

- на поток природного газа в проточном фотореакторе // Наука и техника в газовой промышленности. – 2004. – № 3-4. – С. 83 – 87.
5. Tretyakov V.F., Lermontov A.S., Makarfi Yu.I., Yakimova M.S., Frantsuzova N.A., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Motor Fuels from Bioethanol // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2008. – V.44. – N 6. – P. 409 – 414.
  6. Erofeev V.I., Khomyakhov I.S., Egorova L.A. Production of high-octane Gasoline from straight-run Gasoline on ZSM-5 modified Zeolites // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014. – V. 48. – N 1. – P. 71 – 76.
  7. Трофимова А.С., Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Получение низших олефинов из алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на цеолитах ZSM-5, модифицированных литием. // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 6. – С. 1034 – 1037.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ЦВЕТНОСТИ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

А. В. Шандыбина

Научные руководители, профессор Е. Н. Ивашкина, ассистент, Е. В. Дорожко  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

Натриевые соли сульфокислот, в промышленных объемах (крупнотоннажный синтез), в России производят из сульфокислот линейных алкилбензолов (ЛАБСК), полученных путем проведения ряда последовательных стадий: алкилирование бензола олефинами с числом атомов углерода в цепи от 9 до 14; сульфирование полученных линейных алкилбензолов (ЛАБ) и получение сульфированных ЛАБ (ЛАБС); нейтрализация ЛАБС с получением смеси поверхностно-активных веществ (ЛАБСК).

Синтетические моющие средства (СМС) обычно включают мицеллообразующие поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладающие моющим, смачивающим и антистатическим действием.

Сырьем для производства ЛАБСК является алкилбензолсульфокислота (АБСК), которую получают в результате протекания следующих стадий: 1) дегидрирование парафинов с получением олефинов на Pt-катализаторе; 2) алкилирование бензола олефинами с получением линейных алкилбензолов (ЛАБ). Процесс проводится с использованием HF-катализатора, который подвергают регенерации в аппарате колонного типа; 3) сульфирование ЛАБ с получением АБСК. ЛАБ сам по себе не является поверхностно-активным веществом, поэтому его подвергают сульфированию присоединению молекулы серного ангидрида SO<sub>3</sub>, в результате чего получается АБСК- алкилбензолсульфокислота.

Сульфирование возможно производить концентрированной серной кислотой, олеумом или серным ангидридом SO<sub>3</sub>. Однако при сульфировании серной кислотой, образовавшейся реакции в результате разбавления водой, она теряет свойства сульфогента, что вынуждает вводить большое количество кислоты, необходимой для реакции. Эти недостатки можно устранить, если для сульфирования использовать серный ангидрид SO<sub>3</sub>. Наибольший интерес представляет процесс сульфирования, так как он определяет высокое качество АБСК. Высокий спрос на АБСК определяется содержанием алкилбензолсульфокислоты не менее 96 % масс., содержание несulfированных соединений не более 2% масс.

Важной качественной характеристикой является цвет АБСК, которая показывает степень сульфирования.

Значительный спрос на АБСК высокого качества диктует «жесткие» требования к контролю качества, не только готовой продукции, но и состава перерабатываемого сырья, который определяет оптимальные режимы проведения каждой из стадий комплексного производства [1].

Основной проблемой является ухудшение показателя цветности получаемой АБСК с течением времени (кислота темнеет в течение нескольких часов/недель), что неблагоприятно сказывается на возможности коммерциализации продукта.

Существует множество зарубежных патентов, в которых приводится информация по стабилизации цвета АБСК путем ее осветления.

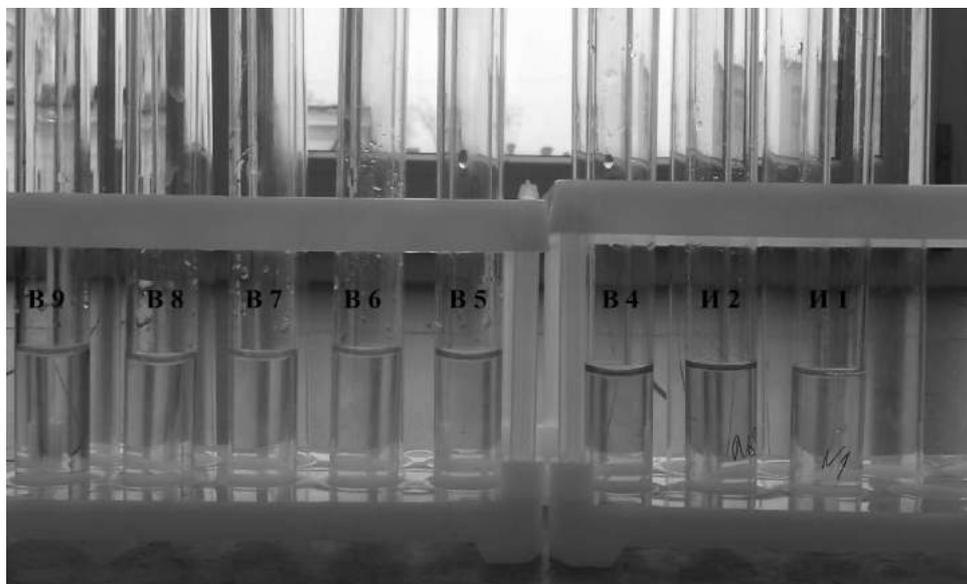
Обычно процесс осветления осуществляется путем взаимодействия АБСК с протонным реагентом. Типичные протонные реагенты: вода, спирты формулы R(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, глицерин, этаноламин, диэтанолламин и триэтанолламин.

АБСК обрабатывают протонным реагентом в диапазоне концентраций от 0,50 до 15,0 масс. по отношению к массе АБСК. Наиболее часто используются протонные реагенты с концентрацией 4 – 10 % масс. Наиболее предпочтительным окислителем является пероксид водорода, который может быть использован в различных формах и концентрациях. Форма выбора представляет собой водный раствор, с концентрацией в диапазоне от 0,10 до 70 %, в расчете на общую массу раствора. Более предпочтительная концентрация находится в диапазоне от 30 до 50 %. АБСК контактирует с протонным реагентом при температуре от около 0 ° С до приблизительно 80 ° С, в течение времени, достаточного для получения гомогенной смеси при перемешивании. Наиболее предпочтительная температура - от 25 ° С до 50 ° С. Получившаяся смесь имеет цвет от 2 до 8 ед. Клетта. Также отмечается, что цвет получаемой кислоты, тем не менее, не является достаточно стабильным. Она должна быть превращена в соли сульфокислот как можно скорее после осветления, иначе снова приобретет темный цвет [2].

Окраску жидкостей определяют визуально одним из методов, приведенных ниже, путем сравнения с соответствующими эталонами. Цветность или цвет является условно принятой количественной характеристикой для жидкостей, имеющих незначительную окраску.

Для исследования стабильности показателя цветности АБСК был использован эталонный метод оценки цвета, путём сравнения с эталонами жидкости коричневых оттенков. Эталонные растворы коричневых оттенков готовили в соответствии с ОФС 42-0050-07 (ГФ XII) [3,4].

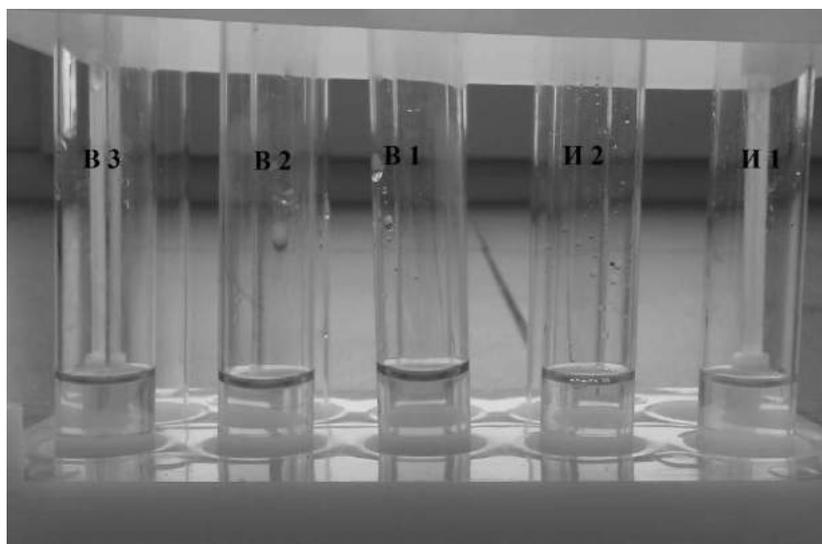
В результате использовали методики приготовления исследуемых растворов, исходных растворов, стандартных растворов и эталонов. Провели сравнение цвета исследуемых растворов и эталонами .



*Рис.1 Оценка испытуемого раствора АБСК по 1 методу*

В9,В8,В7,В6,В5,В4-эталонные шкалы коричневых оттенков; И1,И2- исследуемые растворы.

В результате получается, что исследуемый раствор №1 выдерживает испытание по цвету с эталоном В5, но по методу 1 не выдерживает.



*Рис.2 Оценка испытуемого раствора АБСК по 2 методу*

Исследуемый раствор №2 выдерживает испытание по цвету с эталоном В3, но по методу 2 не выдерживает.

Проведенные исследования позволили определить степень окраски растворов алкилбензолсульфокислоты эталонным методом оценки цвета, путём сравнения с эталонами жидкости коричневых оттенков. Результаты исследований показали, что два раствора исследуемой АБСК разной концентрации имеют окраску коричневых оттенков, соответственно с увеличением концентрации увеличивается степень окраски. Свежеполученная кислота прозрачного цвета, но в процессе «старения» она становится тёмно-коричневого цвета.

Также в ходе работы по определению цвета использовали метод УФ-спектроскопии. Определили, что УФ-спектроскопия не чувствительна к цветности алкилбензолсульфокислоты.

Литература

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭ-нефтехим. – 2011. – 429 с.
2. Бокин А.И., Балаев А.В. Моделирование процесса дегидрирования метилбуленов в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем железосодержащего катализатора // Катализ в промышленности.–2004.– №6. – С.25 – 29 с
3. ОФС 42-0050-07 (ГФ XII). Государственная фармакопейная статья №12.
4. Color stabilization of alkylarenesulfonic acids. Pat. US2880235. MonsantoChemicals. 2011.

**РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО СОСТАВА ВАКУУНОГО  
 ДИСТИЛЛЯТА НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ О ФРАКЦИОННОМ СОСТАВЕ И ПЛОТНОСТИ  
 ФРАКЦИИ**

**Т. А. Шафран, Г. Ю. Назарова**

Научный руководитель, профессор Е. Н. Ивашкина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

При моделировании процессов глубокой переработки нефтяного сырья возникает ряд трудностей, одной из которых является сложность идентификации группового углеводородного состава тяжелых фракций сырьевого потока (фракционный состав 350–580°C), необходимого для оценки термодинамических параметров реакций процесса и детализации схемы химических превращений.

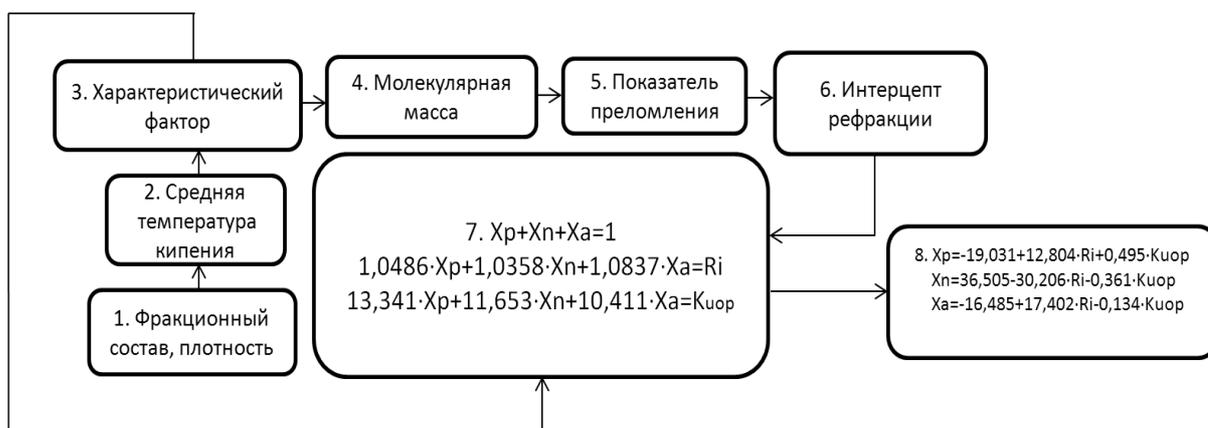
На сегодняшний день, как правило, в лабораториях нефтеперерабатывающих заводов химические анализы по определению группового состава сырья не осуществляются на регулярной основе, при этом, измерение физико-химических свойств нефтяных фракций (фракционный состав, плотность, вязкость, содержание общей серы и др.), согласно графикам контроля, осуществляется ежедневно. Эти данные могут быть использованы в качестве основы, при разработке расчетного метода определения группового состава тяжелых фракций углеводородов.

Поэтому актуальной задачей является определение группового состава (мольного содержания парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов) тяжелой нефтяной фракции сырьевого потока каталитического крекинга в зависимости от фракционного состава и плотности.

Работы по связи фракционного и группового состава тяжелых фракций ведутся с 60-ых годов. В литературных данных представлены запатентованные корреляции (TOTAL, n-d-M, API) физико-химических свойств с групповым составом нефтяных фракций [1,2]. Но каждый метод имеет ряд ограничений по диапазону применения. Так, например, метод TOTAL позволяет определить содержание лишь ароматических углеводородов во фракции, а метод n-d-M направлен на изучение структурно-группового состава фракции, а именно содержание углерода в парафиновых, нафтеновых и ароматических структурах, при этом позволяет определить среднее число ароматических и нафтеновых колец во фракции.

Наиболее полный групповой состав позволяет определить метод API – обобщенный метод прогнозирования мольной долевой концентрации парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов в тяжелых фракциях углеводородов.

В данной работе предложен метод расчета группового состава сырья каталитического крекинга в зависимости от фракционного состава сырья и плотности. Схематично данный подход изображен на рисунке 1.



*Рис. 1 Алгоритм расчёта группового состава сырья каталитического крекинга*

Ниже представлены основные этапы расчета группового состава сырья каталитического крекинга, по