



«ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ БІЛІМ - 2017»

студенттер мен жас ғалымдардың XII Халықаралық ғылыми конференциясының БАЯНДАМАЛАР ЖИНАҒЫ

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

XII Международной научной конференции студентов и молодых ученых «НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ – 2017»

PROCEEDINGS

of the XII International Scientific Conference for students and young scholars «SCIENCE AND EDUCATION - 2017»



14thApril 2017, Astana



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ Л.Н. ГУМИЛЕВ АТЫНДАҒЫ ЕУРАЗИЯ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

«Ғылым және білім - 2017» студенттер мен жас ғалымдардың XII Халықаралық ғылыми конференциясының БАЯНДАМАЛАР ЖИНАҒЫ

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ XII Международной научной конференции

студентов и молодых ученых «Наука и образование - 2017»

PROCEEDINGS

of the XII International Scientific Conference for students and young scholars «Science and education - 2017»

2017 жыл 14 сәуір

Астана

УДК 378

ББК 74.58

F 96

F 96

«Ғылым және білім — 2017» студенттер мен жас ғалымдардың XII Халықаралық ғылыми конференциясы = The XII International Scientific Conference for students and young scholars «Science and education - 2017» = XII Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Наука и образование - 2017». — Астана: http://www.enu.kz/ru/nauka/nauka-i-obrazovanie/, 2017. — 7466 стр. (қазақша, орысша, ағылшынша).

ISBN 978-9965-31-827-6

Жинаққа студенттердің, магистранттардың, докторанттардың және жас ғалымдардың жаратылыстану-техникалық және гуманитарлық ғылымдардың өзекті мәселелері бойынша баяндамалары енгізілген.

The proceedings are the papers of students, undergraduates, doctoral students and young researchers on topical issues of natural and technical sciences and humanities.

В сборник вошли доклады студентов, магистрантов, докторантов и молодых ученых по актуальным вопросам естественно-технических и гуманитарных наук.

УДК 378

ББК 74.58

ОБЕССЕРИВАНИЕ НЕФТЯНЫХ ПРОДУКТОВ

Копишев Эльдар Ертаевич¹ Кинаят Диана Рахаткызы² Самарканова Гульдана Бакытжанкызы²

 $eldar_kopishev@mail.ru$ к.х.н., старший преподаватель ЕНУ им. Л.Н. Гумилева 1 студенты ЕНУ им. Л.Н. Гумилева 2

Значительный объем сернистых и высокосернистых нефтей в мировых запасах углеводородного сырья и постоянный рост потребления продуктов их переработки, в которых содержание серы строго регламентировано, делает актуальной задачу поиска новых экономически эффективных технологий снижения содержания общей серы в продуктах первичной и вторичной переработки нефти, а также на стадии ее подготовки к переработке [1]. Серосодержащие соединения отрицательно влияют на многие эксплуатационные свойства нефтепродуктов: у автомобильных бензинов снижается стабильность, восприимчивость к присадкам, увеличиваются способность к нагарообразованию и коррозионная агрессивность. Серосодержащие соединения также являются активными каталитическими ядами для многих процессов нефтепереработки, при их длительном воздействии отравление катализаторов носит необратимый характер [2].

Для удаления сернистых соединений из углеводородных фракций широко процесс гидроочистки, В ходе которого происходит сероорганических соединений с образованием углеводородов и сероводорода [3,4]. Улучшением катализаторов и аппаратуры, оптимизацией условий процесса гидроочистки можно получить моторное топливо, удовлетворяющее самым строгим стандартам [5,6], но возможности гидрооблагораживания практически достигли предела и довести содержание серы в нефтепродуктах до 0,001 масс. % и ниже с помощью этого метода экономически не выгодно [7]. В связи с этим 6 особую актуальность приобретает поиск новых, нетрадиционных методов удаления серы из моторных топлив, например в качестве альтернативы гидроочистке можно рассматривать безводородные способы удаления сернистых соединений, из которых наиболее перспективным представляется окислительное обессеривание. Существуют различные окислительные методы очистки нефтепродуктов от сернистых соединений. Мы рассмотрели наиболее эффективные.

Метод окислительного обессеривания с использованием алкилпероксидов.

Объектом исследования являлся керосин, который содержал в качестве примеси дибензотиофен, окисляли трет-бутилгидропероксидом [8]. Данный процесс проводили в проточном реакторе в присутствии катализатора, в качестве которого могут выступать оксиды тугоплавких металлов. С помощью исследования их каталитической активности было установлено, что более эффективным является оксид молибдена МоОЗ. Наибольшая скорость зафиксирована при 16% катализатора, а при дальнейшем повышении его количества, скорость окисления падает. Преимуществом данного алкилпероксида является то, что очищенная с помощью него фракция не образует несмешивающихся фаз, что устраняет проблемы с их разделением.

Метод окислительного обессеривания пероксидом водорода.

Данным методом окисляли легкий газойль с содержанием серы 1,35%, а также вакуумный газойль с содержанием серы 2,17%. Окислителем выступали пероксид водорода и муравьиная кислота [9]. После переработки количество остаточной серы стало 0,01%.

Другой эксперимент с теми же самыми реагентами заключался в окислении дизельного топлива с содержанием серы 1,19% [10]. Мольное соотношение S:H2O2

составляло 1:4, а H2O2:HCOOH - 3:4. В качестве экстрагентов выбрали ДМФА и ацетонитрил. По полученным результатам было установлено обессеривание на более 90 отн. % .

Обессеривание дизельного топлива проводили также с помощью гетерогенных катализаторов. Например, оксиды вольфрама и циркония WOx/ZrO2. Экстрагентами являлись: у-бутиролактон, ДМФА, 2-этоксиэтанол или ацетонитрил, при температуре 333 К и атмосферном давлении [11]. А в результате действия катализаторов молибден/оксид алюминия содержание серы в дизельной фракции снижается с 350 до 10 ppm [12].

Обессеривание с использованием кислорода

Ввиду того, что некоторые окислители, такие как пероксид водорода или органические пероксиды, являются взрывоопасными и дорогостоящими, появляется необходимость поиска новых недорогих окислителей, безвредных по отношению к окружающей среде и позволяющих реализовывать окислительное обессеривание с малыми затратами энергии. Одним из таких окислителей является кислород воздуха, дешевый, доступный и не доставляющий таких технологических трудностей, как разделение двухфазных систем.

В работе [13] проводили окисление модельной смеси дизельного топлива, состоящей из тиофена и додекана, в качестве гетерогенного катализатора использовали высшие оксиды ванадия и молибдена V2O5 и MoO3. Окисление додекана и смеси додекана с тиофеном (98 и 2 % мол.) проводили на лабораторной установке с изотермическим реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора в интервале 275-300 °C при атмосферном давлении. Для получения дизельного топлива, удовлетворяющего международным требованиям, степень извлечения сернистых соединений должна составлять 97-99 % [14]. Поэтому в приведенном анализе также был проведен эксперимент, включающий две стадии повторного окисления полученного продукта для достижения максимальной степени удаления серосодержащих соединений. В результате проведенных экспериментов получили следующие результаты: конверсия тиофена при окислении исходной смеси составляет 68,2 % мольн, а количество остаточного тиофена – 0,64 % мольн. Однако после двойного повторного реокисления оксидата конверсия тиофена возрастает до приемлемого значения – % мольн, а остаточное содержание серы снижается до удовлетворяющего 98.3 экологическим требованиям уровня -0,03 % мольн. Конверсия додекана в смеси с тиофеном в процессе каталитического окисления ниже конверсии чистого додекана, что связано с ингибированием тиофеном реакции окисления алкана или с адсорбционной конкуренцией между тиофеном и додеканом.

В статье [15] использовали тетранитрофталоцианин железа для окисления серосодержащих соедиений молекулярным кислородом в углеводородном растворителе в безводных условиях. Активность катализатора зависит от распределения электронной плотности в фталоцианиновом ароматическом кольце. Замещение электроноакцепторной донорными, такими как NH2, способствует снижению активности NO2 группы используемых катализатораов. Для окислительной десульфуризации была использована другая система действием молекулярного кислорода, где в качестве катализатора применяли смесь соли кобальта и альдегид [16]. Авторами проведена десульфуризация модельных топлив, состоящих из бензола и дибензотиофена. В результате реакции был получен почти количественный выход сульфона дибензотиофена в течение 15 мин. Сульфоновое производное дибензотиофена может быть легко удалено из модельного топлива адсорбцией на силикагеле или оксиде алюминия.. С помощью окислительной системы, состоящей из ацетата кобальта, альдегида и молекулярного кислорода и последующей адсорбции продуктов окисления на оксиде алюминия содержание сернистых соединений в образце коммерческого дизельного топлива было снижено с 193 ppm до менее 5 ppm серы, что соответствует удалению более чем 97% серы в топливе. В данном процессе достигается высокая глубина очистки от ССС, также этот процесс может быть легко реализован на установках щелочной очистки после проведения незначительной реконструкции, но он позволяет очищать топливо только от легких меркаптанов [17].

Обессеривание с использованием озона

В статье [18] было проведено окислительное обессеривание с помощью системы пероксид водорода/озон в ионной жидкости гексафторфосфат 1-бутил-3- метилимидазолия. В работе использовались различные обессеривающие системы: экстракция ионной жидкостью, экстракция с окислением пероксидом водорода, экстракция с окислением озоном, экстракция с окислением пероксидом водорода и озоном. Экстракцией ионной жидкостью можно добиться удаления 41,9% серы; при добавлении пероксида водорода или озона степень удаления серы увеличивается до 46,5% и 64,3% соответственно. Одновременным использованием пероксида водорода и озона можно добиться 98,6% удаления серы.

В работе [19] была доказана возможность использования озона для облагораживания тяжелого нефтяного и газоконденсатного сырья. Анализу подвергали газоконденсатный мазут АГПЗ, сероочистка заключалась в его озонировании и последующей экстракции окисленных сернистых соединений обводненным ацетоном (с содержанием воды 4% масс и 10% масс). Мазут разделяли на ароматическую и парафиновую составляющие. В ароматической части концентрируются сернистые соединения, растворимые в ацетоне и близкие по химическому сродству к полиароматическим соединениям. Исследования показали, что наилучший результат обессеривания мазута достигается при использовании в качестве экстрагента минимально обводненного ацетона, но ацетон, содержащий 10% воды, имеет наилучший показатель по выходу очищенного мазута. Общее содержание серы в результате эксперимента снизилось с 3,3 % масс. до 1,2% масс. (ацетон, обводненный с 4 % воды) и 1,6% масс. (ацетон, обводненный с 10% воды).

Озонолиз прямогонных дизельных фракций позволяет решать задачу глубокого обессеривания топлив без применения катализаторов, водородсодержащих газов и высоких температур, и одновременно получать концентраты сульфоксидов и/или сульфонов, применяющихся в промышленности в качестве эффективных экстрагентов металлов, флотоагентов и других ценных веществ[20]. Вместе с тем прямое озонирование нефтяных фракций имеет ряд существенных недостатков, связанных с взрывоопасностью смесей топлив с озоном. Поэтому использование озона в качестве окислителя имеет перспективы только при отсутствии непосредственного контакта озона с топливной фазой[21].

Все вышеупомянутые безводородные методы обессеривания нефти, газового конденсата и нефтепродуктов весьма эффективны, они позволяют существенно снизить общее содержание серы с минимальными эксплуатационными и капитальными затратами, но они имеют ряд недостатков. При экстракционном обессеривании особое внимание необходимо уделять подбору растворителя, к которому предъявляются достаточно высокие требования, и в ряде случаев для обессеривания различных нефтяных фракций требуется подбирать экстрагент, который подходит конкретно для данного топлива. Только при верном выборе растворителя, соответствующего большинству предъявляемых требованиям, процесс становится экономически целесообразным. К тому же, уровень сероочистки обычно составляет 50%. Достичь более высокого уровня сероочистки данным методом можно только после ряда повторяющихся циклов экстракции, сопровождающихся потерями целевой фракции. Основные недостатки адсорбционных процессов очистки: снизить содержание серы во фракциях до требуемых международных норм невозможно, цикличность процесса, значительный расход газа на регенерацию адсорбента (до 10% объема обрабатываемого газа), причем газы регенерации обычно сжигаются, что ведет к безвозвратным потерям газа и серы, к тому же происходит сильное загрязнение атмосферы. Окислительное обессеривание весьма эффективно, но у применяемых окислителей есть некоторые минусы, которые ограничивают применение данных катализаторов в промышленных масштабах. Например, алкилпероксиды позволяют значительно снизить содержание серы (до 97%), но эти

окислители отличаются высокой ценой, этот существенный недостаток не дает возможности применять алкилпероксиды в промышленности. Применение кислорода для удаления серы из нефти, газового конденсата и различных нефтяных фракций без каких-либо дополнительных катализаторов малоэффективно, достичь необходимого уровня сероочистки не удается, но кислород является дешевым окислителем, что является его значительным достоинством, но использование дополнительных катализаторов в комбинации с кислородом резко удорожает процесс обессеривания. Основным недостатком озонолитического обессеривания является неселективность данного метода. В результате озонирования окисляются не только ССС, подлежащие удалению, но и ряд углеводородов, которые необходимы для сохранения эксплуатационных свойств нефтепродуктов[22]. Хотя электрохимический метод обессеривания не требует высоких температур и давлений, как самостоятельный метод удаления серы из нефти и топлив, его использовать нельзя, так как он не позволяет удалить ССС до требуемых норм, поэтому обязательна дополнительная обработка окисленного продукта экстрагентами. Анализ литературы показал, что общепризнанных мировых норм по серосодержанию в топливах можно добиться лишь комбинацией различных безводородных методов обессеривания, например, окисление и экстракция или окисление и адсорбция, электрохимическое окисление с последующей экстракцией в присутствии пероксида водорода. Но безусловные достоинства этих методов заключаются в том, что они не требуют затрат больших количеств водорода, высоких температур и давлений, а аппаратурное оформление данных процессов отличается простотой.

Список использованных источников

- 1. Рудяков Е.В. и др. Система оценки качества топлива, масел и специальных жидкостей. Иркутск: Изд-во Иркутского гос.техн.университета, 2013. -56 с.
- 2. Гриднева Е.С., Десульфурация нефтепродуктов под действием ультразвука: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (20.05.10) Москва, 2010. 28 с.
- 3. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. 669 с.
- 4. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологические и экологические аспекты. М.: Техника, 2001. 384 с.
- 5. Huo Q., Gong Y., Dou T. Novel Micro- and Mesoporous Composite Molecular Sieve Assembled by Zeolite L Nanocrystal and its Performance for the Hydrodesulfurization (HDS) of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Gasoline // Energy&Fuels. 2010. V. 24. № 7. P. 3764 3771.
- 6. Landau M.V., Kogan L.O., Herskowi M. Tail-selective hydrocracking of heavy gas oil in diesel production. Studies in Surface Science and Catalysis // Catalysis Today. 1997. V. 36. № 4. P. 371 378.
- 7. Bosmann A., Datsevich L., Jess A. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids // Chem. Commun. 2001. V. 24. № 24. P. 2494 2495.
- 8. Wang D., Qian E., Amano H. Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide // Applied Catalysis A: General. 2003. V. 253. P. 91 99.
- 9. Otsuki S. et al. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction // Enegy and Fuels. 2000. V. 14. № 6. P. 1232 1239/
- 10. Кривцова К.Б., Кривцов Е.Б. Удаление сернистых соединений из дизельной фракции комбинацией окисления и экстракции // Известия томского политехнического университета. 2011. В. 319. № 3. С. 116 120.
- 11. Torres-Garcia E. et al. Oxidative desulfurization (ODS) of organosulfur compounds catalyzed by peroxo-metallate complexes of WOx-ZrO2: Thermochemical, structural and reactivity indexes analyses // Journal of Catalysis. 2011. V. 282. № 1-2. P. 201 208.
- 12. Gutierrez J., Fuentes G. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the

- Mo/Al2O3-H2O2 system: The effect of system parameters on catalytic activity. Applied Catalysis A: General. 2008. V. 334. P. 366 373.
- 13. Вишнецкая М.В., Вахрушин П.А. Окислительное десульфирование дизельного топлива на ванадий-молибденовых катализаторах // Труды нефти и газа им. И.М.Губкина. 2011. В. 264. № 3. С. 69 77
- 14. Постановление правительства РФ от 12.10.2009 г. № 609 «Об утверждении технического регламента «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории РФ, вредных (загрязняющих) веществ» (с изменениями от 27.11.2006 г., 26.11.2009 г., 8.12.2010 г.)
- 15. Nanfang T., Xiaoping Z., Zongxuan J. Oxidation of dibenzothiophene using oxygen and a vanadophosphate catalyst for ultra-deep desulfurization of diesels // Chinese Journal of Catalysis. 2014. V. 35. P. 1433 1437
- Xinrui Z., Juan Li, Xiuna W., Kun J. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on molecular oxygen and iron phthalocyanine // Fuel Processing Technology. 2009. V. 90. P. 317 – 323
- 17. Murata S., Murata K., Kidena K. A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes # Energy and Fuels. 2004. V. 18. P. 116 121.
- 18. Лапидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. Часть 1. Первичная переработка углеводородных газов. М.: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2004. 242 с.
- 19. Вержичинская С.В., Мостовая У.Л., Тройников А.Д., Яровая О.В. Процесс каталитического окисления меркаптанов // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. XXVI. В. 134. № 5. С. 53 56.
- 20. Лунин В., Попович М., Ткаченко С. Физическая химия озона // М. Изд-во МГУ, 1980.-480 с.
- 21. Jianlong W., Dishun Z., Li K. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using ozone and hydrogen peroxide in ionic liquid // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 527 529.
- 22. Казаков А.А., Тараканов Г.В. О возможности использования озона для облагораживания тяжелого нефтяного и газоконденсатного сырья // Вестник Астраханского государственного технического университета. 2011. В. 2. С. 65 68.

УДК 677.027.43

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КРАШЕНИЯ ПОЛИЭФИРНЫХ ТКАНЕЙ ДИСПЕРСНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Кульнев Александр Олегович, Жерносек Сергей Васильевич, Ровдо Андрей Анатольевич

Витебский государственный технологический университет, Витебск, Беларусь. Научные руководители: Н.Н. Ясинская, В.И. Ольшанский

Для крашения текстильных материалов из полиэфирных волокон широко используют дисперсные красители, которые имеют маленький размер молекул, являются полярными органическими соединениями, малорастворимыми в воде [1]. Ограниченная растворимость $(0,1-150\ \text{мг/л})$ обусловлена наличием в малых по размерам молекулах сильнополярных групп $(-NO_2;\ -OH;\ -NH_2;\ -NHR$ и др.). Растворимость красителей увеличивается при температуре выше 80°C и в присутствии поверхностно—активных веществ.

Красильные растворы данного типа представляют собой высокодисперсные системы, в которых частицы красителя находятся как в мономолекулярной (растворимой), так и в твёрдой фазах. По мере поглощения волокном молекул красителя, в раствор переходит дополнительное количество красящего вещества. Таким образом, крашение всегда проводят