

## НОРМИРОВАНИЕ И СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В БЕНЗИНАХ И ГАЗАХ

А.Г. Ахмадуллина, Р.М. Ахмадуллин, С.И. Агаджанян

*Казанский государственный технологический университет*

*Email: ahmadullinr@gmail.com*

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

- класса 2 с содержанием серы 500ppm - до 31 декабря 2010 г.;
- 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.

По действующим в России ТУ 38.103704-90 и ТУ 2435-412-05742686-98 содержание серы в МТБЭ вообще не нормируется и не контролируется.

Сырьем для получения МТБЭ и алкилата служит бутан-бутиленовая фракция (ББФ), получаемая в основном на установках каталитического крекинга вакуумного газойля. Содержание меркаптановой серы в ББФ, полученной крекингом гидроочищенного вакуумного газойля, составляет 0.010÷0.020 % масс., а крекингом неочищенного газойля - 0.030÷0.070 % масс.

По действующим в настоящее время ТУ 0272-027-00151638-99 на ББФ, в ней 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 высокие нормы по нему были введены в 90-е годы взамен показателя «содержание общей серы» на том основании, что общая сера в пропановых и бутановых фракциях более чем на 95% представлена сероводородом и меркаптанами, а сероочистка сжиженных газов на большинстве НПЗ проводилась тогда малоэффективным не регенерируемым щелочным раствором.

В настоящее время ситуация в корне изменилась. Практически повсеместно осуществляется глубокая демеркаптанация сжиженных газов регенерируемым щелочным раствором, протекающая в 2 стадии по реакциям:

1) Экстракция меркаптанов щелочью  $\text{RSH} + \text{NaOH} = \text{RSNa} + \text{H}_2\text{O}$

2) Регенерация щелочи  $2 \text{RSNa} + 0.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{RSSR} + 2 \text{NaOH}$

При окислительной регенерации насыщенного меркаптидами щелочного раствора кислородом воздуха в присутствии фталоцианинового катализатора (гомогенного – Мерокс и ДМД-2 или гетерогенного - Демер-ЛУВС) образуются органические дисульфиды, плохо растворимые в щелочи и хорошо растворимые в углеводородах. Потом щелочь после регенерации промывают бензином для удаления из нее дисульфидов. Не отмытые при этом дисульфиды переходят в экстракторе из регенерированной щелочи в очищаемый сжиженный газ, загрязняя его дисульфидами и повышая содержание в нем общей серы.

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 потенциметрический анализ сероводорода и меркаптановой серы по ГОСТ 22985-90 не позволяет обнаружить присутствие в ББФ дисульфидов и следить за работой узла их отмывки из щелочи. Попадающие в ББФ дисульфиды концентрируются в МТБЭ, резко повышая в нем содержание общей серы и снижая качество МТБЭ.

Аналогичные проблемы существуют и в аналитическом контроле качества демеркаптанализированных сжиженных газов, применяемых в качестве топлива для коммунально-бытового потребления и моторного топлива для автомобильного транспорта. В соответствии с ГОСТ Р 52087-2003 в этих газах также нормируется только содержание суммы сероводорода и меркаптановой серы, определяемых потенциметрически по ГОСТ 22985-90, либо хроматографически по ГОСТ Р 50802-95, не позволяющих определять другие виды сернистых соединений (сульфидов и дисульфидов) в газах. Это создает осложнения при последующем применении сжиженных газов в нефтехимии, на автотранспорте и в быту, связанные с появлением в них жидкого остатка в виде высококипящих дисульфидов или с выделением оксидов серы при сгорании газа.

В связи с изложенным возникла острая необходимость в срочном пересмотре НТД на сжиженные газы, как по перечню контролируемых показателей, так и по величине допустимых норм содержания в них сернистых соединений.

В ТУ на ББФ вместо существующих норм по сероводороду и меркаптановой серы необходимо ввести показатель «Содержание общей серы» с нормой - 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 ( $\approx$  до 50ppm) по сравнению с ее исходным содержанием в ББФ. Отработанная ББФ, направляемая на производство алкилата после отделения от МТБЭ и водной промывки от метанола, уже не содержит дисульфидов.

Поскольку добавка МТБЭ в бензин не превышает 15% масс., то предложенная норма по содержанию общей серы в ББФ – не более 10ppm позволит получать МТБЭ, пригодный для приготовления бензина класса 4 с содержанием серы до 50ppm, разрешенный к выпуску вплоть до 31.12 2014г.

В ГОСТ Р 52087-2003 на «Газы углеводородные сжиженные топливные» также необходимо внести изменения - снизить допустимое содержание сероводорода и меркаптановой серы и ввести норму на содержание в них общей серы.

Контроль за содержанием общей серы в очищенных от меркаптанов газах можно вести методом ультрафиолетовой флуоресценции по ASTM D6667 - 10 «Стандартный метод определения общего содержания серы в летучих газообразных углеводородах и сжиженных нефтяных газах». Для факультативного контроля содержания общей серы в МТБЭ может быть использован ГОСТ Р ЕН ИСО 20846-2006 «Нефтепродукты. Определение содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции», либо титрометрический метод анализа серы по ГОСТ25742.3-83, используемый для анализа серы в метаноле.

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 (ББФ), существенно повышая в нем содержание общей серы /1/.

Технология 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. Кижяев Б.В. Нургалиева Г.М. Шабаева А.С., Тугуши 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., Кижяев Б.В., Хрущева И.К., Абрамова Н.М., Нургалиева Г.М., Бекбулатова А.Т., Шабаева А.С.*// Нефтепереработка и нефтехимия. 1993. №2. с.19-23.