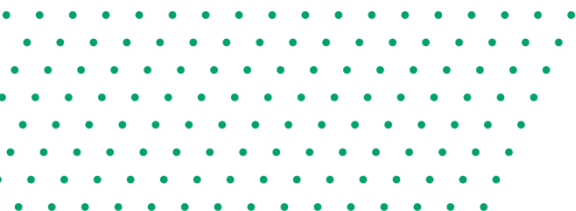
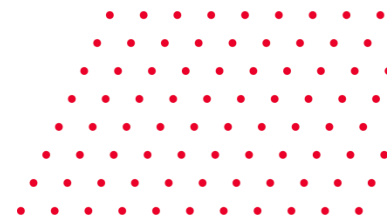


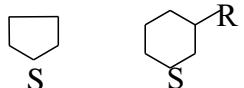
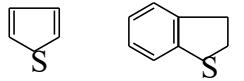
Сжиженные углеводородные газы. Методы анализа серосодержащих соединений

**Докладчик: Заместитель директора АО «ВНИИУС»
д.т.н., профессор Вильданов Азат Фаридович**



Серосодержащие соединения в сжиженных углеводородных газах

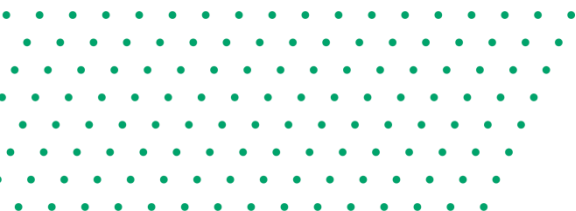


Химическая формула	Наименование	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
H_2S	Сероводород	- 60,7
COS	Карбонилсульфид	- 47,5
RSH	Меркаптаны (тиолы)	6-500
CS_2	Сероуглерод	46,3
R-S-R, Ar-S-R, Ar-S-Ar 	Сульфиды (тиоэфиры)	35-600
R-S-S-R, Ar-S-S-R	Дисульфиды	109-600
	Тиофены	84

Сероводород и меркаптаны $\text{C}_1\text{-C}_2$ токсичны, имеют неприятный запах и высокую летучесть ($T_{\text{кип}}$ метилмеркаптана – 6°C , этилмеркаптана – 35°C).

Их присутствие создает экологические проблемы при транспортировке и хранении.

Сероводород и меркаптаны $\text{C}_1\text{-C}_2$ являются причиной коррозии трубопроводов и систем хранения при транспортировке и переработке.



Сравнение требований нормативных документов по содержанию серы в сжиженных углеводородных газах

Показатель	Норма		Метод испытания
Технический регламент ЕАЭС 036/2016			
Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы, %, не более	0,010 Для моторного топлива	0,013 Для топлива коммунально-бытового назначения и топлива для производств	ГОСТ 22985-2017
В т.ч. сероводорода, %, не более	0,003		
Технические условия ГОСТ 34858-2022 (Дата введения в действие перенесена на 01.07.2024 (ИУС 3-2023))			
Массовая доля общей серы, %, не более или Содержание общей серы, мг/кг, не более	Не нормируется. Определение обязательно (0,0050) Не нормируется. Определение обязательно (50)		ГОСТ 22986-78 или МИ АО ВНИИУС ГОСТ Р 56866-2016
Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы, %, не более	0,010 (0,0050) Для моторного топлива	0,013 (0,0050) Для топлива коммунально-бытового назначения и топлива для производств	ГОСТ 22985-2017 или МИ АО ВНИИУС
В т.ч. сероводорода, %, не более	0,0020 (0,0010)		
Европейский Стандарт EN 589			
Содержание сероводорода	Отсутствие		EN ISO 8819
Общее содержание серы ² (после одорации), мг/кг	50		EN 24260 ASTM D 3246-96
Коррозия на медной пластине (1 час при 40 °С)	Класс 1		EN ISO 6251

Содержание сероводорода, общей и меркаптановой серы в различных нефтях и газоконденсатах

Наименование сырья	Содержание, % мас.				
	S _{общ.}	Σ S _{RSH}	в том числе:		H ₂ S, ppmw
			CH ₃ SH, ppmw	C ₂ H ₅ SH, ppmw	
Астраханский конденсат	1,38	0,19	10	160	30
Оренбургский конденсат	1,25	0,84	15	100	20
Карачаганакский конденсат	0,67	0,16	22	105	20
Катарский конденсат	0,26	0,17	17	313	10
Конденсат Южный Парс (Иран)	0,67	0,15	150	350	20
Конденсат Картер-Крик (США)	0,64	0,185	100	200	10
Тенгизская нефть	0,58	0,08	150	200	20
Жанажольская нефть	0,47	0,18	12	163	20
Нефть м-я Ямаши (Татарстан)	3,16	0,14	2	68	300
Новолабитская нефть (Ульяновская обл.)	4,58	0,35	25	225	200
Радаевская нефть (Самарская обл.)	3,05	0,078	10	55	400
Щелкановская нефть (Башкортостан)	4,45	0,054	6	50	300
Ношовская нефть (Пермская обл.)	3,40	0,067	8	50	200
Марковская нефть (Иркутская обл.)	1,00	0,41	35	85	10
Дугласская нефть (Великобритания)	0,40	0,13	5	50	10

Методы анализа

<ul style="list-style-type: none">• ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ	ГОСТ 22985-2017 ГАЗЫ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ Метод определения сероводорода, меркаптановой серы и серооксида углерода $RS' + Ag^+ \rightarrow RSAg$
<ul style="list-style-type: none">• ХРОМАТОГРАФИЯ	Методика АО «ВНИИУС» ФР.1.31.2020.37947 ГАЗЫ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ Определение массовой доли индивидуальных серосодержащих соединений методом газовой хроматографии ГОСТ 10679-2019 ГАЗЫ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ Метод определения углеводородного состава
<ul style="list-style-type: none">• МЕТОД СЖИГАНИЯ ПРОБЫ	ГОСТ 22986-78 ГАЗЫ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ Метод определения общей серы (колориметрический метод) ГОСТ Р 56866-2016 УГЛЕВОДОРОДЫ ГАЗООБРАЗНЫЕ И ГАЗЫ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ Определение общего содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

- ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ
позволяет определять в СУГ



СЕРОВОДОРОД



ОБЩАЯ МЕРКАПТАНОВАЯ СЕРА



СЕРООКСИД УГЛЕРОДА

ХРОМАТОГРАФИЯ

- ХРОМАТОГРАФИЯ
позволяет определять в СУГ



СЕРОВОДОРОД



ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ МЕРКАПТАНЫ C₁ –C₄



СЕРООКСИД УГЛЕРОДА



СЕРОУГЛЕРОД



ОРГАНИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ, ДИСУЛЬФИДЫ



ТИОФЕНЫ

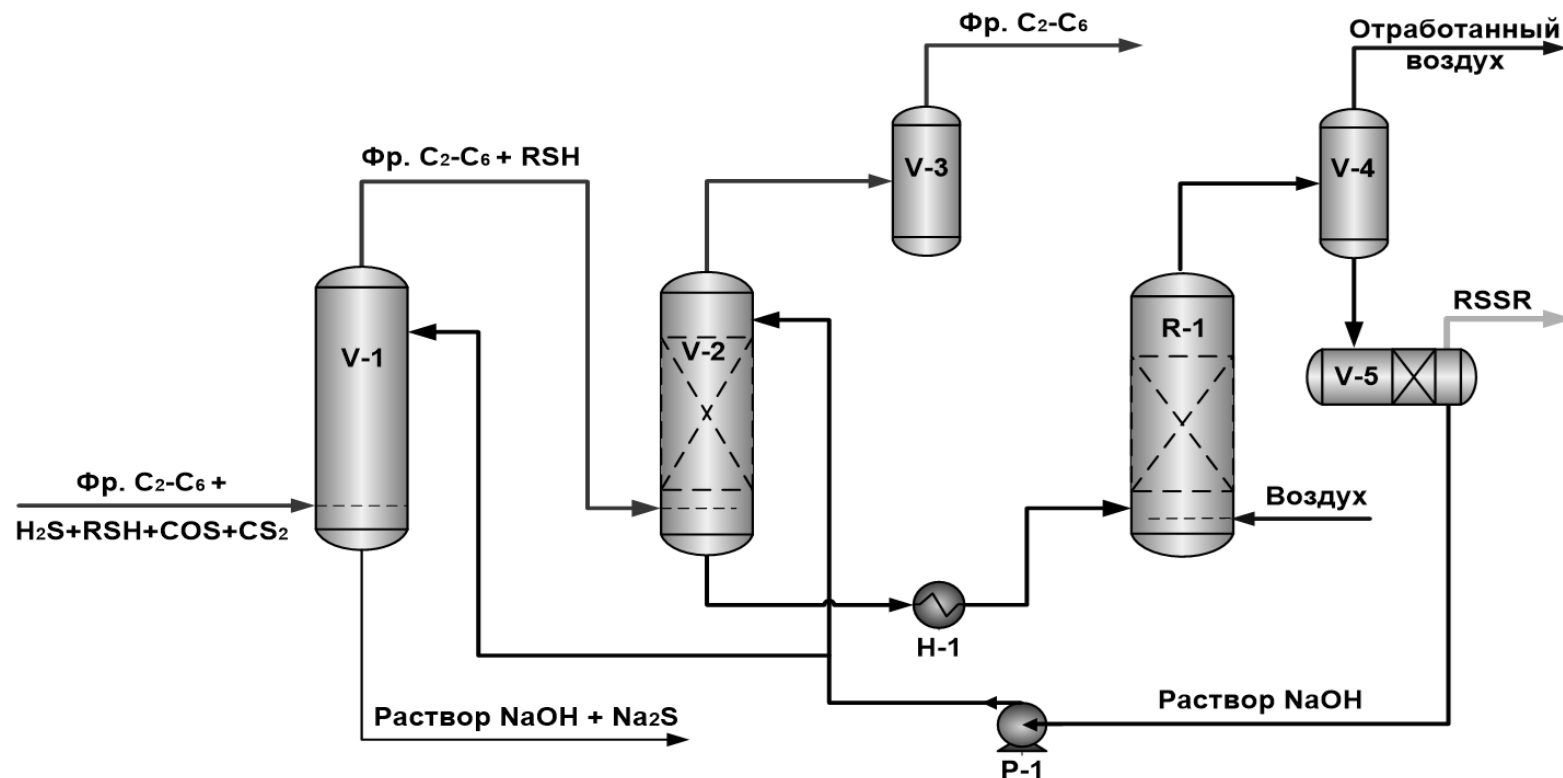
МЕТОД СЖИГАНИЯ СЕРЫ

- МЕТОД СЖИГАНИЯ СЕРЫ
позволяет определять в СУГ

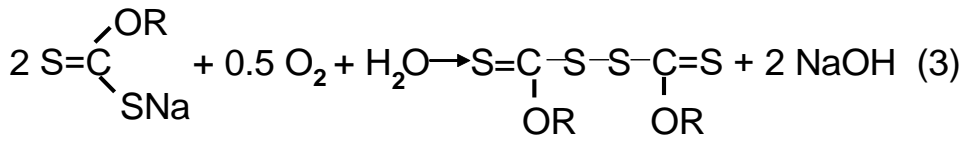
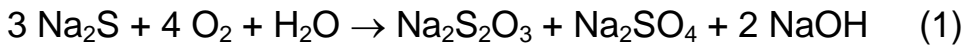
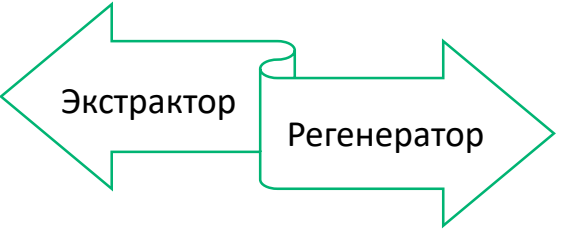
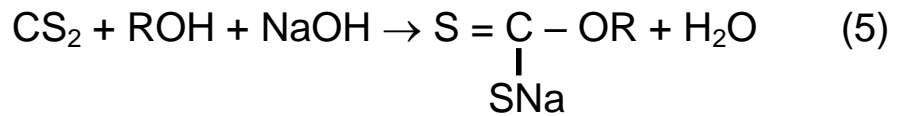
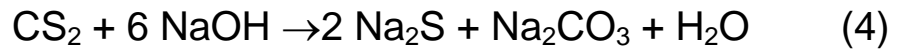
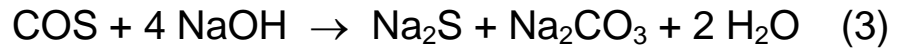
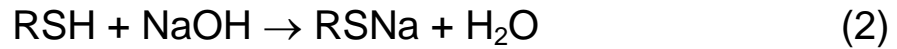
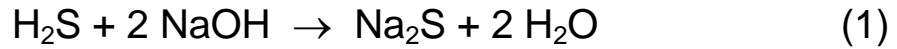
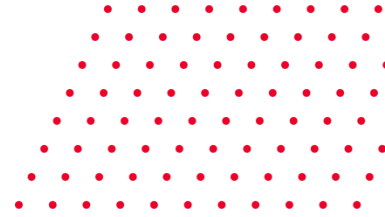


ОБЩАЯ СЕРА

ПРОЦЕСС ДМД-2К

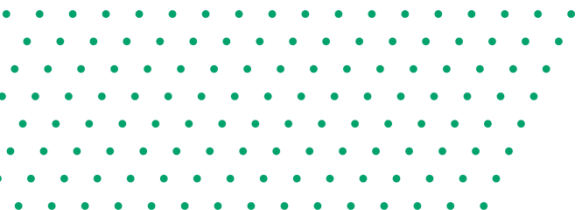


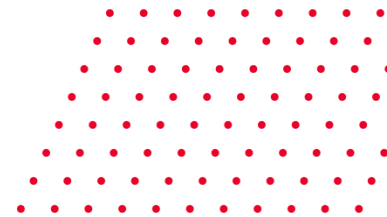
Для очистки легкого углеводородного сырья от сероводорода, меркаптанов, карбонилсульфида и сероуглерода.
Внедрен на Астраханском и Оренбургском ГПЗ.



$$|r| = k \left[\text{S} = \underset{\text{SNa}}{\underset{|}{\text{C}}} \begin{matrix} \text{OR} \\ / \end{matrix} \right] [\text{O}_2] [\text{kat}]$$

$$-\frac{d[\text{CS}_2]}{d\tau} = k [\text{CS}_2]^{n_{\text{ROH}}}; n = 0,1 \div 0,4$$





Спасибо за внимание!

