

УДК [005.745:665.6](06.034).

XIII научно-практическая конференция "Новые процессы, технологии и материалы в нефтяной отрасли XXI века" РГУ Нефти и газа им. Губкина, 20-21 ноября 2012

НОРМИРОВАНИЕ И СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В БЕНЗИНАХ И ГАЗАХ

Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина А.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

Согласно Постановлению Правительства РФ №1076 от 30.12.2008 года допускается выпуск в оборот автомобильного бензина следующего качества:

- класса 3 с содержанием серы 150ppm - до 31 декабря 2011 г.;
- класса 4 с содержанием серы 50ppm - до 31 декабря 2014 г.;
- класса 5 с содержанием серы 10ppm - срок не ограничен.

С ужесточением требований к содержанию серы в бензине возрастают требования и к содержанию серы в высокооктановых добавках к бензину: алкилату и метил-трет-бутиловому эфиру (МТБЭ). Так, по ТУ ВУ 400091131.001-2008 массовая доля серы в алкилате должна составлять не более 10ppm.

Сырьем для получения МТБЭ и алкилата служит бутан-бутиленовая фракция (ББФ), получаемая на установках каталитического крекинга вакуумного газойля. Содержание меркаптановой серы в ББФ, полученной крекингом гидроочищенного вакуумного газойля, составляет 0.01÷0.02 % масс., а при крекинге неочищенного газойля - 0.03÷0.07 % масс.

По действующим в настоящее время ТУ 0272-027-00151638-99 в ББФ определяется только содержание «суммы сероводорода и меркаптановой серы», которое должно составлять в ББФ марки А - не более 0,015 %масс., а в ББФ марок Б и В – не более 0.02% масс. Этот показатель и столь высокие нормы по сере, введенные еще в 80-е годы, когда сероочистка сжиженных газов на большинстве НПЗ проводилась малоэффективным не регенерируемым щелочным раствором, давно устарели и требуют сегодня коренного пересмотра.

В настоящее время осуществляется глубокая демеркаптанация сжиженных газов регенерируемым в присутствии катализатора щелочным раствором по реакциям:



При окислительной регенерации насыщенного меркаптидами щелочного раствора в присутствии фталоцианиновых катализаторов (гомогенных – в процессах Мерокс и ДМД-2 или гетерогенного – в процессе Демер-ЛУВС) образуются органические дисульфиды, плохо растворимые в щелочи и хорошо растворимые в углеводородах. Поэтому щелочной раствор после регенерации тщательно промывают бензином для удаления из него образовавшихся дисульфидов. Не отмытые при этом дисульфиды переходят в экстракторе из щелочного рас-

твор в очищаемый сжиженный газ, загрязняя его дисульфидами и повышая в нем содержание общей серы, строго регламентируемое сегодня в топливе для автотранспорта.

Однако, действующие в настоящее время НТД на сжиженные газы не позволяют осуществлять объективный контроль за их качеством по содержанию серы. Так, предусмотренный в ТУ 0272-027-00151638-99 на ББФ потенциометрический анализ сероводорода и меркаптановой серы по ГОСТ 22985-90 не позволяет обнаружить присутствие дисульфидов в ББФ и контролировать эффективность работы узла отмычки щелочи от дисульфидов. Дисульфиды, попадающие в ББФ при демеркаптанзации, концентрируются далее в МТБЭ, снижая его качество за счет резкого повышения в нем содержания общей серы. Но и здесь дисульфиды не легализуются, т.к. по действующим в России ТУ 38.103704-90 и ТУ 2435-412-05742686-98 содержание серы в МТБЭ не контролируется и не нормируется. Добавка же загрязненного дисульфидами МТБЭ в автобензин может привести к снижению его качества и несоответствию требованиям по Евро 4 или Евро-5 по содержанию серы.

Аналогичные проблемы существуют и в аналитическом контроле качества демеркаптанализированных сжиженных газов, применяемых в качестве топлива для коммунально-бытового потребления или моторного топлива для автотранспорта. В соответствии с ГОСТ Р 52087-2003 в этих газах также нормируется только содержание суммы сероводорода и меркаптановой серы, определяемой потенциометрически по ГОСТ 22985-90, либо хроматографически по ГОСТ Р 50802-95. Эти ГОСТы не позволяют обнаружить в газах другие виды сернистых соединений - сульфиды и дисульфиды, что создает осложнения у потребителя, связанные с появлением в газах жидкого остатка в виде высококипящих дисульфидов.

В отличие от принятой в России методике оценки общей серы в сжиженных газах по сумме сероводорода и меркаптановой серы по ГОСТ 22985-90, не отражающей реальную картину по сере, т.к. при этом остаются незамеченными дисульфиды, попадающие в очищаемые газы с регенерированной щелочью, за рубежом по международному стандарту EN 589-2008 в сжиженных углеводородных газах, используемых в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания, определяют всю серу сжиганием пробы и последующим анализом продуктов горения методом ультрафиолетовой флуоресценции по ASTM D6667 или окислительной микрокулонометрии по ASTM Д 3246-05. Стандарт ASTM D 6667 является официальным стандартным методом арбитражного определения серы в сжиженных углеводородных газах. Этот метод не подвержен матричным влияниям и позволяет определять серу в самых разнообразных продуктах, поскольку проба полностью сжигается с образованием газообразных продуктов.

Таким образом, сегодня в России существует острая потребность в срочном пересмотре НТД на сжиженные углеводородные газы, как по перечню контролируемых показателей, так и по величине допустимых норм на содержание в них сернистых соединений.

Так, в **ТУ на ББФ** предлагается снизить норму на содержание сероводорода и меркаптановой серы до уровня ≤ 5 ppm и ввести **новый показатель «Содержание общей серы»**, определяемый по ASTM D 6667 или по ASTM Д 3246-05, с нормой по сере - не более 10ppm. Исходя из весовой доли в ББФ изобутилена (14÷15%), участвующего в синтезе МТБЭ, концентрация дисульфидной серы в МТБЭ возрастет в 5÷6 раз, по сравнению с ее исходным содержанием в ББФ, т.е. \approx до 50ppm. Содержание серы в МТБЭ следует ограничить нормой ≤ 50 ppm. Поскольку добавка МТБЭ в бензин не превышает 15% мас., то МТБЭ с содержанием общей серы до 50ppm пригоден для приготовления бензина класса 4 и 5.

В ГОСТ Р 52087-2003 на «Газы углеводородные сжиженные топливные» также необходимо внести изменения - снизить норму на содержание сероводорода и меркаптановой серы и ввести контроль содержания в газах общей серы по вышеуказанным стандартам.

Следует заметить, что в связи с предстоящим ужесточением норм на содержание общей серы в очищенных от меркаптанов сжиженных газах, окислительную регенерацию меркаптидсодержащего щелочного раствора целесообразнее вести на гетерогенном катализаторе, стационарно закрепленном в регенераторе. Гомогенный катализатор растворен (или диспергирован) в щелочном растворе и циркулирует вместе с ним в системе очистки от экстрактора к регенератору и обратно к экстрактору. Присутствие гомогенного катализатора в циркулирующем щелочном растворе приводит к окислению меркаптидов с образованием дисульфидов как в регенераторе, так и вне его – в трубопроводах и в самом экстракторе – из-за присутствия растворенного кислорода в регенерированном растворе щелочи. Дисульфиды, образующиеся вне регенератора, вместе с не отмытыми от щелочи дисульфидами попадают в очищаемый продукт, существенно повышая в нем содержание общей серы /1/.

Технология же приготовления гетерогенного катализатора КСМ, используемого в процессе Демер – ЛУВС /2/, исключает попадание каталитически активных компонентов в щелочь /2, 3/. В работе /4/ показано, что в отсутствие катализатора в щелочном растворе окисление меркаптидов практически не идет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фомин В.А., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М., Луговской А.И.*// Нефтепереработка и нефтехимия. 1987. №12. с. 14-15.
2. *Ахмадуллина А.Г., Кижсаев Б.В., Нурғалиева Г.М., Шабаева А.С., Туғуши С.О. Харитонов Н.В.*// Нефтепереработка и нефтехимия. 1994. №2. с.39-41.
3. *Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М., Смирнов В.А., Титова Л.Ф., Егоров С.А.*// Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 3. с.15-17.
4. *Ахмадуллина А.Г., Кижсаев Б.В., Хрущева И.К., Абрамова Н.М., Нурғалиева Г.М., Бекбулатова А.Т., Шабаева А.С.*// Нефтепереработка и нефтехимия. 1993. №2. с.19-23.