

Полученные результаты расширяют представление о составе асфальтенов Усинской нефти и вносят вклад в накопление научных данных, являющихся основой, для создания эффективных способов переработки высокомолекулярных соединений.

## Литература

1. Гарушев А.Р. Тяжелые нефти и бутуминозные пески – гарантированный источник обеспечения энергоресурсами в будущем. // Нефтепромысловое дело. – 1993. – С. 3 – 6.
2. Поконова Ю.В. Нефть и нефтепродукты – СПб: Мир и Семья, 2003. – 904с.
3. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. – М.: Наука, 1979. – 269 с.
4. Хаджиев С.Н. Будущее глубокой переработки нефти. // The Chemical Journal. Сентябрь, 2009. – С. 34 -37.

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОМОТИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ СУЛЬФИДА МЕДИ (I) НА КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ

И. С. Хомяков, Фан Куок Хань

Научный руководитель, старший преподаватель И. С. Хомяков

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

В связи, с интенсивным освоением нефтяных и газоконденсатных месторождений, в настоящее время является актуальным создание и разработка высокоэффективных процессов глубокой переработки сырья. Значительного увеличения антидетонационных свойств, прямогонных бензиновых фракций нефтей и газовых конденсатов, можно достичь, в результате применения термокаталитических процессов.

Перспективным направлением рационального природопользования является переработка легкого углеводородного сырья, в высокооктановые компоненты моторных топлив на цеолитсодержащих катализаторах. Наиболее распространенным представителем семейства цеолитов, применяемых в каталитических процессах, считается цеолит MF1. Установлено, что цеолиты могут служить катализаторами для многих процессов превращения углеводородов, протекающих по кислотно-основному механизму. Все это делает цеолиты незаменимыми для использования во многих нефтехимических процессах, в которых они проявляют большую активность, чем применяемые в настоящий момент традиционные каталитические системы [1-10].

В данной работе приведены результаты исследований кислотных свойств и каталитической активности исходного высококремнеземного цеолита (ВКЦ) типа MF1 и цеолитов, модифицированных сульфидом меди.

Исследования по превращению прямогонных бензиновых фракций газового конденсата Мыльджинского месторождения проводили на цеолитных нанокompозитных катализаторах на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора в области 350 - 550 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup> и атмосферном давлении. Анализ газообразных и жидких продуктов процесса превращения прямогонных бензиновых фракций газового конденсата проводили газохроматографическим методом на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000» исп.1, с помощью программы обработки «Хроматэк-Аналитик». Погрешность определения газообразных и жидких углеводородов газохроматографическим методом составляет ±2,5 % отн.

По групповому углеводородному составу исходная прямогонная бензиновая фракция газового конденсата Мыльджинского месторождения с началом и концом кипения 70 °С – 170 °С состоит из: 35 % н-алканов, 40 % - изоалканов, 20 % - нафтенов и 4 % - аренов. Октановое число составляет 65 пунктов по исследовательскому методу (ИМ). За меру каталитической активности катализатора берется содержание ароматических углеводородов, в получаемом катализате.

Кислотные свойства катализаторов измеряли методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. Для всех катализаторов характерно наличие двух пиков на ТПД профиле. Низкотемпературный пик соответствует преимущественно слабым кислотным центрам, а высокотемпературный – сильным кислотным центрам. Из данных видно (таблица 1), что исходный катализатор ВКЦ имеет 382 мкмоль/г слабых кислотных центров и 128 мкмоль/г сильных кислотных центров. При модифицировании ВКЦ сульфидом меди во всех случаях наблюдается увеличение общей концентрации кислотных центров за счет увеличения концентрации слабых кислотных центров. А концентрация сильных кислотных центров остается практически неизменной. При этом отметим, что образцы, модифицированные нанопорошком меди (I) в количестве 0,5 и 1 % обладают наибольшей концентрацией кислотных центров (концентрация слабых кислотных центров для них составляет 415 и 410 мкмоль/г, соответственно).

Таблица 1

*Кислотные свойства цеолитсодержащих катализаторов*

катализатор	T <sub>max</sub> , °С		к.к.ц., мкмоль/г		
	I	II	I	II	общее
ВКЦ	185	400	382	128	510
0,5 % Cu <sub>2</sub> S / 99,5 % ВКЦ	197	425	415	130	545
1 % Cu <sub>2</sub> S / 99 % ВКЦ	196	420	410	130	540
3 % Cu <sub>2</sub> S / 97 % ВКЦ	190	410	390	130	520

Исследования влияния температуры позволили установить, что с ростом температуры процесса с 350 до 425 °С и объемной скорости подачи ПБ 2 ч<sup>-1</sup>, сохраняется тенденция уменьшения выхода высокооктановых бензинов из ПБ падает на всех катализаторах, за счет повышения глубины превращения углеводородов сырья. Результаты каталитических исследований представлены в таблице 1. Из представленных катализаторов, наибольшей каталитической активностью обладают образцы 0,5 % Cu<sub>2</sub>S / 99,5 % ВКЦ и 1 % Cu<sub>2</sub>S / 99 % ВКЦ. Выход аренов на данных катализаторах практически одинаковый, и достигает максимума при 425 °С – 28,9 % масс. Однако, выход катализата в интервале температур 375-425 °С на образце, модифицированном 1 % нанопорошка сульфида меди (I), выше по сравнению с образцом, модифицированным 0,5 % нанопорошка сульфида меди (I), на 0,6 – 4 %, соответственно. Следовательно, по соотношению активности и выходу целевого продукта более оптимальным будет являться образец 1 % Cu<sub>2</sub>S / 99 % ВКЦ.

Таблица 2

Состав продуктов превращения прямогонного бензина газового конденсата на катализаторах: 1 – ВКЦ, 2 – 0,5 % Cu<sub>2</sub>S / 99,5 % ВКЦ, 3 – 1 % Cu<sub>2</sub>S / 99 % ВКЦ, 4 – 3 % Cu<sub>2</sub>S / 97 % ВКЦ

Наименование	Катализатор											
	1			2			3			4		
Температура, °С	375	400	425	375	400	425	375	400	425	375	400	425
Газовая фаза, масс. %	18,5	27,1	33,7	22,9	29,3	32,2	19,7	26,7	33,2	23,5	31,0	36,2
Жидкая фаза, масс. %	81,5	72,9	66,3	77,1	70,7	67,8	80,3	73,3	66,8	76,5	69,0	63,8
Состав газовой фазы, масс. %												
Метан	0,2	0,4	0,6	0,2	0,4	0,7	0,2	0,4	0,6	0,2	0,4	0,7
Этан	1,1	1,5	2,3	1,1	1,6	2,5	1,1	1,6	2,3	1,1	1,6	2,5
Этилен	1,5	1,7	2,4	1,0	1,4	2,1	1,4	1,7	2,1	1,1	1,5	1,9
Пропан	50,6	50,5	50,1	52,7	52,2	52,4	52,0	51,9	52,0	51,8	52,2	52,8
Пропилен	3,8	4,2	5,7	2,7	3,6	4,8	3,6	4,3	4,9	2,5	3,5	4,1
Изо-бутан	22,1	21,5	19,5	22,2	21,2	19,1	21,2	20,4	19,2	22,5	21,2	19,5
Н-бутан	17,7	17,1	15,3	18,0	17,0	15,1	17,6	16,7	15,6	18,5	16,9	15,4
Изо-бутен	2,9	3,1	4,0	2,1	2,7	3,2	2,8	3,1	3,3	2,2	2,7	3,0
Состав жидкой фазы, масс. %												
Арены	16,5	20,9	24,8	19,4	24,7	28,9	18,1	21,5	26,6	19,5	24,7	28,9
бензол	0,7	1,1	1,5	0,8	1,4	1,7	0,8	1,2	1,6	0,9	1,4	1,7
Изопарафины	38,3	38,2	37,0	37,9	37,1	36,0	38,0	37,6	35,4	38,3	37,1	36,0
Нафтены	27,4	24,9	23,1	28,1	24,9	21,9	26,7	24,6	23,4	25,7	23,3	21,6
Парафины	15,3	13,3	12,2	11,6	11,0	10,7	14,9	13,6	11,9	14,3	12,7	11,3
Олефины	2,6	2,7	2,9	2,2	2,3	2,5	2,3	2,6	2,8	2,2	2,2	2,2
Октановое число (ИМ), пункты	83,9	86,5	89,1	85,8	89,3	90,3	85,9	89,0	90,8	84,9	87,1	89,3

Таким образом, на основании исследования кислотных и каталитических свойств образцов, можно сделать вывод, что наиболее оптимальной концентрацией промотирующей добавки, является 1 % нанопорошка Cu<sub>2</sub>S. Введение данного количества промотирующей добавки позволяет увеличить концентрацию слабых кислотных центров на 9 % и выход аренов – на 3-4 % масс.

#### Литература

1. Erofeev V.I., Adyaeva L.V. Transformations of straight-run Naphthas on Indium-modified pentasils // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – V. 76. – N 7. – P. 1083 – 1088.
2. Erofeev V.I., Medvedev A.S., Koval L.M., Khomyakov I.S., Erofeev M.V., Tarasenko V.F. Effect of UV Activation on acid and catalytic properties of zeolite-containing Catalysts in conversion of gas-condensate straight-run Gasolines to high-octane Gasolines // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – N 10 – P. 1760 – 1766.
3. Korobitsyna L.L., Velichkina L.M., Antonova N.V., Vosmerikov A.V., Erofeev V.I. Physicochemical and catalytic properties of iron-containing Zeolites // Russian Journal of Physical Chemistry. – 1997. – V. 71. – N 1. – P. 54 – 57.
4. Медведев Ю.В., Иванов В.Г., Середа Н.И., Полягалов Ю.И., Ерофеев В.И., Коровин С.Д., Ерофеев М.В., Соснин Э.А., Суслов А.И., Тарасенко В.Ф., Истомин В.А. Воздействие мощного ультрафиолетового излучения

- 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 ЛАБС 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.