

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 66.067.8.09

DOI: 10.5281/zenodo.3577736

ИЗМЕРЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА В СЫРОЙ НЕФТИ И В ПОПУТНОМ НЕФТЯНОМ ГАЗЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ, ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЯ ДИНА И СЕРОСЕЛЕКТИВНОГО ОБНАРУЖЕНИЯ

MEASUREMENT OF H₂S IN CRUDE OIL AND CRUDE OIL HEADSPACE USING MULTIDIMENSIONAL GAS CHROMATOGRAPHY, DEANS SWITCHING AND SULFUR-SELECTIVE DETECTION

ГАРЕЕВА АЙГУЛЬ МУНИРОВНА

магистрант,

Уфимский государственный нефтяной технический университет

GAREEVA AIGUL MUNIROVNA

undergraduate,

Ufa state petroleum technological University

В статье рассмотрен метод количественного определения сероводорода в образцах тяжёлых нефтей с использованием многомерной газовой хроматографии, переключателя Дина и сероселективного обнаружения. Метод подходит также для количественного определения сероводорода в газовой фазе с достаточной точностью. Насколько известно, этот метод является единственной доступной техникой, которая способна точно измерять содержание растворённого H₂S в тяжелой нефти.

The article discusses a method for the quantitative determination of hydrogen sulfide in heavy crude oil samples using multidimensional gas chromatography, a Dean's switch, and sulfur-selective detection. The method is also suitable for the quantitative determination of hydrogen sulfide in the gas phase with sufficient accuracy. To the best of our knowledge, this method is the only technique available that can accurately measure dissolved H₂S in heavy crude oil.

Ключевые слова: сырая нефть, сероводород, газовая хроматография, переключатель Дина, сероселективное обнаружение, хемилюминесцентный детектор.

Key words: *crude oil, hydrogen sulfide, gas chromatography, Dean's switch, sulfur selective detection, chemiluminescence detector.*

Точный анализ сырой нефти имеет важное значение для нефтегазовой промышленности, так как нормы и правила в области охраны труда и техники безопасности зависят от качества нефти. Чтобы защитить трубопроводы сырой нефти, необходимо определить её свойства, чтобы разработать правила безопасности, которые будут применяться в случае выброса или разлива. В частности, количественная оценка сероводорода важна из-за его высокой токсичности в газовой фазе; воздействие от 100 ppm может быть смертельным. Сероводород, растворённый в образцах сырой нефти, как правило, считается разъедающим и может дезактивировать катализаторы, используемые в процессе переработки нефти. Удаление H_2S из потоков сырой нефти эффективно, но без метода измерения растворенного H_2S трудно оценить успех процедур очистки. По этим причинам требуется количественное определение растворенного H_2S в образцах тяжелой сырой нефти, таких как сырая нефть из канадских нефтеносных песков.

Существует ряд стандартных методов количественного определения H_2S в более легких образцах нефти или топлива, но ни один из них не был утвержден для использования с более тяжелым видом нефти, обычно добываемым из канадских нефтеносных песков. H_2S и меркаптаны определяют с использованием метода титрования по методу Universal Oil Products (UOP) 1638, но этот метод страдает от связанных с человеческим фактором искажений, возникающих в результате ручного считывания кривых титрования. В методе 570 Института нефти (IP) используется специальный анализатор H_2S , который нагревает образцы топлива и отличается простотой и портативностью, но ему не хватает точности с более тяжелыми образцами. Метод D5623 Американского общества по испытаниям и материалам (ASTM) использует газовую хроматографию (ГХ) с криоген-

ным охлаждением и селективным определением серы для измерения содержания H_2S в легких нефтяных жидкостях. Этот стандарт может быть улучшен, чтобы использовать разделение в окружающей среде, а также применяться к более тяжелой сырой нефти, поэтому он использовался в качестве основы для метода, обсуждаемого здесь.

Газовая хроматография является широко используемой методикой анализа проб нефти. Образцы испаряются на горячем входе, и в газовой фазе происходит разделение. Разделение в газовой фазе делает ГХ идеальной для анализа H_2S , так как он легко высвобождается из жидкой пробы при нагреве на входе. Методы ГХ могут быть созданы и адаптированы для разных образцов, в зависимости от используемых температурных программ, используемых колонок и использования многомерной хроматографии. Существует целый ряд последних разработок для измерения H_2S с использованием ГХ [1].

Луонг и соавторы продемонстрировали измерение содержания сероводорода и других легких соединений серы в легких и средних дистиллятах с использованием многомерной ГХ и переключателя Дина, но этот метод еще не был применен к более тяжелым сырым нефтям. Ди Санзо с соавторами также количественно определял содержание H_2S в бензине с использованием ГХ, однако этот метод также не использовался для тяжелых образцов и требует охлаждения в окружающей среде. Метод, представленный здесь, демонстрирует значительную экономию времени по сравнению с этими предыдущими методами, при этом время полного анализа составляет 5 минут по сравнению с 10 минутами (Луонг) и 40 минутами (Ди Санзо).

Многомерная газовая хроматография позволяет пользователю использовать селективность двух колонок вместо одной. В обычной ГХ разделение происходит в одной колонке. В случае многомерной ГХ

образец разделяется на две разные колонки, что улучшает разделение и селективность. Переключатель Дина - это одно устройство, применяемое для использования конфигурации двухмерных столбцов. Коммутатор использует внешний клапан для направления потока газа от впускного отверстия на коммутаторе к одному из двух выпускных портов. Стоки из первой колонны могут быть направлены в любом направлении; в этом случае легкие газы серы переносят основную фракцию от первого сепаратора до колонны с пористым слоем с открытой трубкой (PLOT) для вторичного разделения, которая, как было показано, отлично подходит для отделения H_2S от других серосодержащих газов. Для обнаружения используется хемилюминесцентный детектор серы, обеспечивающий селективность соединений серы и устраняющий возможные помехи от любых других легких газов, которые могли быть перенесены в колонку PLOT во время выделения основной фракции. Углеводороды из образца сырой нефти удерживаются в первой колонке и удаляются во время процедуры обратной промывки; это защищает колонку PLOT от любого загрязнения. Этот подход также был успешно реализован для анализа ингибиторов окисления в трансформаторных маслах [1].

Двумерная ГХ используется для анализа и количественного определения растворенного H_2S в образцах тяжелой сырой нефти. Показано, что метод применим в широком диапазоне концентраций H_2S , а также может использоваться для измерения H_2S в образцах газа. Насколько известно, этот метод является единственной доступной техникой, которая способна точно измерять содержание растворенного H_2S в тяжелой нефти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heshka, N.E., Hager, D.B. Measurement of H_2S in Crude Oil and Crude Oil Headspace Using Multidimensional Gas Chromatography, Deans Switching and Sulfur-selective Detection. J. Vis. Exp. (106), e53416, doi:10.3791/53416 (2015)

REFERENCES (TRANSLITERATED)

1. Heshka, N.E., Hager, D.B. Measurement of H_2S in Crude Oil and Crude Oil Headspace Using Multidimensional Gas Chromatography, Deans Switching and Sulfur-selective Detection. J. Vis. Exp. (106), e53416, doi:10.3791/53416 (2015)

© Гарева А.М.