

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ И СОСТАВА НЕСУЛЬФИРУЕМОГО
ОСТАТКА АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ**

А.В.Шандыбина

**Научный руководитель к.т.н., научный сотрудник И.О. Долганова
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) [1].

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_3 , в результате чего получается АБСК- алкилбензолсульфокислота.

Сульфирование возможно производить концентрированной серной кислотой, олеумом или серным ангидридом SO_3 . Однако при сульфировании серной кислотой, в результате разбавления образовавшейся по реакции водой, она теряет свойства сульфоагента, что вынуждает вводить большое количество кислоты, необходимой для реакции. Эти недостатки можно устранить, если для сульфирования использовать серный ангидрид SO_3 . Наибольший интерес представляет процесс сульфирования, так как он определяет высокое качество АБСК. Высокий спрос на АБСК определяется содержанием алкилбензолсульфокислоты не менее 96 % мас, содержание несulfурированных соединений не более 2% мас [2].

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

С помощью колориметра Клетта определяют цвет 5 % - го раствора алкилбензолсульфоновой кислоты и ее солей. Для АБСК марки А показатель цветности по методу Клетта не должен превышать 80 единиц, для марки В не более 100 единиц.

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.

Существует ряд проблем, связанных с ухудшениями и изменениями показателей АБСК с течением времени. Это ухудшение окраски АБСК, связанное с протеканием побочных реакций, наличие несulfурируемого остатка и его влияние на цвет, вязкость, состав кислоты [3].

Поиск методов решения данных проблем являются основной целью данной работы.

С помощью различных методов был выделен несulfурируемый остаток из АБСК. Их состав был исследован с помощью методов ИК-спектроскопии и ГХ-МС. ИК-спектроскопия несulfурируемых остатков показывала наличие алкилбензолов (непревращенных ЛАБ), ароматических соединений и слабозаметный пик, принадлежащий серосодержащим соединениям (сульфонам).

В первую очередь был исследован состав алкилбензолсульфокислоты, чтобы иметь точные сведения о составе данного продукта. Все алкилбензолсульфокислоты (АБСК) исследовали методом ИК-спектроскопии, т.к. кислоты не представляется возможным определить индивидуальный состав АБСК методом ГХ-МС.

По полученным данным структурного анализа АБСК определено наличие таких веществ как: ароматические соединения – алкилбензол; сульфогруппа – SO_3H . Присутствует сигнал группы – OH .

Поэтому можно сделать заключение о том, что в смеси присутствуют преимущественно алкилбензолсульфокислоты. Спектры всех АБСК примерно одинаковы.

ГХ-МС является наиболее информативным методом анализа.

Результаты показали, что несulfурируемый остаток АБСК (июль 2015) содержит 83% непревращенных ЛАБ по сравнению остатком АБСК (ноябрь 2015, светлая кислота). В анализ несulfурируемого остатка АБСК (ноябрь 2015) свежей кислоты содержание ЛАБ составляет 89,1%, а через некоторое время кислота темнеет, анализ сделанный через 5 месяцев показывает сильное уменьшение содержания ЛАБ в несulfурируемом остатке. Чем темнее АБСК, тем меньше содержание ЛАБ в несulfурируемом остатке, и больше содержание нелинейных изомеров и других неидентифицированных соединений. Это заметно по тенденции изменения цвета АБСК за июль и ноябрь 2015 года.

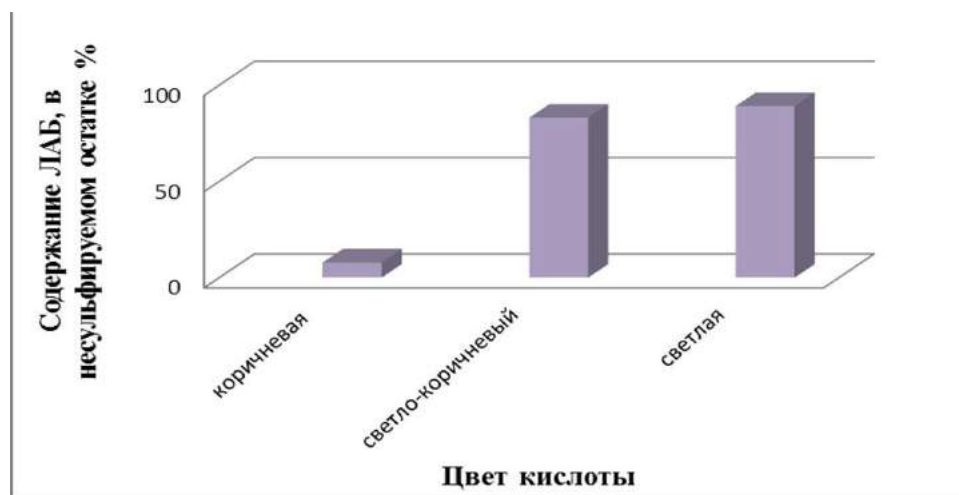


Рис. 1. Изменение цвета АБСК от содержания ЛАБ в несulfурируемом остатке

Сравнивая состав остатков между собой за разное время, можно отметить, что преимущественными соединениями являются ЛАБ ($C_{12}H_{25}$ и $C_{13}H_{27}$). Сравнивая по сырью ЛАБ, можно заключить, что чем выше содержание целевых компонентов в ЛАБ, (например, июнь 2016), тем меньше неиндифицированных соединений в несulfурируемом остатке будет.

Несulfурируемый остаток, полученный из самой светлой АБСК, преимущественно состоит из непревращенных ЛАБ и сероорганических соединений (сульфонов). АБСК в процессе «старения» приобретает более темный цвет (и продолжает темнеть), при этом количество ЛАБ уменьшается, превращаясь в сульфоны и нелинейные изомеры.

Литература

1. Олонцев И.Ф., Ветошкин Ю.С. Тенденции развития производства и рынка СМС и товаров бытовой химии в России в XXI веке. – «Бытовая Химия». – 2005. – №20. – 4-8 с.
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭ-нефтехим. – 2011. – 429 с.
3. Color stabilization of alkylarenesulfonic acids. Pat. US2880235. Monsanto Chemicals. 2011

РАСЧЕТ СТАДИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Т.А. Шафран, Г.Ю. Назарова, В.И. Стебенева

Научный руководитель профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

К числу перспективных процессов глубокой переработки нефтяного сырья относится каталитический крекинг, являющийся одним из основных крупнотоннажных процессов современного нефтеперерабатывающего комплекса. Назначением процесса каталитического крекинга наряду с производством высокооктанового бензина является получение пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций, являющихся ценным сырьем для нефтехимии.

В технологии каталитического крекинга используется микросферический цеолитсодержащий катализатор. Состав катализатора во многом определяет состав и выход целевых продуктов крекинга. В работе [1], посвященной исследованию превращений углеводородов вакуумного газойля в условиях каталитического крекинга, было показано, что активность и селективность цеолитсодержащего катализатора определяется составом, кислотностью, размером и формой пор каналов катализатора. При этом на селективность процесса, состав и выход целевых продуктов крекинга наряду с типом цеолитсодержащего катализатора оказывают влияние и условия осуществления крекинга. Среди основных технологических параметров реакторно-регенераторного блока процесса каталитического крекинга являются расход и температура сырья и водяного пара, кратность циркуляции катализатора, расход воздуха на регенерацию, температура регенерации и катализаторного потока после регенерации.

С повышением температуры процесса значительно увеличивается скорость вторичных реакций крекинга с образованием высокого выхода бензина и газообразных продуктов, а также кокса, отлагающегося на поверхности цеолитсодержащего катализатора.

Целью данной работы является определение количества окисленного кокса в процессе регенерации цеолитсодержащего катализатора крекинга и степени его аморфности.

Объектом исследования является микросферический цеолитсодержащий катализатор крекинга, который содержит в своем составе ультрастабильный цеолит Y в декатионированной форме, цеолит ZSM-5 в H-форме