

гических средах Ярактинского месторождения // В сборнике трудов 5 международной научно-практической конференции: Теория и практика современных электрохимических производств. – С-Петербург: Printsburg.ru, 2018. – С. 129–130.

21. Мельников В.Г. Факторы химического строения, определяющие ингибиторный эффект солей азотистых оснований производных перфторполиэфиров // Защита металлов. – 2000. – №1. – С. 35-43.

22. Исследование зависимости ингибирующей и адсорбционной способности олеамидов и солей аминов и олеиновой кислоты от расчетных физико-химических параметров // Коррозия: материалы, защита. – 2017. – №10. – С. 23-28.

23. Габитов А.И., Рольник Л.З. Расчет некоторых квантово-химических параметров молекул ингибиторов коррозии на основе ацеталей и их гетероаналогов // В сборнике: Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук. – 2014. – С. 40-41.

24. Белоглазов Г.С. Квантово-химический расчет гербицидов и биоцидов, обладающих ингибирующим коррозию действием // Практика противокоррозионной защиты. – 2010. – №4 (58). – С. 5-14.

25. Кухарев Б.Ф., Ковалюк Е.Н., Асламова В.С., Кулакова И.М. Об использовании полуэмпирических методов для расчета параметров органических ингибиторов // В сборнике: Математические методы в технике и технологиях. – Саратов. – 2010. – С. 216-218.

26. Дорошенко Т.Ф., Скрыпник Ю.Г., Ляшук С.Н. О природе различия ингибирующего эффекта метилпиридинов и их N-метилированных аналогов при кислотной коррозии стали // Защита металлов. – 1999. – Т.35. – № 3. – С. 324-328.

27. Блатов В.А. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии: учебное пособие / В.А. Блатов, А.П. Шевченко, Е.В. Пересыпкина. Изд. 2-е. Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. 32 с.

28. Кларк Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. М.: Мир, 1990. – 383 с.

УДК 66.021

Кузнецова Татьяна Анатольевна,

к.х.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»,

ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», e-mail:

kuztatang@yandex.ru

Раскулова Татьяна Валентиновна,

д.х.н., доцент, заведующая кафедрой «Химическая технология топлива»,

ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», e-mail: raskulova@list.ru

ОЧИСТКА БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Kuznetsova T.A., Raskulova T.V.

PURIFICATION OF CATALYTIC CRACKING GASOLINE FROM SULFUR COMPOUNDS

Аннотация. Предложены варианты очистки бензина каталитического крекинга от серосодержащих соединений с использованием азотсодержащих оснований и водных растворов щелочей.

Ключевые слова: меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофен, бензин каталитического крекинга, гидроксид калия, моноэтаноламин, метилдиэтаноламин.

Abstract. Variants of purification of catalytic cracking gasoline from sulfur-containing compounds using nitrogen-containing bases and aqueous solutions of alkalis are proposed.

Keywords: mercaptans, sulfides, disulfides, thiophenes, catalytic cracking gasoline, potassium hydroxide, monoethanolamine, methyldiethanolamine.

Значительный объем сернистых и высокосернистых нефтей в российских запасах углеводородного сырья и постоянный рост потребления продуктов их переработки, в

которых содержание серы строго регламентировано, делает актуальной задачу поиска новых экономически эффективных техноло-

гий снижения общей серы в продуктах первичной и вторичной переработки нефти.

Бензины, полученные из нефтяного сырья, на 98-99 % состоят из углеводородов. Остальное приходится на долю соединений, в состав которых, кроме углерода и водорода, входят другие элементы, главным образом сера, азот и кислород. Несмотря на сравнительно малое содержание этих соединений, они оказывают весьма заметное влияние на эксплуатационные свойства бензинов.

В связи с введением в действие на территории Российской Федерации Европейских экологических стандартов (норм ЕВРО) различных поколений, к составу бензинов предъявляются все более жесткие требования (табл. 1).

Таблица 1
Требования к бензинам
по содержанию серы [1]

Нормы	Массовая доля серы, ppm, не более
Евро 2	500
Евро 3	150
Евро 4	50
Евро 5	10

С 01.01.2016 г. на территории РФ введен в действие стандарт ЕВРО 5, поэтому содержание серы в составе автомобильных бензинов не должно превышать 10 ppm [1].

Энергетической стратегией, принятой в Российской Федерации, предусматривается увеличение глубины переработки нефти на отечественных НПЗ к 2020 г. до 84 %. Одним из наиболее эффективных процессов, позволяющих увеличить глубину переработки нефти, является каталитический крекинг, обеспечивающий выход бензина (БКК) свыше 50 % от массы исходного сырья. На современных НПЗ в общей массе товарных бензинов доля БКК превышает 35 %. В то же время БКК может содержать до 4000 ppm серы, что не позволяет вырабатывать топливо, соответствующее нормам ЕВРО.

Таким образом, поиск методов снижения содержания серы в бензине каталитического крекинга, как в одном из базовых компонентов товарных бензинов, в настоящее время является весьма актуальной технической задачей.

Основным промышленным методом удаления сернистых соединений из углеводородных газов является защелачивание, по-

скольку в их составе содержатся, в основном, меркаптаны.

Серосодержащие соединения бензинов представлены более широким рядом соединений: меркаптанами, гетероциклическими соединениями (тиофеном, тиофаном и их производными), сульфидами, а также продуктами их окисления (дисульфидами, сероводородом и элементной серой) [2]. Эти соединения в силу различного химического строения, обладают разными химическими свойствами. Химические свойства меркаптанов обусловлены, главным образом, ионизацией связи S–H и нуклеофильными свойствами атома серы. Меркаптаны обладают достаточно выраженными кислотными свойствами [3], поэтому очень легко взаимодействуют с гидроксидами металлов с образованием стабильных солей (тиолятов или меркаптитов). Именно на этом свойстве меркаптанов основаны промышленные процессы защелачивания.

Из всех серосодержащих соединений бензинов наиболее устойчивыми являются гетероциклические производные (тиофен, тиофан и т.д.). Они практически не реагируют с основаниями и не склонны к образованию комплексных соединений с ионами металлов, кислотами Льюиса и другими реагентами [4].

Таким образом, очистка бензиновых фракций от сернистых соединений представляет собой более сложную задачу, чем удаление данных соединений из углеводородных газов.

Целью данной работы было изучение процесса обессеривания фракций бензина каталитического крекинга под действием различных химических реагентов.

В качестве исходного сырья использовались легкая и тяжелая фракции установки каталитического крекинга, отобранной перед защелачиванием. Эксперименты по очистке исходного сырья проводились путём обработки водными растворами гидроксида калия, моноэтаноламина, метилдиэтаноламина. Методики экспериментов и определения сернистых соединений в бензиновых фракциях приведены в работе [5]. Результаты экспериментов представлены в таблицах 2, 3, 4.

При использовании в качестве обессеривающего реагента водных растворов КОН с концентрацией от 10 до 50 % масс. варьировалось время обработки.

Как показывает анализ экспериментальных данных (табл. 2), обработка легкого бензина каталитического крекинга водным раствором гидроксида калия различной концентрации пока не позволяет добиться содержания серы в соответствии с требованиями Технического регламента (не более 10 ppm). Минимальное значение, которого удалось добиться в ходе исследования – 21 ppm. При этом легче всего, как и ожидалось, под действием щелочей извлекаются меркаптаны, их конечное содержание снижается вплоть до 1 ppm. Остаточная сера представлена в бензинах, в основном, сульфидами и дисульфидами. Они практически не вступают во взаимодействие со щелочами, поэтому остаются в составе образцов. Общее содержание серы в бензиновых фракциях варьировалось от 161 до 180 ppm. В ходе защелачивания степень удаления общей серы составила от 22 до 87 % масс.

Таблица 2
Содержание серы в бензине после очистки растворами КОН

Время контакта, мин	Меркаптановая сера, ppm	Общая сера, ppm
Концентрация раствора КОН 10 % масс.		
до очистки	99	180
0,5	2	102
1	2	106
5	2	107
15	2	115
Концентрация раствора КОН 30 % масс.		
до очистки	99	180
0,5	2	100
1	2	140
5	2	120
15	2	110
Концентрация раствора КОН 50 % масс.		
до очистки	50	161
1	1	21
5	4	30
15	4	37

Увеличение времени обработки однозначно приводит к повышению общего содержания серы, что связано с реакцией превращения меркаптанов в сульфиды и дисульфиды в условиях щелочной обработки.

Надо отметить, что щелочная промывка имеет ряд недостатков, например, таких как безвозвратная потеря дорогостоящего

реагента и образование трудноутилизуемых сернисто-щелочных стоков [6].

На НПП АО «АНХК» на установке гидроочистки дизельного топлива в настоящее время для очистки газов и отгона (бензиновой фракции) от сернистых соединений применяется раствор моноэтаноламина. Отработанный раствор моноэтаноламина со всех стадий очистки газа и жидких продуктов регенерируется в общем десорбере сероводорода. Однако применение растворов моноэтаноламина в очистке от сернистых соединений также имеет ряд недостатков, в первую очередь низкую поглотительную ёмкость растворов (содержание моноэтаноламина в водном растворе не более 15 % масс.). Это связано с тем, что применение его более концентрированных растворов с целью увеличения поглотительной емкости вызывает повышенную коррозию оборудования.

На АО «АНХК» планируется переход от применения моноэтаноламина в очистке газов к использованию метилдиэтаноламина. Он в значительной мере лишен вышеуказанных недостатков моноэтаноламина и позволяет проводить очистку при значительно более высоком содержании его в растворе (до 35 % масс.), что существенно повышает его поглотительную способность.

При обработке тяжелой фракции бензина каталитического крекинга водными растворами моноэтаноламина общее содержание серы в бензине каталитического крекинга снизилось с 570 до 512 ppm, степень удаления не превысила 10 % (табл. 3).

Таблица 3
Содержание серы в бензине после очистки растворами моноэтаноламина (время обработки 5 мин)

Проба	Меркаптановая сера, ppm	Серо-водород, ppm	Общая сера, ppm
до очистки	210	118	570
МЭА 5 %	49	> 2	570
МЭА 10 %	47	> 2	512
МЭА 15 %	45	> 2	570

В тяжелой фракции бензина каталитического крекинга после обработки метилдиэтаноламином общее содержание серы снизилось с 612 до 558 ppm. Максимальная степень удаления серы составила 9 % (табл. 4).

Таблица 4
Содержание серы в бензине
после очистки растворами метилдиэтанол-
мина (время обработки 5 мин)

Проба	Меркап- тановая сера, ppm	Серо- водо- род, ppm	Об- щая сера, ppm
до очистки	55	> 2	612
МДЭА 20 %	47	> 2	576
МДЭА 30 %	45	> 2	578
МДЭА 40 %	46	> 2	558

Таким образом, проведенные исследо-
вания показали, что обработка легкой фрак-

ции бензина каталитического крекинга вод-
ными растворами гидроксида калия позволя-
ет обеспечить снижение общего содержания
серы вплоть до 21 ppm (на 87 %). За счет то-
го, что сульфиды и дисульфиды содержа-
щиеся в тяжелой фракции бензина каталити-
ческого крекинга, практически не вступают в
реакцию с основаниями, степень её очистки
данными реагентами не превышает 9 %.

Полученные результаты свидетельст-
вуют о возможности применения водных
растворов КОН, моноэтаноламина и метил-
диэтанолamina для удаления соединений се-
ры из легкой фракции бензина каталитиче-
ского крекинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ Р 52368-2005 / EN 590:2009. Топливо дизельное ЕВРО. Технические ус-
ловия. – М.: Стандартинформ, 2009.
- Магарил Р.З. Теоретические основы
химических процессов переработки нефти.
Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия,
1985. – 280 с.
- Нейланд О.Я. Органическая химия. –
М.: Высшая школа, 1990. – 751 с.
- Джоуль Дж., Миллс К. Химия гете-
роциклических соединений. – М.: Мир, 2004.
– 728 с.
- Кузнецова Т.А., Фереферов М.Ю.,
Павшинская А.В. Очистка бензинов термока-
талитических процессов нефтепереработки
растворами этаноламинов. // Современные
технологии и научно-технический прогресс.
Международ. научно-техн. конф. имени проф.
В.Я. Баденикова. Тез. докл. – Ангарск:
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный
технический университет», 2018. – С. 21-22.
- Мазгаров А.М., Набиев А.И. Техно-
логия очистки сырой нефти и газоконденсата
от сероводорода и меркаптанов. – Казань:
Казан.: ун-т, 2015. – 38 с.