

*Е. И. ЩЕРБИНА, В. А. АСТАХОВ, Т. А. ЕФИМОВА,  
Л. И. МИХАЛЬСКАЯ, Е. В. ЛАБУРДОВА*

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В БЕНЗИНОВЫХ ДИСТИЛЛЯТАХ

Низкооктановые прямогонные бензины в настоящее время эффективно используются в качестве сырья для процесса пиролиза с целью получения газообразных олефиновых углеводородов, в частности этилена и пропилена.

Высококачественный полиэтилен можно получить только при условии тонкой очистки сырья пиролиза от сернистых соединений. Согласно требованиям завода-потребителя, содержание сернистых соединений в бензине не должно превышать  $1 \cdot 10^{-3}\%$ . Особенно нежелательно присутствие компонентов группы «активной серы», т. е. элементарной серы, сероводорода и меркаптанов.

Цель нашей работы — изучение состава и характера распределения сернистых соединений по фракциям прямогонного бензина.

Групповой состав сернистых соединений в стандартных фракциях бензина анализировался с помощью потенциометрического титрования.

В качестве рабочего прибора использовался потенциометр ЛПМ-60М, выпускаемый серийно Гомельским заводом измерительных приборов и ранее не применявшийся для анализа сернистых соединений.

При определении группы «активной серы» электродная ячейка состояла из сульфидсеребряного индикаторного и хлорсеребряного электродов сравнения. Для определения сульфидной серы использовались платиновый индикаторный и хлорсеребряный электроды сравнения.

Таким образом, вместо обычно применяемого каломельного насыщенного электрода сравнения [1] мы использовали хлорсеребряный электрод.

Предварительно методика анализа была отработана нами на индивидуальных сернистых соединениях. Относительная ошибка определения не превышала 1%; расхождение между двумя параллельными определениями находилось в пределах нормы.

Анализируемый образец бензина был доставлен с Полоцкого НПЗ в сентябре 1967 г. и подвергнут разгонке на аппарате ЛПРН-1 с отбором следующих фракций: нк—60; 60—95; 95—122; 122—160°C.

Содержание общей серы в бензине, найденное по ГОСТ 1771—48, составило 0,03 вес. %. Кроме того, определялось содержание суммарной серы в вышеуказанных узких фракциях бензина. Далее, в исследуемом образце бензина было качественно установлено присутствие элементарной и меркаптановой серы и отсутствие сероводорода. Ниже приводится схема анализа.

Данная методика допускает совместное определение меркаптановой и элементарной серы. Точность определения элементарной серы доста-

точно высока, а при определении меркаптанов были получены завышенные результаты. Поэтому необходимо осуществлять контрольное определение меркаптанов в образце бензина, очищенном от элементарной серы.

В качестве титранта использовался 0,01N раствор  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ . Содержание каждой группы сернистых соединений вычислялось как среднее из двух параллельных определений.

Таблица 1

## Содержание меркаптановой и элементарной серы при совместном определении

Пределы кипения, °C	Выход фракций, вес. %	Содержание серы, вес. %		
		элементарной	меркаптановой	
			при совместном определении	при контрольном определении
нк—60	15,13	0,00050	0,0112	0,00800
60—95	32,40	0,00060	0,0086	0,00715
95—122	24,82	0,00095	0,0078	0,00540
122—кк	27,65	0,00130	0,0055	0,00410
Итого . . .	100,00	0,000865		0,00599
Широкая фракция нк—160	100,00	0,0009		0,0060

Результаты совместного определения меркаптановой и элементарной серы приведены в табл. 1. По данным этой таблицы рассчитывалось суммарное содержание элементарной и меркаптановой серы в широкой бензиновой фракции и, кроме того, осуществлялось контрольное определение указанных сернистых соединений во фракции нк—160°C. Расхождение между определениями составило: для элементарной серы 0,00002, или 2,2%; для меркаптановой серы 0,00007, или 1,17%.

Дисульфидная сера находилась косвенным путем в виде меркаптанов, образовавшихся после восстановления дисульфидов. Перед восстановлением дисульфидов элементарная сера удаляется из образца встряхиванием его с 5% по объему металлической ртути.

В табл. 2 приведены результаты определения дисульфидной серы.

Как видно, ее содержание в широкой бензиновой фракции в сумме

Таблица 2

## Результаты определения дисульфидной серы

Пределы кипения, °C	Выход фракций, вес. %	Содержание меркаптановой серы, вес. %		Содержание дисульфидной серы, вес. % $S = S_2 - S_1$
		до восстановления $S_1$	после восстановления $S_2$	
нк—60	15,13	0,00800	0,0113	0,00330
60—95	32,40	0,00715	0,0110	0,00385
95—122	24,82	0,0054	0,0105	0,00510
122—кк	27,65	0,0041	0,0103	0,00620
Итого . . .	100,00	0,0059		0,0047
нк—160	100,00	0,0060		0,0048

составило 0,0047 вес. %. Расхождение между расчетным суммарным и контрольным определениями составило 2,08%. При определении сульфидной серы титрование осуществлялось раствором  $KO_3$  в 90%-ной уксусной кислоте. Титр раствора  $KO_3$  равен 0,001053 г/мл.

Таблица 3

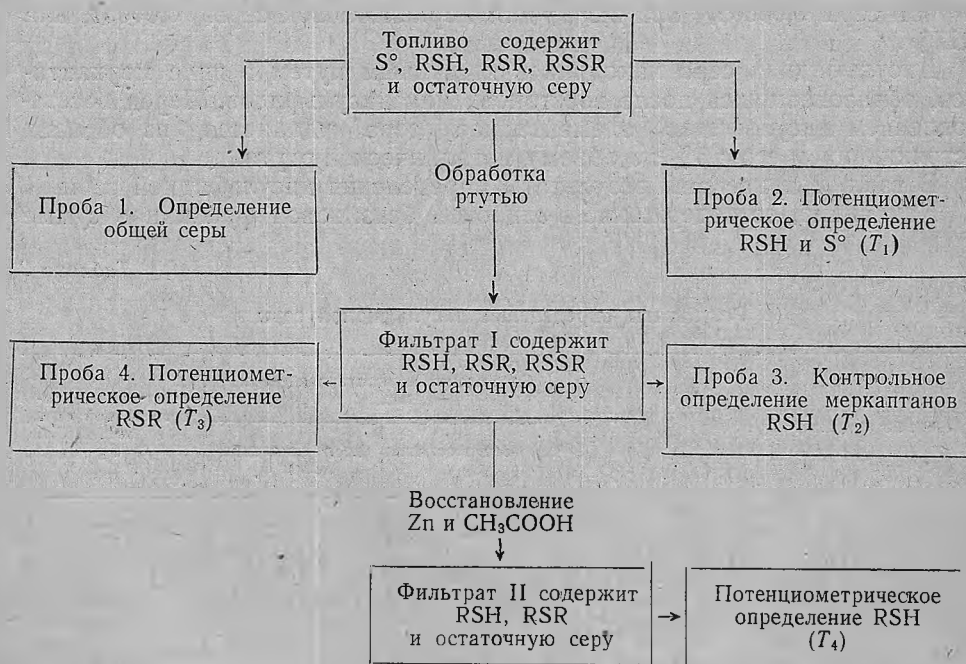
Результаты определения сульфидной серы

Пределы кипения, °С	Содержание сернистых при титровании раствором $KO_3$ , вес. % S	$S_{\text{мерк}}^*$	Содержание сульфидной серы, вес. % $S_{\text{сульф}} = S - \frac{S_{\text{мерк}}}{2}$
		2	
нк—60	0,0133	0,0040	0,0093
60—95	0,0157	0,0036	0,0121
95—122	0,0168	0,0027	0,0141
122—кк	0,0170	0,0020	0,0150
Итого	0,0159	0,0030	0,0129
нк—160		0,0060	0,0128

\* Поскольку в анализируемом образце присутствуют меркаптаны, при определении содержания сульфидной серы необходимо из общего количества сернистых, определенного титрованием (S), вычитать уменьшенное в два раза содержание меркаптановой серы [2].

Данные табл. 3 показывают, что рассчитанное содержание сульфидной серы равно 0,0129%; при контрольной проверке фракции нк—160°C содержание сульфидов составило 0,0128%. Расхождение между этими определениями — 0,0001 или 0,78%.

Схема определения группового состава сернистых соединений в бензиновом дистилляте



( $T_1, T_2, T_3, T_4$  соответствуют номерам потенциометрических титрований.)

Таблица 4

## Групповой состав и распределение сернистых соединений по фракциям прямогонного бензина.

Пределы кипения, °С	Содержание серы, вес. %											
	элементарной		меркаптановой		дисульфидной		сульфидной		остаточной		общей	
	на узкую фракцию	на бензин	на узкую фракцию	на бензин	на узкую фракцию	на бензин	на узкую фракцию	на бензин	на узкую фракцию	на бензин	на узкую фракцию	на бензин
Бензин		0,0009		0,006		0,0047		0,0129		0,0056		0,030
нк—160												
нк—60	0,0005	0,000075	0,008	0,00121	0,0033	0,00050	0,0093	0,00141	0,0000	0,0000	0,0211	0,00319
60—95	0,0006	0,00019	0,00715	0,00232	0,00385	0,00125	0,0121	0,00392	0,0003	0,0001	0,0240	0,00778
95—122	0,00095	0,00024	0,0054	0,00134	0,0051	0,00126	0,0141	0,0035	0,0013	0,00032	0,0268	0,00665
122—154	0,0013	0,00036	0,0041	0,00113	0,0062	0,00171	0,0150	0,00415	0,0186	0,00514	0,0452	0,01250
Итого		3,0		20,0		15,5		43,0		18,5		100,0

Примечание. Содержание остаточной серы в каждой фракции и бензине определялось по разности между общей серой и суммарным содержанием всех остальных групп сернистых соединений.

Результаты определения группового состава сернистых соединений в прямогонном бензине приведены в табл. 3 и на рис. 1.

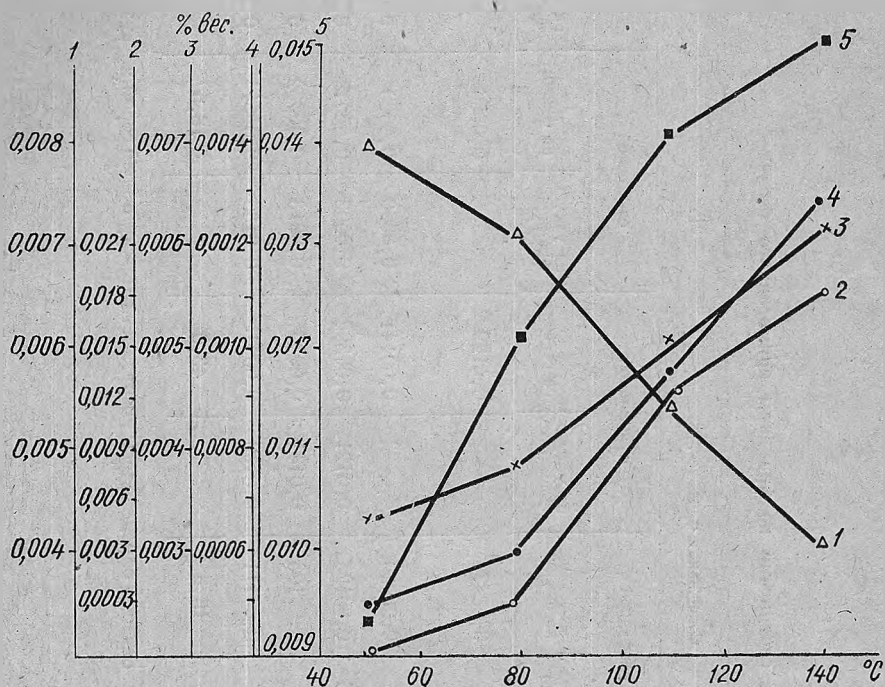


Рис. 1. Результаты определения группового состава сернистых соединений в бензиновом дистилляте:

1 — сера меркаптановая; 2 — сера остаточная; 3 — сера дисульфидная; 4 — сера элементарная; 5 — сера сульфидная.

Анализ табличных и графических данных показывает, что с увеличением температуры кипения фракций возрастает содержание элементарной, сульфидной, дисульфидной и остаточной серы и резко снижается содержание меркаптановой серы.

### Выводы

1. Предложены схема и метод определения группового состава сернистых соединений в прямогонных бензинах, обеспечивающие высокую точность и быстроту исполнения.

2. Исследование группового состава сернистых соединений показало, что в анализируемом образце прямогонного бензина преобладает сульфидная сера (43 вес. %). Содержание меркаптановой, дисульфидной и остаточной серы примерно одинаково, содержание элементарной серы незначительно (3 вес. %).

### Литература

[1] И. А. Рубинштейн, З. А. Клейменова, Е. П. Соболев. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. М., 1960, 74. [2] Г. Д. Гальперин. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефти и нефтепродуктах, т. 4. М., 1961, 85.