

**Кузнецова Татьяна Анатольевна,**  
к.х.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,  
e-mail: kuztatang@yandex.ru

**Фереферов Михаил Юрьевич,**  
к.т.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,  
e-mail: fmu@agta.ru

**Павшинская Анастасия Вячеславовна,**  
студент, Ангарский государственный технический университет,  
e-mail: pavshinskiy1970@mail.ru

## **ОЧИСТКА БЕНЗИНОВ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРАМИ ЭТАНОЛАМИНОВ**

**Kuznetsova T.A., Fereferov M.U., Pavshiskaya A.V.**

## **CLEANING GASOLINE THERMOCATALYTIC REFINING PROCESS SOLUTIONS OF ETHANOLAMINES**

**Аннотация.** Рассмотрены процессы очистки различных нефтепродуктов растворами моноэтаноламина, представлены результаты экспериментов по очистке бензинов каталитического крекинга и бензиновой фракции гидроочистки дизельного топлива растворами моноэтаноламина.

**Ключевые слова:** очистка, бензин, моноэтаноламин.

**Abstract.** The report considers the processes of purification of various petroleum products with solutions of monoethanolamine and presents the results of experiments on purification of catalytic cracking gasoline and gasoline fraction of diesel fuel hydrotreatment with solutions of monoethanolamine.

**Keywords:** purification, gasoline, monoethanolamine.

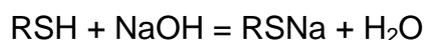
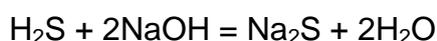
Очистка нефти и нефтепродуктов от сернистых соединений является одной из главных задач нефтегазопереработки, подготовки нефти и газа к дальнейшей переработке. В последние годы эта проблема приобрела еще большую актуальность в связи с повышением требований к нефтепродуктам и в первую очередь к моторным топливам. Это связано с соблюдением требований к топливам по классификации ЕВРО. Ужесточились требования и к экологической безопасности применения тех или иных нефтепродуктов. Одними из распространенных вредных примесей, содержащихся в нефти и в нефтепродуктах, являются сернистые соединения.

Из сернистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье и в нефтепродуктах, главную опасность представляют так называемые активные сернистые соединения, в частности, сероводород, меркаптаны, сероокись углерода, которые снижают потребительские качества конечных нефтепродуктов. Также сернистые соединения являются каталитическими ядами для ряда катализаторов вторичных процессов нефтепереработки.

Возрастание объемов добычи и переработки сернистых нефтей и газоконденсатов во всем мире и в Российской Федерации в частности, их большое разнообразие как по составу сероорганических соединений, так и по углеводородному составу, а также современные жесткие требования к безопасной

транспортировке и хранению нефтяного сырья и к экологическим характеристикам нефтепродуктов заставляют разрабатывать и внедрять новые современные технологии, связанные со снижением содержания токсичных и коррозионно-активных сернистых соединений как в нефти, так и в нефтепродуктах.

На нефтеперерабатывающих заводах очистку жидких нефтепродуктов, и, в первую очередь, бензиновых фракций различного происхождения от сернистых соединений производят путем их обработки растворами щелочи. Чаще всего используют растворы едкого натра. Этот процесс называется защелачиванием. Защелачиванию подвергаются бензиновые фракции каталитического крекинга, коксования и гидроочистки дизельного топлива, сжиженные углеводородные газы. Щелочь взаимодействует с некоторыми сернистыми соединениями, например:



Процесс защелачивания достаточно эффективен, в первую очередь, по отношению к сероводороду и меркаптанам. Сульфиды и дисульфиды, образованные углеводородами, со щелочами практически не реагируют. Следует также отметить, что при защелачивании меркаптаны могут подвергаться в известной степени окислению кислородом воздуха с образованием дисульфидов по реакции:



Применение защелачивания приводит к образованию значительного количества серощелочных сточных вод, поэтому для их очистки требуется применение специальных очистительных установок, что повышает затраты на нефтепереработку [1].

В мировой практике и в нашей стране ведутся работы по внедрению методов очистки нефтепродуктов от сернистых соединений, которые исключают использование щелочей. Так, например, разработан процесс с применением четвертичных аммониевых оснований, в виде водно-метанольного раствора одного из таких оснований, известный под названием «реагент SX-2081». При этом сероводород и меркаптаны переводятся в нейтральные сульфиды. Другим примером демеркаптанизации нефти и нефтепродуктов является применение специальных катализаторов прямого окисления низших меркаптанов кислородом воздуха в дисульфиды – технология ДМС. Для очистки нефтяных фракций и нефти от сероводорода также применяется обработка их смесью водных растворов формальдегида и моноэтаноламина (МЭА). Также известны работы по использованию некоторых селективных растворителей в процессах очистки нефтей от меркаптанов.

Представляет определенный интерес применение окислительных методов очистки от меркаптанов. Примерами могут быть процессы серии ASR, в основе которых лежит удаление сероорганики из нефти и нефтяных фракций окислительным способом [2].

На НПП АО «АНХК» на установке гидроочистки дизельного топлива для очистки отгона (бензиновой фракции) вместо раствора щелочи применяется раствор МЭА. Эффективность очистки отгона от сероводорода достаточно высокая. Кроме этого, отработанный раствор МЭА легко регенерируется с выделением сероводорода в десорбере, служащим для регенерации раствора МЭА после очистки от сероводорода водородсодержащего газа. Вместо защелачивания для очистки бензинов от сернистых соединений промышленный интерес представляет применение обработки растворами этаноламинов на других установках НПЗ, в частности, для очистки бензина каталитического крекинга на установке ГК-3.

Нами в лабораторных условиях были проведены эксперименты по очистке от сернистых соединений бензина каталитического крекинга. С целью сравнения проведены также эксперименты по очистке бензиновой фракции (отгона) установки гидроочистки дизельного топлива с использованием водных растворов этаноламинов.

В качестве исходного сырья был взят бензин блока каталитического крекинга после колонны стабилизации перед защелачиванием и отгон бензиновой фракции колонны стабилизации дизельного топлива установки гидроочистки дизельного топлива 24/6. В исходных образцах бензиновых фракций с установки ГК-3 и с установки гидроочистки было определено содержание общей, меркаптановой серы и сероводорода, полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание серы в исходном бензине

Наименование пробы	Меркаптановая сера, % масс. ГОСТ 17323	Сероводород, % масс. ГОСТ 17323	Общая сера, % масс. ASTM D4294
Бензин кат. крекинга до защелачивания	0,0210	0,0118	0,0570
Бензин-отгон уст. 24/6	0,0076	> 0,0002	0,0083

В опытах по очистке бензина от серосодержащих соединений были использованы водные растворы моноэтаноламина (МЭА) разной концентрации. Для исследования были приготовлены растворы моноэтаноламина с концентрацией 5 %, 10 % и 15 % (масс.). В экспериментах использовались равные объемы исследуемого бензина и МЭА (по 100 см<sup>3</sup>), которые помещались в делительную воронку объемом 500 см<sup>3</sup>. Бензин и раствор интенсивно перемешивались путем многократного встряхивания в течение пяти минут. Затем смесь выдерживалась в течение пяти минут для расслаивания, после чего нижний слой раствора моноэтаноламина сливался. В специально подготовленный приемник отбиралась проба очищенной бензиновой фракции. В полученных пробах бензинов определялось содержание общей, меркаптановой

серы и сероводорода. Полученные результаты представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Содержание серы в бензине каталитического крекинга после очистки

Наименование пробы	Меркаптановая сера, % масс. ГОСТ 17323	Сероводород, % масс. ГОСТ 17323	Общая сера, % масс. ASTM D4294
Бензин, обработанный раствором МЭА 5 %	0,0049	> 0,0002	0,0570
Бензин, обработанный раствором МЭА 10 %	0,0047	> 0,0002	0,0512
Бензин, обработанный раствором МЭА 15 %	0,0045	> 0,0002	0,0572

Таблица 3 – Содержание серы в бензин-отгоне установки 24/6

Наименование пробы	Меркаптановая сера, % масс. ГОСТ 17323	Сероводород, % масс. ГОСТ 17323	Общая сера, % масс. ASTM D4294
Бензин, обработанный раствором МЭА 5%	0,0002	> 0,0002	0,0036
Бензин, обработанный раствором МЭА 10%	> 0,0002	> 0,0002	0,0032
Бензин, обработанный раствором МЭА 15%	> 0,0002	> 0,0002	0,0037

Полученные результаты свидетельствуют о том, что бензин каталитического крекинга хорошо очищается растворами моноэтаноламина от сероводорода, частично удаляется меркаптановая сера. Таким образом, можно сделать вывод о возможности замены щелочной очистки очисткой растворами МЭА.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы. – М.: Химия, 2015. – 400 с.
2. Мазгаров А.М., Набиев А.И. Технология очистки сырой нефти и газоконденсатов от сероводорода и меркаптанов. – Казань: Казан. Ун-т, 2015. – 38 с.