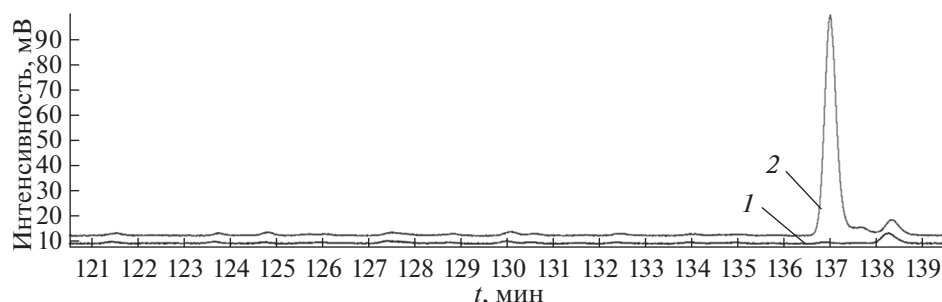
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Логарифмический индекс удерживания 1,2,4-третиолана на полидиметилсилоксановой неподвижной фазе рассчитывали по формуле [10]:

$$I = 100 \times \left[ \lg \left( 1 + \frac{t_{Rt} - t_{Rz}}{t_{Rz} - t_{Rz-1}} - \frac{t_{Rt} - t_{Rz}}{t_{Rz+1} - t_{Rz}} \right) / \lg \left( \frac{t_{Rz+1} - t_{Rz}}{t_{Rz} - t_{Rz-1}} \right) \right] + 100z,$$

где  $t_{Rt}$  – полное время удерживания 1,2,4-третиолана;  $t_{Rz-1}$ ,  $t_{Rz}$ ,  $t_{Rz+1}$  – полные времена удерживания  $n$ -алканов; ( $t_{Rz-1} < t_{Rz} < t_{Rz+1}$ ) с числом углеродных атомов  $z - 1$ ,  $z$ ,  $z + 1$  соответственно. Рассчитанный логарифмический индекс удерживания 1,2,4-третиолана составил  $1046.1 \pm 0.2$  ( $n = 6$ ,  $P = 0.95$ ).

Первоначально для определения 1,2,4-третиолана в нефти на газовом хроматографе с пламенно-фотометрическим детектором выбрали капиллярную колонку CR-5, 30 м × 0.53 мм × 5 мкм (SGE) и следующие условия определения: температура испарителя 230°C, программирование температуры термостата колонок от 40 до 125°C со скоростью 3 град/мин с изотермой при 80°C в течение 12 мин, постоянное давление газа-носителя 30 кПа. Сравнение хроматограмм нефти, не содержащей 1,2,4-третиолан, с хроматограммой нефти, в которую он был введен (рис. 1), показало, что выбранная колонка не позволяет достичь хорошего разделения 1,2,4-третиолана и других серосодержащих соединений нефти. Это может привести к неправильной идентификации и “ложному” обнаружению 1,2,4-третиолана в образцах.



**Рис. 2.** Хроматограммы модельных нефтей на колонке (60 м × 0.32 мм × 1 мкм) ВР-1, время удерживания 1,2,4-третиолана  $136.95 \pm 0.09$  мин ( $n = 6$ ,  $P = 0.95$ ): 1 – нефть, не содержащая 1,2,4-третиолан; 2 – нефть, содержащая 1,2,4-третиолан.

Для определения 1,2,4-третиолана подобрали капиллярную колонку ВР-1, 60 м × 0.32 мм × 1 мкм (SGE). Условия определения: температура испарителя 230°C, программирование температуры термостата колонок от 40 до 70°C со скоростью 0.3 град/мин, постоянный поток газа-носителя 3 мл/мин. На рис. 2 приведены хроматограммы тех же образцов нефти, что и в предыдущем случае. Видно, что данная колонка позволяет разделить 1,2,4-третиолан и другие серосодержащие соединения нефти. Время удерживания 1,2,4-третиолана в выбранных условиях составило  $136.95 \pm 0.09$  мин ( $n = 6$ ,  $P = 0.95$ ).

Зависимость площади пика от массы введенного соединения при использовании пламенно-фотометрического детектора нелинейна. Для линеаризации градуировочной зависимости использовали логарифмическое уравнение:

$$\lg m_t = j \lg S + k,$$

где  $m_t$  – масса введенного 1,2,4-третиолана, нг;  $S$  – площадь пика 1,2,4-третиолана на хроматограмме, мВ с;  $j$ ,  $k$  – коэффициенты, определяемые в ходе градуировки. Интервал определяемых концентраций 1,2,4-третиолана в нефти от 2 до 100 мг/кг.

Массовую концентрацию (мг/кг) 1,2,4-третиолана в анализируемой пробе рассчитывали по формуле:

$$\omega = \frac{m_i}{V_i \rho_i},$$

где  $m_i$  – масса 1,2,4-третиолана, определенная по градуировочной зависимости, нг;  $V_i$  – объем введенной пробы, мкл;  $\rho_i$  – плотность пробы при температуре проведения анализа, г/см<sup>3</sup>. Результаты определения 1,2,4-третиолана методом введено-найденно в нефти приведены в табл. 1. Для подтверждения отсутствия систематической погрешности разработанной методики рассчитывали тестовую величину  $\epsilon$  по формуле:

$$\epsilon = \frac{|x - a|}{s_x} \sqrt{n},$$

где  $x$  – среднее значение, мг/кг;  $a$  – истинное значение, мг/кг;  $s_x$  – стандартное отклонение, мг/кг;  $n$  – число измерений. Как видно, величина  $\epsilon$  во всех случаях меньше, чем коэффициент Стьюдента для данной доверительной вероятности и числа измерений (2.571). Таким образом, методика свободна от систематической погрешности.

Разработанную методику применили для исследования нефтей, поступающих на переработку на отечественные нефтеперерабатывающие заводы, а также полученных из них фракций, выкипающих до 120°C (нк–120°C), от 120 до 150°C (120–150°C), от 150 до 180°C (150–180°C). На рис. 3 приведены хроматограммы четырех образцов нефти. Нефти 3 и 4 были обработаны формальде-

**Таблица 1.** Результаты (мг/кг) определения 1,2,4-третиолана в нефти методом введено-найденно ( $n = 6$ ,  $P = 0.95$ )

Введено	Найдено	$s_r$	$\epsilon$
2.25	$1.3 \pm 0.1$	0.05	1.31
8.03	$7.9 \pm 0.3$	0.04	0.90
31.10	$31.5 \pm 1$	0.04	0.86
96.48	$96 \pm 2$	0.02	0.76

**Таблица 2.** Результаты определения 1,2,4-третиолана (мг/кг) в образцах нефтей и прямогонных фракций ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Образец	Исходная нефть	нк–120°C	120–150°C	150–180°C
1	н/о*	н/о	н/о	н/о
2	н/о	н/о	н/о	н/о
3	$11.5 \pm 0.4$	$1.8 \pm 0.2$	$10.7 \pm 0.5$	$15.6 \pm 0.7$
4	$15.6 \pm 0.7$	$2.5 \pm 0.1$	$14.2 \pm 0.6$	$22.5 \pm 0.9$

\* н/о – не обнаружен.

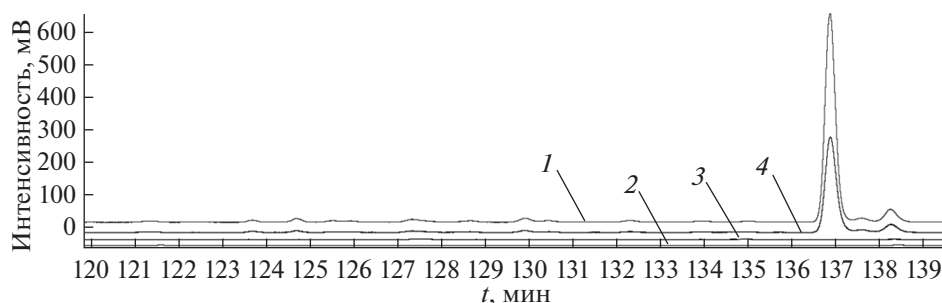


Рис. 3. Хроматограммы образцов нефти.

гидсодержащим поглотителем сероводорода и при их переработке обычно возникают осложнения, связанные с образованием отложений в оборудовании установки первичной переработки нефти. При подготовке нефтей 1 и 2 формальдегидсодержащих поглотителей сероводорода не применяли, и при их переработке подобных осложнений не возникает. Результаты исследования нефтей 1–4 и фракций, полученных из этих нефтей, приведены в табл. 2. Как видно из рис. 3 и табл. 2, в нефтях 3 и 4 обнаружен 1,2,4-трितिолан, а исследование нефтей 1 и 2 показало его отсутствие, что доказывает применимость методики для обнаружения продуктов взаимодействия поглотителей с сероводородом. Кроме того, 1,2,4-трितिолан обнаружен в бензиновых фракциях, получаемых из нефтей, обработанных формальдегидсодержащими поглотителями сероводорода. Его присутствие и, возможно, других продуктов взаимодействия поглотителей с сероводородом может привести к значительному ухудшению качества бензиновых фракций, в первую очередь за счет увеличения содержания серы.

Таким образом, разработанная методика количественного определения 1,2,4-трितिолана позволяет установить факт применения формальдегидсодержащих поглотителей сероводорода при подготовке нефти и прогнозировать возможные осложнения при ее переработке.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ Р 51858-2002 Нефть. Общие технические условия (с Изменениями N 1, 2). М.: Издательство стандартов, 2001. 23 с.
- Groysman A. Corrosion Problems and Solutions in Oil Refining and Petrochemical Industry. Cham: Springer, 2017. 356 p.
- Smith S.N., Brown B., Sun W. Corrosion at higher H<sub>2</sub>S concentrations and moderate temperatures / Paper 11081 presented at the NACE CORROSION 2011 conference. NACE International, Houston. March, 13. 18 p.
- Agbroko O.W., Piler K., Benson T.J. A comprehensive review of H<sub>2</sub>S scavenger technologies from oil and gas streams // ChemBioEng Rev. 2017. V. 4. № 6. P. 339.
- Варпанетян А.Р., Зуйков А.А., Монахов А.Н., Федоров И.И. О проблеме образования нетипичных сероорганических отложений в теплообменном оборудовании установок первичной переработки нефти // Научно-технический вестник ОАО "НК "Роснефть". 2016. № 4. С. 82.
- Алаторцев Е.И., Леонтьева С.А., Ботин А.А., Подлеснова Е.В. Развитие системы контроля качества нефти и нефтепродуктов // Мир нефтепродуктов. 2018. № 5. С. 10.
- Алаторцев Е.И., Ботин А.А., Варпанетян А.Р., Леонтьева С.А., Митягин В.А., Подлеснова Е.В. Исследование химических процессов применения поглотителей сероводорода в нефти // Химия и технология топлив и масел. 2017. № 5. С. 39.
- Liang D., Bian J., Deng L.-W., Huang D. Cyclic polysulphide 1,2,4-trithiolane from stinky bean (*Parkia speciosa* seeds) is a slow releasing hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) donor // J. Funct. Foods. 2017. V. 35. P. 197.
- Gil V., MacLeod A.J. Synthesis and assessment of three compounds suspected as egg aroma volatiles // J. Agric. Food Chem. 1981. V. 29. P. 484.
- Вигдергауз М.С., Семченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Ю.Н. Качественный газохроматографический анализ. М.: Наука, 1978. 244 с.