

Добыча, транспорт и переработка нефти и газа

УДК 62-631.2:665.65

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ БЕНЗИНА ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ¹

**Н.В. Жаворонкова¹, В.В. Коновалов², П.П. Минаев², А.А. Пимерзин²,
В.В. Самсонов¹**

¹ОАО «Новокуйбышевский НПЗ»
446207, Самарская обл., г. Новокуйбышевск

²Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

В работе представлены результаты определения группового состава и индивидуальных серосодержащих соединений бензина замедленного коксования установки 21-10/5К ОАО «Новокуйбышевский НПЗ».

Ключевые слова: замедленное коксование, бензин, серосодержащие соединения, газо-жидкостная хроматография, групповой состав, меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены.

Ввод новых мощностей процесса замедленного коксования (ЗК) ведет к увеличению выработки бензина коксования (БК) и повышает интерес к его дальнейшему эффективному использованию. Учитывая, что сырьевыми компонентами установки ЗК являются тяжелые нефтяные остатки, получаемые в процессе дистилляты характеризуются высоким содержанием серы, азота и фактических смол. Следовательно, без предварительного облагораживания они не могут являться компонентами современных моторных топлив. Решение вопроса о квалифицированной переработке БК невозможно без знаний его физико-химических свойств. Опубликованные данные по экологическим и эксплуатационным характеристикам БК в основном содержат сведения о групповом углеводородном составе, содержании общей серы и октановых характеристиках [1-4]. В то же время не менее важной является информация об индивидуальных серосодержащих компонентах БК, поскольку от типа сераорганических соединений зависят выбор и эффективность процесса их удаления. Исследования, направленные на идентификацию индивидуальных серосодержащих компонентов БК, практически отсутствуют.

¹ Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. в рамках реализации мероприятия № 1.2.2 «Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук».

Наталья Владимировна Жаворонкова, начальник сектора.

Павел Петрович Минаев, инженер.

Виталий Викторович Самсонов, главный инженер.

Андрей Алексеевич Пимерзин (д.х.н., проф.), проректор по учебной работе.

Виктор Викторович Коновалов (к.х.н.), декан заочного факультета.

В настоящей работе представлены результаты исследования серосодержащих компонентов БК, получаемого на ОАО «Новокуйбышевский НПЗ», которые позволят дополнить существующие сведения по индивидуальному и групповому составу сераорганических соединений бензина замедленного коксования.

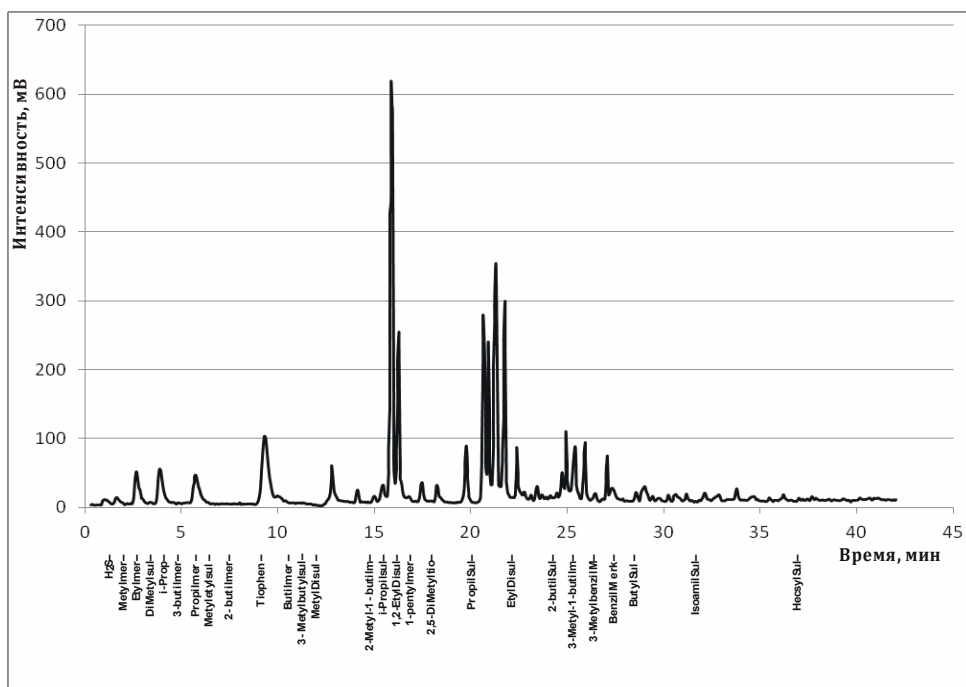
Определение индивидуальных серосодержащих соединений бензина коксования. Установление группового и индивидуального состава серосодержащих компонентов выполнено для бензина, получаемого в процессе замедленного коксования на установке типа 21-10/5К ОАО «НкНПЗ». Исследования выполнены для 3 образцов БК, отобранных в разное время. Содержание общей серы в БК анализировалось по ГОСТ Р 51947.

Расшифровка индивидуальных серосодержащих соединений в БК производилась по методике ASTM D 5623-94 «Стандартный метод анализа серосодержащих компонентов в светлых нефтепродуктах с помощью газовой хроматографии и детектора, чувствительного к сере» на хроматографе Clarus 500 со встроенным с хемиллюминесцентным детектором, который включает в свой состав озонатор.

Калибровку прибора и идентификацию серосодержащих соединений в БК выполняли с использованием индивидуальных сераорганических соединений. С учетом того, что верхний предел измерения по указанной методике определен уровнем 100 ppm, пробы БК разбавлялись изооктаном ВСЧ.

Анализ выполнялся на капиллярной колонке (длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм). Режим работы термостата: начальная температура 37 °С, выдержка 8 мин, далее температуру повышали до 200 °С со скоростью 5 °С в минуту, выдержка при температуре 200 °С составляла 4,4 мин. Температура в испарителе 200 °С.

Пример хроматограммы бензина замедленного коксования представлен на рисунке.



Пример хроматограммы индивидуальных серосодержащих соединений бензина коксования

Идентифицированные серосодержащие соединения в исследованных образцах БК представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Идентифицированные индивидуальные серосодержащие соединения БК

Соединение	Концентрация серосодержащих соединений в БК, ppm		
	№ 1	№ 2	№ 3
Сероводород	34	36	25
Метилмеркаптан	35	34	15
Этилмеркаптан	100	105	109
Диметилсульфид	17	18	16
Изопропилмеркаптан	88	128	138
3-бутилмеркаптан	5	14	5
Пропилмеркаптан	119	136	148
Метилэтилсульфид	4	4	6
2-бутилмеркаптан	1,4	4	3
Тиофен	297	367	379
Бутилмеркаптан	5	7	5
3-метилбутилсульфид	6	9	3
Метилдисульфид	31	48	39
2-метил-1-бутилмеркаптан	29	22	21
Изопропилсульфид	32	53	57
1,2-этилдисульфид	382	402	417
1-пентилмеркаптан	324	344	363
2,5-диметилтиофен	6	2	4
Пропилсульфид	114	99	102
Этилдисульфид	193	172	174
2-бутилсульфид	16	8	10
3-метил-1-бутилмеркаптан	97	105	113
3-метилбензилмеркаптан	17	20	21
Бензилмеркаптан	76	49	57
Бутилсульфид	14	4	7
Изоамилсульфид	11	11	5
Гексилсульфид	16	8	16
Итого	2069,4	2209	2258

Определение группового состава серосодержащих соединений бензина коксования. Определение группового состава проводилось согласно методике [5]. Сущность метода заключается в последовательной обработке исходной пробы различными реагентами, удаляющими отдельные группы сернистых соединений. Определение содержания серы до и после обработки реагентами выполнялось по ГОСТ Р 51947.

Литературные [3-4] и определенные в настоящей работе данные по групповому составу серосодержащих соединений представлены в табл. 2.

**Содержание общей серы и распределение групп серосодержащих соединений
в бензинах термических процессов**

Показатель	Содержание, % масс.				
	Общая сера	Меркаптаны	Сульфиды	Дисульфиды	Тиофены
Бензин коксования [3]	0,16	13,9	18,4	21,6	46,1
Бензин термического крекинга [3]	0,57	9,4	13,1	20,3	57,2
Бензин коксования [4]	0,63	23,8	–	–	–
Бензин коксования № 1	0,56	19	9,8	17,2	54
Бензин коксования № 2	0,58	21	10,9	15,0	53,1
Бензин коксования № 3	0,58	18	10,2	14,8	57

На основании данных, представленных в табл. 1 и 2, определен процент идентифицированных компонентов в каждой группе сернистых соединений (табл. 3).

Количество идентифицированных серосодержащих компонентов в каждой группе сернистых соединений

Групповой состав	Концентрация в бензине коксования, ppm			Идентифицировано соединений, %		
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 1	№ 2	№ 3
Сероводород	34	36	25	–	–	–
Меркаптаны	896	968	998	85	80	91
Сульфиды	230	214	222	42	34	39
Дисульфиды	606	622	630	63	72	64
Тиофены	303	369	383	10	12	12

Согласно данным, представленным в табл. 2 и 3, наиболее полно установлен состав меркаптанов (80-91%) и дисульфидов (63-72%). Для сульфидов процент идентифицированных соединений составил от 34 до 42 % для разных образцов БК. Наименее идентифицированной группой сернистых соединений являются тиофены, процент идентификации указанных компонентов составил от 10 до 12 %.

В каждой группе выявлено преобладание следующих индивидуальных серосодержащих соединений:

– среди меркаптанов наибольшей концентрацией обладает пентилмеркаптан (28-33 % от общего количества меркаптанов). Несколько ниже концентрации пропиленмеркаптана (11-13 % от общего содержания меркаптанов), изопропилмеркаптана (8-13 % от общего количества меркаптанов) и 3-метил-1-бутилмеркаптана (9-10 % от общего количества меркаптанов);

– сульфидная сера представлена в основном пропиленсульфидом (16-21 % от общего количества сульфидов) и изопропилсульфидом (6-10 % от общего содержания сульфидов);

– в идентифицированных дисульфидах преобладает 1,2-этилдисульфид (40-47 % от общего содержания дисульфидов) и этилдисульфид (18-20 % от общей концентрации дисульфидов);

– в тиофеновых соединениях концентрация тиофена составляет 10-12 % от общей концентрации тиофеновой серы, а содержание стерически экранированного 2,5-диметилтиофена от 0,07 до 0,2 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Микишев В.А., Сливкин Л.Г. и др. Гидроочистка бензина коксования // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 8. – С. 15-18.
2. Вольфсон С.А., Капустин В.М. Переработка и облагораживание бензинов вторичного происхождения в условиях Павлодарского НПЗ // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1990. – №6. – С. 9-10.
3. Глозштейн А.Я., Шапиро Р.Н. Характеристика вторичных бензинов термических процессов и гидрогенизатов, полученных на их основе // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1991. – № 2. – С. 12-18.
4. Чернышева Е.А., Усова Т.В., Измашкина А.И. Фракционирование – вариант рационального использования бензинов термодеструктивного происхождения // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 9. – С. 10-13.
5. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1962. – 426 с.

Статья поступила в редакцию 5 октября 2011 г.

INDIVIDUAL SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS OF DELAYED CARBONIZATION

N.V. Zhavoronkova¹, V.V. Konovalov², P.P. Minaev², A.A. Pimerzin, V.V. Samsonov¹

¹ OJSC Novokuibyshevsk Refinery
Novokuibyshevsk, Samara region, 446207

² Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

In this work there are represented the results of the determination of the group composition and individual sulfur-containing compounds of delayed carbonization of the 21-10/5K OJSC Novokuibyshevsk Refinery complex.

Keywords: *delayed carbonization, sulfur-containing compounds, gas-liquid chromatography, group composition, mercaptans, sulfides, disulfides, thiophens.*

*Natalia V. Zhavoronkova, Head of Sector.
Viktor V. Konovalov (Ph.D. (Chem.)), Dean of Faculty.
Pavel P. Minaev, Engineer.
Andrey A. Pimerzin (Dr. Sci. (Chem.)), Professor.
Vitaliy V. Samsonov, Chief Engineer.*