

ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Зыкова Анастасия Александровна

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ  
АЛКИЛБЕНЗОЛОВ СЕРНЫМ АНГИДРИДОМ В МНОГОТРУБНОМ  
ПЛЕНОЧНОМ РЕАКТОРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
НЕСТАЦИОНАРНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ**

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий

Томск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

**Научный руководитель:**

**Долганова Ирэна Олеговна**

к.т.н., Национальный исследовательский Томский политехнический университет, инженер ОХИ ИШПР

**Официальные оппоненты:**

**Загоруйко Андрей Николаевич**

д.т.н., профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, ведущий научный сотрудник

**Кудряшов Сергей Владимирович**

д.х.н., профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования

Защита состоится «01» июня 2023 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.33 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43а, корпус 2, 225 ауд.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте [dis.tpu.ru](http://dis.tpu.ru) при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «...» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета ДС.ТПУ.33  
к.т.н.



Долганова И.О.

## Общая характеристика работы

### *Актуальность работы*

В последние двадцать лет мировой рынок поверхностно-активных веществ и моющих средств характеризуется постоянным ростом спроса, а последние годы являются крайне показательными. По прогнозам 2016 года мировой рынок поверхностно-активных веществ и моющих средств в 2021 году оценивался в 39,6 млрд. долларов США, однако в настоящем этот показатель оценивается в 42,1 млрд. долларов США. Большинство потребительских продуктов и промышленных средств содержит в своем составе анионные ПАВ и составляют 60% всех производимых поверхностно-активных веществ (ПАВ) для синтетических моющих средств (СМС).

Алкилбензолсульфоокислоты (АБСК) находят свое применение в качестве основы СМС и в промышленности благодаря моющей способности, хорошей первичной биоразлагаемости, а также экологической безопасности.

Процесс сульфирования алкилбензолов в настоящее время – основной путь по производству алкилбензолсульфонатов. В настоящее время процесс сульфирования преимущественно проводят в пленочных реакторах. Сульфирование алкилбензолов (АБ) в многотрубном пленочном реакторе серным ангидридом сопровождается высоким тепловыделением, с этой целью производится отвод тепла с помощью подачи воды в межтрубное пространство. Также процесс осложняется образованием вязких побочных компонентов, которые препятствуют равномерному течению пленки жидкости. Нарушение гидродинамического режима течения жидкости в реакторе приводит к ухудшению качества получаемых АБСК. С целью удаления побочных продуктов из реакционного пространства производится полная остановка технологического процесса и промывка трубок реактора водой.

Повышение ресурсоэффективности процесса (увеличение длительности межпромывочных циклов и повышение качества получаемых АБСК) возможно при проведении исследования влияния основных технологических параметров проведения процесса на выход и качество получаемого продукта.

Проведение экспериментальных исследований на промышленных установках на уровне, обеспечивающем достоверность исследований, является трудоемким, затратным и не гарантирующим практически значимого результата. Решение этой многофакторной задачи оптимизации работы реакторного оборудования наиболее эффективно можно решить с использованием математических моделей, построенных на физико-химической основе.

**Целью работы** является повышение эффективности процесса сульфирования алкилбензолов путем оптимизации режимных и конструкционных параметров многотрубного пленочного реактора с использованием метода математического моделирования.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе.

2. Определение термодинамических и кинетических параметров реакций, протекающих при проведении процесса сульфирования алкилбензолов в многотрубном пленочном реакторе, разработка и верификация математической модели процесса сульфирования.

2. Установление закономерностей гидродинамических параметров течения газожидкостного потока в многотрубном пленочном реакторе при проведении процесса сульфирования алкилбензолов ангидридом серной кислоты при синтезе алкилбензолсульфоокислот и их влияние на скорость образования и накопления вязких побочных продуктов процесса.

3. Определение зависимости интенсивности тепломассопереноса и скорости диффузии молекул сульфировующего газа в органическую фазу от толщины пленки алкилбензолов и времени контакта фаз;

4. Проведение прогнозных и оптимизационных расчетов с разработкой практических рекомендаций по повышению ресурсоэффективности процесса сульфирования, а также определение оптимальных конструкционных параметров пленочного реактора сульфирования для достижения наибольшей интенсивности тепло- и массообмена с применением математической модели.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ поддержки проектов фундаментальных научных исследований, выполняемые молодыми учеными, обучающимися в аспирантуре №20-38-90103, грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых №МД-4011.2021.4 и №МК-163.2020.3, гранта РФФИ № 19-73-00029.

### **Научная новизна**

1. На основе впервые установленных физико-химических закономерностей целевых и побочных реакций, протекающих в процессе сульфирования алкилбензолов серным ангидридом, предложен подход к повышению эффективности работы промышленного реактора и оптимизации конструкции пленочного аппарата, обеспечивающие увеличение длительности межпромывочных циклов до 45% и получение алкилбензолсульфоокислот с концентрацией не ниже 97%.

2. Установлено, что активность реакционной среды процесса сульфирования снижается в результате протекания побочных реакций,

приводящих к образованию вязких продуктов, таких как сульфоны и тетралины вдоль стенки пленочного реактора. Снижение времени контакта АБ с серным ангидридом с 27 до 19 секунд приводит к увеличению критерия Рейнольдса и коэффициента массоотдачи, что приводит к увеличению выхода целевого продукта и длительности межпромывочных циклов. Увеличение расхода АБ в реактор с 3500 до 4500 кг/час приводит к увеличению продолжительности межпромывочных циклов 16-25%.

3. Установлено, что увеличению выхода целевого продукта способствует увеличение давления в реакторе сульфирования, снижение мольного соотношения  $\text{SO}_3$ :алкилбензолы с 1,08 до значения 0,97 и увеличение концентрации серного ангидрида в газовой смеси.

### ***Научные положения, выносимые на защиту:***

1. Формализованная схема превращений веществ в реакторе сульфирования алкилбензолов, включающая реакции образования высоковязких компонентов, обеспечивает чувствительность математической модели к составу исходного сырья и прогнозирование выхода и концентрации алкилбензолсульфоокислот и серной кислоты.

2. Математическая модель процесса сульфирования алкилбензолов, учитывающая зависимость активности реакционной среды от содержания высоковязких компонентов, а также интенсивность массопереноса от гидродинамических характеристик движения пленки алкилбензолов, позволяет прогнозировать длительность межпромывочных циклов работы реактора сульфирования

3. Оптимальные режимные и конструкционные параметры многотрубного пленочного реактора сульфирования алкилбензолов обеспечивают интенсификацию процессов массопереноса за счет снижения диффузионных осложнений и, соответственно, увеличение концентрации алкилбензолсульфоокислот в продуктивном потоке.

### ***Практическая ценность***

1. Разработанная моделирующая система процесса сульфирования алкилбензолов в многотрубном пленочном реакторе позволяет прогнозировать влияние технологических параметров процесса и состава сульфируемого сырья на качество выходного потока и продолжительность межпромывочных циклов на заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ», г. Кириши (свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2021664679).

2. Исследования влияния основных технологических параметров процесса сульфирования на качество получаемого продукта и продолжительность межпромывочных циклов применимы для повышения ресурсоэффективности работы промышленной установки сульфирования алкилбензолов.

3. Определена оптимальная конструкция реактора сульфирования алкилбензолов в многотрубном пленочном реакторе при текущем расходе сырья в реактор 3500 кг/час, позволяющая увеличить длительность межпромывочных циклов до 43%: 40 реакционных трубок диаметром 43 мм, длина трубок 6 м.

4. Разработанная моделирующая система используется в образовательном процессе Национального исследовательского Томского политехнического университета при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Химическая технология». Акт об использовании в образовательном процессе Томского политехнического университета.

5. Подана заявка на патент. Зыкова А.А. Способ сульфирования линейных алкилбензолов / И.О. Долганова, И.М. Долганов, Е.Н. Ивашкина, А.А. Зыкова // Заявка № 2022126026 от 5.10.2022

6. Программный модуль расчета процесса сульфирования в пленочном реакторе с учетом массопереноса через границу раздела фаз и радиальной диффузии / Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, И.М. Долганов, И.О. Долганова, А.А. Зыкова (Солопова), А.А. Бунаев // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021664679. – 2021

7. Программный модуль расчета процесса сульфирования в многотрубном пленочном реакторе с учетом диффузии серного ангидрида в жидкую фазу / А.А. Бунаев, И.М. Долганов, И.О. Долганова, А.А. Зыкова, Е.Н. Ивашкина, Д.Ю. Сладков // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022683649 от 07.12.2022 г.

8. Акт о внедрении Компьютерной моделирующей системы процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе в обучающих и научно-производственных целях ООО «КРУ-Взрывпром», 2022 г.

### ***Личный вклад***

Состоит в проведении термодинамических исследований побочных реакций сульфирования алкилбензолов серным ангидридом, а также определении кинетических параметров протекающих реакций, проведении исследовательских и оптимизационных расчетов на разработанной математической модели процесса, получении экспериментальных закономерностей и их теоретическом обосновании, формулировке основных положений диссертационной работы, а также подготовке и публикации статей, участии в выполнении грантов и хозяйственных договоров. Результаты исследований, полученные лично Зыковой А.А. являются оригинальными.

### ***Апробация работы***

Результаты исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях

всероссийского и международного уровней: на международном научном форуме "Неделя науки", 2018-2019 г., г. Санкт-Петербург; на XX Международном семинаре "Физико-математическое моделирование систем", 2018 г., г. Воронеж; на XXIII Международном научном симпозиуме студентов и молодых учёных имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» 2019-2021 г., г. Томск; на Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени профессора Л.П.Кулева, 2019 -2022 г., г. Томск; на научно-технической онлайн конференции «Цифровые технологии в добыче и переработке углеводородов: от моделей к практике» 2020 г, г. Уфа; на IX Международной конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» с докладом «Математическое моделирование процесса сульфирования алкилбензолов с учетом массообмена», 2021 г., г. Томск; на XIV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники-2021», 2021 г., г. Уфа; на II национальной научной конференции «Наука XXI века: технологии, управление, безопасность», 2022 г., г. Курган.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 34 работ, в том числе 3 статьи в журналах из списка ВАК, 9 статей в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science, получено 1 авторское свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 121 странице машинного текста, содержит 39 рисунков, 23 таблицы, библиография включает 97 наименований.

## Содержание работы

*Во введении* обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

*В первой главе* проведен анализ современного состояния процессов сульфирования, рассмотрены способы повышения эффективности процессов сульфирования углеводородного сырья, сделаны следующие выводы:

1) широкое распространение процессов сульфирования, в том числе сульфирования АБ, обуславливает актуальность проведения исследований процесса с точки зрения гидродинамических и физико-химических закономерностей процесса, с возможностью получения результатов по повышению производительности установки реакторов сульфирования АБ;

2) общность химизма и механизма протекания процессов сульфирования диктует схожесть технологических особенностей: значительное выделение тепла при больших расходах жидкости и газа и достаточно малом времени контакта, проблема увеличения вязкости реакционной среды, обусловленная протеканием побочных реакций, сохраняется во всех технологиях сульфирования;

3) проведение жидкофазных реакций наиболее предпочтительно в газожидкостных реакторах пленочного типа, обладающих наименьшим гидравлическим сопротивлением.

*Во второй главе* дана характеристика объекта исследования, приведены результаты термодинамического анализа реакций процесса сульфирования АБ  $C_{10}$ - $C_{14}$  серным ангидридом.

Процесс получения АБСК состоит из следующих стадий (рисунок 1):

1. Дегидрирование алканов (преимущественно ряда  $C_{10}$  –  $C_{14}$ ) с получением смеси олефинов.

2. Гидрирование ди- и триолефинов до моноолефинов.

3. Алкилирование бензола олефиновыми углеводородами на жидком кислотном фтористоводородном катализаторе с получением алкилбензолов (АБ). HF-катализатор регенерируется в аппарате колонного типа.

4. Сульфирование алкилбензолов серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе с получением АБСК.

5. Ощелачивание алкилбензолсульфокислот с применением NaOH.

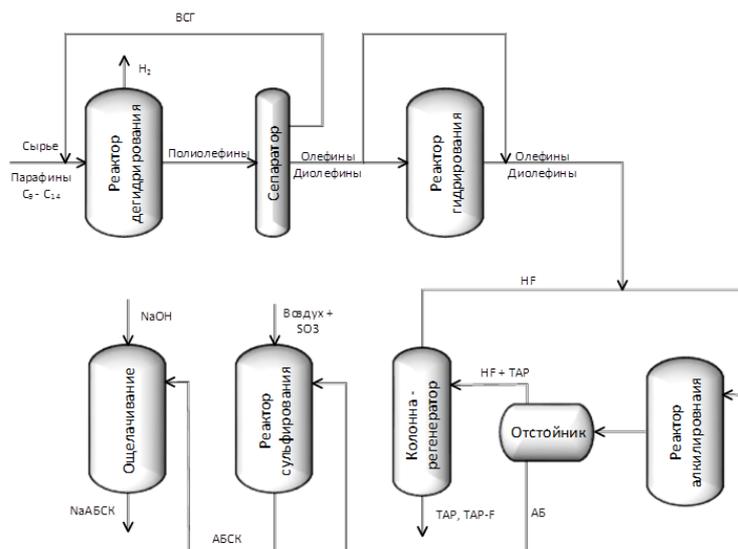
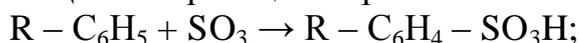


Рисунок 1. Стадии производства алкилбензолсульфокислот

Завершающей стадией в технологии производства является процесс сульфирования АБ серным ангидридом. Процесс сульфирования определяет качество конечного продукта – АБСК.

Исходя из анализа литературных источников и состава сырья, составлен список реакций, протекающих в процессе сульфирования АБ триоксидом серы:

1. Целевая реакция образования АБСК



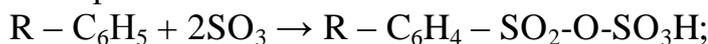
2. Образование сульфонов



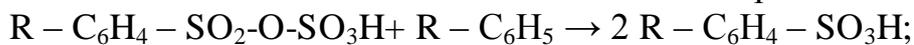
3. Образование ангидрида сульфоновой кислоты



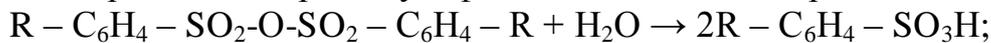
4. Образование ПСК



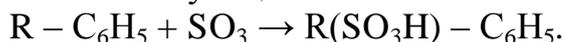
5. Взаимодействие ПСК с остаточным АБ с образованием АБСК



6. Гидролиз ангидрида сульфоновой кислоты с образованием АБСК



7. Сульфирование АБ с углеводородным радикалом непредельного строения в боковую цепь



Сульфоны, образующиеся в результате побочных реакций, входят в несulfированную часть, представляющую собой высоковязкий компонент, который оседает на стенках трубок реактора и нарушает гидродинамический режим течения органической жидкости.

Проведены квантово-химические расчеты для определения термодинамических параметров реакций процесса сульфирования АБ

серным ангидридом, которые позволили установить следующие закономерности:

1) термодинамическая вероятность реакций сульфирования алкилбензолов триоксидом серы с участием АБ различной длины и строения боковой цепи близка. Сульфирование преимущественно протекает в пара-положение;

2) термодинамическая вероятность реакций образования побочных продуктов, в том числе сульфонов, входящих в высоковязкий компонент, в условиях проведения промышленного процесса сульфирования составляет от (-94,2) до 0 кДж/моль при температуре 303 К и давлении 110 кПа. Данные реакции включены в схему превращений углеводородов и учтены при составлении математической модели реактора сульфирования;

3) установлено, что на термодинамическую вероятность протекания побочных реакций (образование сульфонов и ПСК) также не оказывает влияния длина боковой цепи АБ.

**В третьей главе** представлены результаты разработки математической модели процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом, проведен мониторинг работы установки сульфирования алкилбензолов.

В таблице 1 представлены термодинамические параметры существующих реакций, протекающих в процессе сульфирования алкилбензолов при температуре 303 К и давлении 110 кПа.

Таблица 1 – Термодинамические параметры реакций при температуре 303 К и давлении 110 кПа

№ реакции	Реакция	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$E_a$ , кДж/моль
1	$AB + SO_3 = ABCK$	-225,9	-209,8	38,0
2	$AB + ABCK = \text{сульфон} + H_2O$	0	-227,6	35,0
3	$\text{сульфон} + H_2O = AB + ABCK$	0	227,6	100,0
4	$ABCK + SO_3 = \text{анг}ABCK$	-47,7	-162,9	40,0
5	$AB + SO_3 = ПСК$	-94,2	-181,2	110,0
6	$AB + ПСК = ABCK$	-37,1	-140,7	100,0

Термодинамические параметры свидетельствуют о возможности протекания процесса при данных условиях, которые соответствуют условиям технологического процесса. Под несulfированными соединениями, образующимися в ходе реакций 2 и 7 (таблица 1), подразумеваются также некондиционные продукты процесса: спирты, эфиры, сульфоны, сультонны и др.

В результате рассмотрения механизма и химизма процесса сульфирования алкилбензолов, а также исходя из термодинамической вероятности протекания реакций, выделены основные целевые и побочные реакции.

Для уменьшения размерности математического описания разработана формализованная схема превращений углеводородов (рис. 2), составленная при использовании метода агрегирования по гомологическим принципам и структурно-химического подхода. При этом упрощенная модель удовлетворяет закону действующих масс, отклики исходной и упрощенной систем на единичные воздействия совпадают.

На основании вышеизложенного, принята следующая формализованная схема превращений (рисунок 2).



Рисунок 2. Формализованная схема превращений веществ в процессе сульфирования алкилбензолов

здесь  $k_1 - k_8$  – константы скоростей реакций.

На основании разработанной формализованной схемы превращений составлена кинетическая модель процесса сульфирования АБ.

В таблице 2 представлены выражения для скоростей протекающих реакций по компонентам.

Таблица 2 – Скорости изменения концентраций компонентов

Компонент	Выражение для скорости
АБ	$\frac{\partial C_{AB}}{\partial l} = -k_1 a_1 C_{AB} C_{SO_3} - k_2 a_2 C_{AB} C_{ABСК} - k_4 a_4 C_{ABСК} C_{SO_3}^2 -$ $-k_5 a_5 C_{AB} C_{SO_3}^2 - k_6 a_6 C_{AB} C_{ПСК} + k_8 a_8 C_{непредАБ} C_{SO_3}$
АБСК	$\frac{\partial C_{ABСК}}{\partial l} = k_1 a_1 C_{AB} C_{SO_3} - k_2 a_2 C_{AB} C_{ABСК} - 2k_4 a_4 C_{ABСК} C_{SO_3}^2 +$ $+k_7 a_7 C_{ангАБСК} C_{H_2O} + k_8 a_8 C_{непредАБ} C_{SO_3}$
ПСК	$\frac{\partial C_{ПСК}}{\partial l} = k_5 a_5 C_{AB} C_{SO_3}^2 - k_6 a_6 C_{AB} C_{ПСК}$
Ангидрид АБСК	$\frac{\partial C_{ангАБСК}}{\partial l} = k_4 a_4 C_{ABСК} C_{SO_3}^2 - k_7 a_7 C_{ангАБСК} C_{H_2O}$
Несульфированные соединения	$\frac{\partial C_{неСульф}}{\partial l} = k_2 a_2 C_{AB} C_{ABСК} + k_8 a_8 C_{непредАБ} C_{SO_3} - k_7 a_7 C_{неСульф} C_{H_2O}$
Вода	$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial l} = k_4 a_4 C_{ABСК} C_{SO_3}^2 - k_7 a_7 C_{ангАБСК} C_{H_2O} - k_8 a_8 C_{непредАБ} C_{SO_3}$
Серная кислота	$\frac{\partial C_{H_2SO_4}}{\partial l} = k_4 a_4 C_{ABСК} C_{SO_3}^2$
АБнепр	$\frac{\partial C_{непредАБ}}{\partial l} = -k_8 a_8 C_{непредАБ} C_{SO_3}$

Здесь АБнепр – непредельный алкилбензол, неСульф – несульфированный остаток, ангАБСК – ангидрид АБСК, непредАБ – АБ с непредельной боковой цепью.

Начальные условия:  $l = 0$ ,  $C_i = C_{0i}$ , где  $i$  — соответствующий углеводород.

В данном случае константы  $k_1 - k_8$  являются эффективными константами – представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий механизма реакций.

Выбор в качестве гидродинамической модели модели идеального вытеснения обусловлен критерием Пекле для многотрубного пленочного реактора сульфирования ( $Pe > 200$ ).

Модель процесса сульфирования дополнена коэффициентом массопереноса вещества из газовой фазы в жидкую. В модели учитываются следующие факторы: режим течения жидкости в трубчатом реакторе, интенсивность перехода  $SO_3$  в жидкую фазу, выделение тепла в ходе химических реакций, скорость изменения скорости химической реакции от концентрации высоковязкого компонента (ВВК).

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{d\tau} = k_j \cdot a \cdot C_i \\ \rho C_p \frac{dT}{d\tau} = \pm \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j \end{cases} \quad (1)$$

Н.у.: при  $t=t_0$   $C=C_0$ ;  $T=T_0$ .

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента, моль/л;  $k_j$  – константа скорости  $j$ -ой реакции, л/(моль·с);  $\tau$  – время пребывания реагентов в реакционной зоне, сек;  $-\Delta H_j$  – теплота химической реакции, Дж/моль;  $W_j$  – скорость

химической реакции,  $\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ ;  $C_p$  – массовая теплоемкость реакционной смеси,  $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ;  $\rho$  – плотность реакционной смеси,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $T$  – температура,  $\text{К}$ .

При этом

$$a = e^{-\alpha C_{\text{ВВК}}} \quad (2)$$

где  $a$  – активность реакционной среды, отн. ед.,  $C_{\text{ВВК}}$  – мольная доля ВВК в реакторе;  $\alpha$  – параметр, влияющий на изменение скорости  $j$ -ой реакции вследствие накопления ВВК.

Н.у.: при  $C_{\text{В.к.}}=0$   $\alpha=1$ ;

Гр.у.: при  $C_{\text{В.к.}}=1$   $\alpha=0$ .

Для оценки адекватности разработанной математической модели проведены расчеты и соотнесены с экспериментальными данными, полученные в режиме нормальной эксплуатации промышленной установки сульфирования АБ серным ангидридом в 2019-2020 гг.

В результате расчетов на математической модели получены значения концентрации АБСК и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение межпромывочных циклов (рисунок 3).

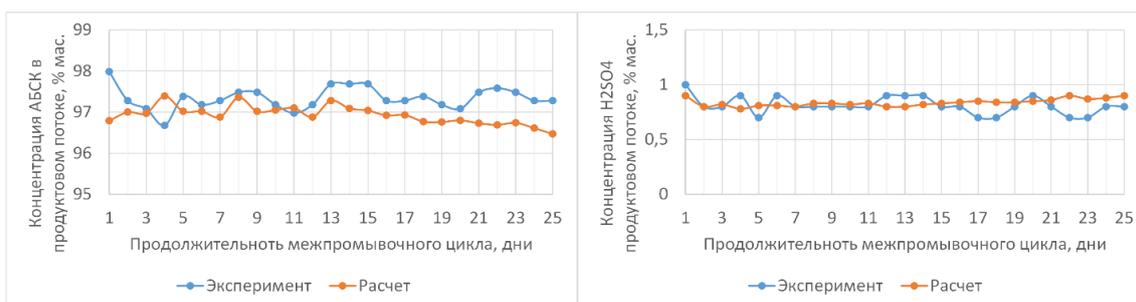


Рисунок 3. Изменение экспериментальной и расчетной концентрации алкилбензолсульфокислот и серной кислоты в течение межпромывочного цикла 27.12.2019 – 25.01.2020

Проведенные расчёты показывают, что средняя погрешность расчетов каждого из показателей не превышает 10%, что говорит о целесообразности дальнейшего применения данной модели для выполнения численных исследований. Значение рассчитанных критериев Стьюдента и Фишера говорит о том, различия сравниваемых величин статистически не значимы и уравнение регрессии адекватно описывает исследуемый процесс.

Проведен мониторинг работы установки сульфирования алкилбензолов. Продолжительность межпромывочного цикла реактора сульфирования обуславливается скоростью накопления высоковязкого компонента в трубках реактора. Для исследования влияния состава сырья на выход целевого продукта и продолжительность межпромывочных циклов проведен мониторинг работы установки сульфирования АБ серным ангидридом.

На рисунке 4 представлена корреляция выхода АБСК и доли легких ароматических соединений в сырье реактора сульфирования.

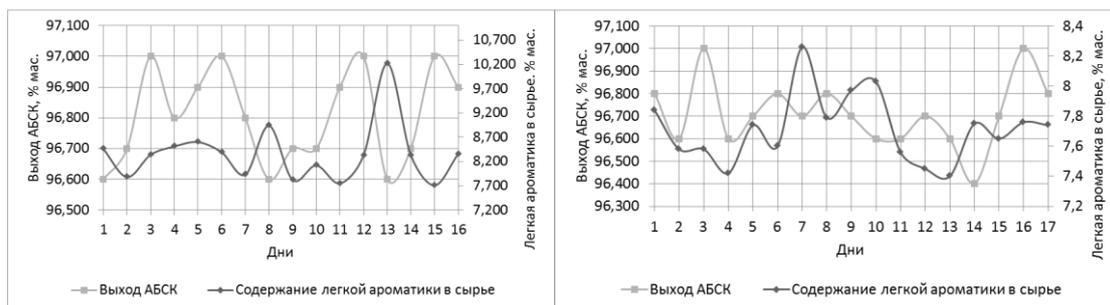


Рисунок 4. Зависимость выхода алкилбензолсульфоокислот от доли легких ароматических углеводов в сырье

Полученные результаты показывают обратную зависимость параметров, что говорит о том, на выход АБСК влияет содержание легких ароматических углеводов в сырье. Увеличение содержания легких ароматических соединений приводит к снижению выхода АБСК, что объясняется образованием большего количества вязких побочных продуктов.

Также наблюдается зависимость продолжительности длительности межпромывочного цикла от средней доли легких ароматических углеводов в сырье сульфирования.

Содержание непредельных ароматических соединений в реакционном потоке реактора сульфирования связано с бромным индексом АБ. Так как непредельные соединения активны в реакциях сульфирования в боковую цепь, то образуется побочный продукт – СК, который входит в состав несulfированного остатка и обладает большей вязкостью, чем целевой продукт (рисунок 5).

Таким образом, бромный индекс АБ оказывает обратное влияние на выход АБСК, однако ввиду незначительной массовой доли непредельных АБ и ДАБ в реакционной смеси (около 0,05%) нельзя говорить о значительном влиянии данного параметра на продолжительность межпромывочных циклов.

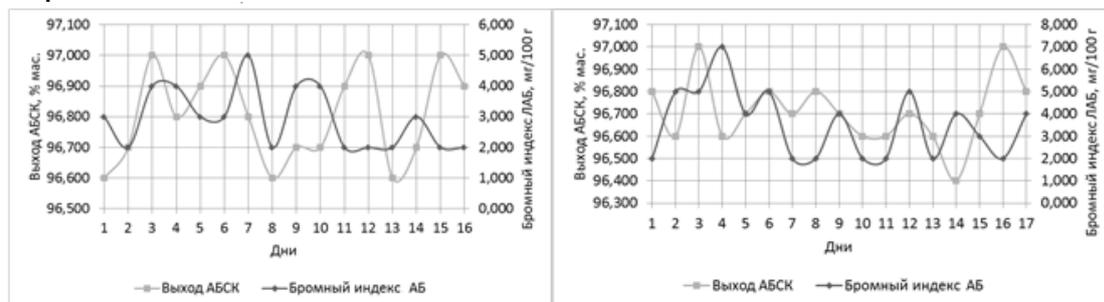


Рисунок 5. Зависимость выхода алкилбензолсульфоокислот от бромного индекса алкилбензолов

Образование СК происходит более медленно. За это время изменение структуры реакционной пленки вследствие изменения вязкости не успевает в полной мере сказаться на конверсии.

**В четвертой главе** приведены результаты разработки комплекса технологических решений по оптимизации процесса сульфирования АБ серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе.

В ходе проведенных исследований с использованием разработанной математической модели, установлены закономерности, отражающие влияние основных технологических параметров на количество и качество получаемой АБСК.

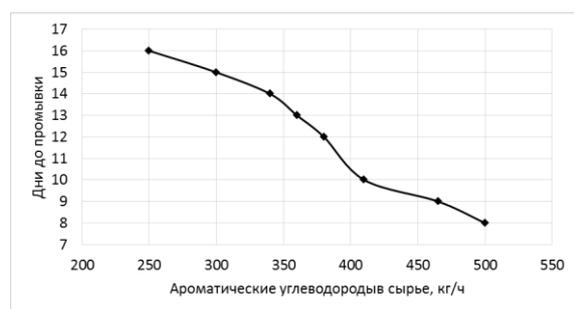


Рисунок 6. Зависимость продолжительности межпромывочных периодов от концентрации ароматических углеводородов в сырье (расчет по модели)

Увеличение количества легких ароматических соединений в сырье приводит к снижению выхода целевого продукта (рисунок 7). Установлено, что АБСК максимальной концентрации – 97 масс. % получена из сырья с концентрацией легких ароматических веществ, поступающих в реактор сульфирования с АБ, не превышающих 5,9 масс. %.

Уменьшение содержания ароматических соединений в сырье сульфирования приводит к увеличению продолжительности межпромывочных циклов, так как тетралины и сульфоны, являющиеся побочными продуктами процесса, образуются из ароматических соединений (рисунок 6).

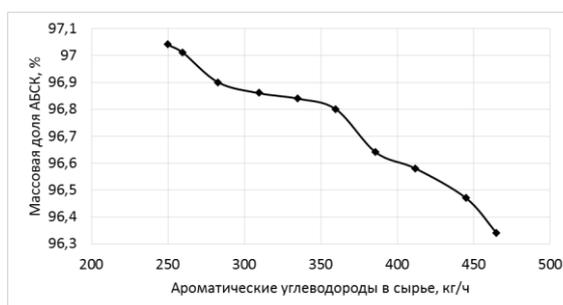


Рисунок 7. Зависимость выхода алкилбензолсульфо кислоты от содержания легких ароматических углеводородов в сырье (расчет по модели)

Содержание легких ароматических углеводородов в сырье влияет на оптимальный расход серы, подаваемой на сжигание (рисунок 8).

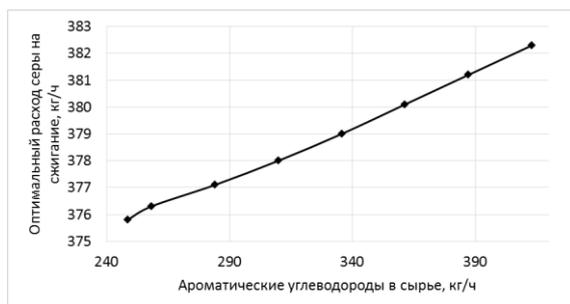


Рисунок 8. Зависимость оптимального расхода сжигаемой серы от содержания легких ароматических углеводородов в сырье (расчет по модели)

Увеличение количества легких ароматических соединений в сырье приводит к увеличению оптимального расхода сжигаемой серы с 375,8 кг/ч при содержании легких ароматических соединений в сырье 248,5 кг/ч до 382,3 кг/ч при 413,2 кг/ч.

Процесс сульфирования может проводиться в интервале температур от 30 до 55°C. Температура процесса сульфирования влияет на концентрацию высоковязкого компонента (рисунок 9).

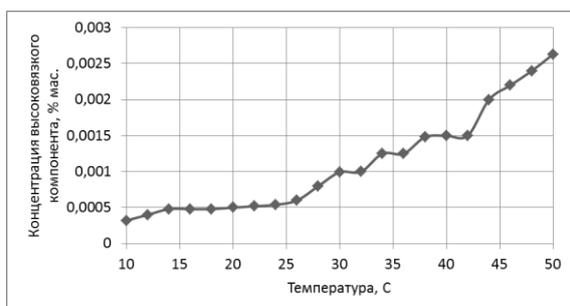


Рисунок 9. Зависимость концентрации высоковязкого компонента от температуры (расчет по модели)

С повышением температуры в реакторе увеличивается концентрация образовавшегося за 1 сутки высоковязкого компонента. Так, при температуре 10°C за сутки образуется 0,000321 %мас. высоковязкого компонента, при 30°C - 0,000992 %масс., а при 50°C - 0,00263 %масс.

Также исследовано влияние концентрации сульфлирующего агента SO<sub>3</sub> в газо-воздушной смеси на степень превращения АБ. Результаты расчетов представлены на рисунке 10.

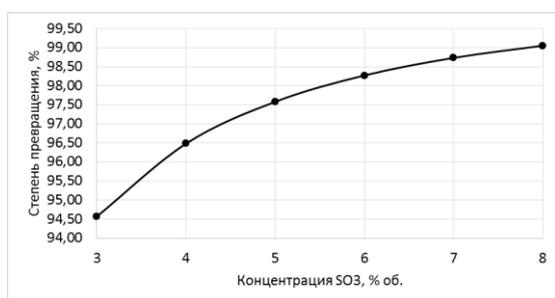


Рисунок 10. Зависимость степени превращения алкилбензолов от концентрации серного ангидрида в газо-воздушной смеси (расчет по модели)

Таким образом, при увеличении концентрации SO<sub>3</sub> в газо-воздушной смеси увеличивается массоперенос вещества в жидкую фазу и как следствие степень превращения АБ увеличивается.

Произведены расчеты при изменении мольного соотношения сульфорирующего агента к АБ. Регламентные значения для проведения процесса – мольное соотношение  $\text{SO}_3/\text{АБ}$  не должно превышать 1,08, при увеличении соотношения происходит резкое увеличение скорости образования побочных продуктов – сульфонов, входящих в состав несульфированного остатка АБСК. Кроме того, высокая концентрация сульфорирующего агента приводит к деалкилированию алкилбензола с образованием олефинов, которые, полимеризуясь, образуют смолистые соединения, ухудшающие цветовые характеристики товарного продукта.

Серный ангидрид обладает высокой химической активностью. При взаимодействии с водой он образует серную кислоту, при растворении в серной кислоте образует олеум. Серный ангидрид и серная кислота могут вызывать коррозию металлов.

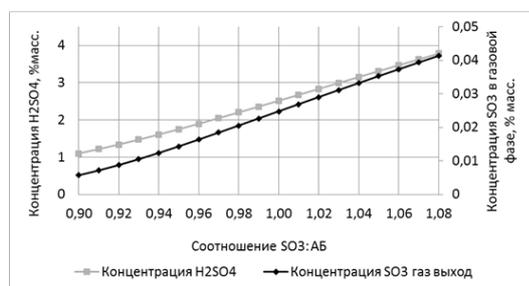


Рисунок 11. Зависимость концентраций серной кислоты и серного ангидрида на выходе из реактора от мольного соотношения реагентов (расчет по модели)

С целью снижения концентрации данных продуктов в выходном потоке произведены расчёты при изменении мольного соотношения реагентов. На рисунке 11 представлена зависимость концентраций серной кислоты и серного ангидрида в газовой фазе на выходе из реактора от мольного соотношения реагентов.

При уменьшении мольного соотношения происходит снижение концентраций серной кислоты и серного ангидрида в выходном потоке, так как большая часть  $\text{SO}_3$  взаимодействует с АБ.

При этом нормируемым показателем является массовая доля АБСК на выходе из реактора, данное значение не должна быть ниже 96%. Как можно увидеть на рисунке 12, при снижении мольного соотношения не происходит снижение концентрации АБСК ниже минимального значения.

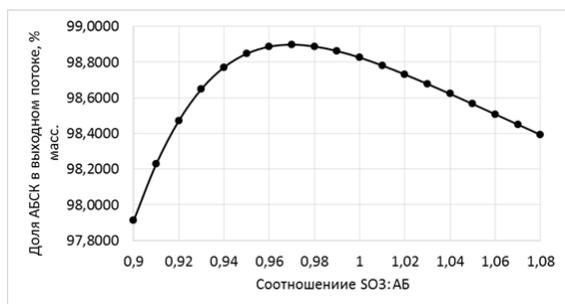


Рисунок 12. Зависимость выхода целевого продукта от мольного соотношения серный ангидрид/алкилбензолы (расчет по модели)

При уменьшении мольного соотношения SO<sub>3</sub>/АБ с 1,08 до 0,97 происходит увеличение выхода целевого продукта с 98,4 до 98,9 %мас. При дальнейшем снижении мольного соотношения, выход АБСК снижается, однако при соотношении 0,9 концентрация АБСК составляет 97,9 %мас.

Выполнены прогнозные расчеты зависимости степени превращения АБ от давления в реакторе сульфирования, результаты которых представлены на рисунке 13.

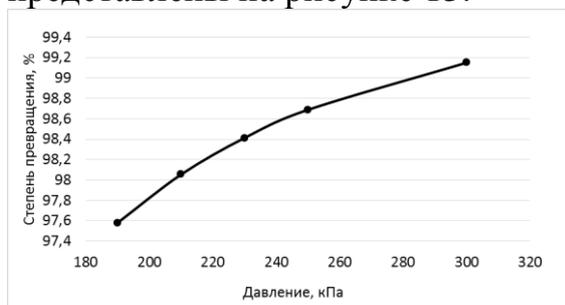


Рисунок 13. Зависимость степени превращения алкилбензолов от давления в реакторе (расчет по модели)

Таким образом, увеличение давления в реакторе приводит к увеличению степени превращения АБ.

В результате анализа полученных зависимостей выработаны рекомендации по оптимизации процесса получения АБСК в промышленных масштабах.

Выявлено, что снижение времени контакта положительно влияет на динамику накопления высоковязкого продукта, при этом выход АБСК значительно не снижается при времени контакта 19-27 секунд, что приводит к увеличению селективности процесса.

Установлена зависимость продолжительности межпромывочного цикла от конструкционных параметров реактора. Увеличение диаметра трубок в пленочном реакторе сульфирования АБ положительно влияет на продолжительность межпромывочного цикла, за счет снижения образования высоковязкого компонента, а также выход и качество целевого продукта. При количестве трубок n=40, диаметр трубок d=43 мм, длина трубки L=6 м отмечается снижение образования вязкого компонента без ухудшения качества получаемого АБСК вследствие увеличения коэффициента массоотдачи (таблица 3).

Таблица 3 – Расчеты продолжительности межпромывочного цикла при оптимизации конструкции реактора

Цикл	Продолжительность цикла		Увеличение длительности межпромывочного цикла при оптимизации, %	Увеличение выработки алкилбензол-сульфокислот при оптимизации, тонн
	без оптимизации	с оптимизацией по конструкции		
23.01.2019 - 08.02.2019	16	23	43,7	554,4
17.10.2019 - 03.11.2019	18	25	38,9	554,4
17.11.2019 - 09.12.2019	22	32	45,5	792,0

Оптимизация конструкции реактора позволяет увеличить продолжительность непрерывной работы реактора сульфирование до 50%, а также сократить число необходимых остановок производства, связанных с промывками трубок реактора. В свою очередь эти изменения ведут к получению большего количества АБСК. Так, за цикл работы в оптимальном режиме предприятие произведет на 554,4 т АБСК больше, чем при текущих условиях. Кроме того, при производстве одной промывки предприятие недопроизводит 26,4 т АБСК.

Таблица 4 – Расчеты продолжительности межпромывочного цикла при оптимизации расхода реагирующих веществ

Цикл	Продолжительность цикла		Увеличение длительности межпромывочного цикла при оптимизации, %	Количество дополнительно произведенных алкилбензол-сульфокислот после оптимизации, тонн
	без оптимизации	с оптимизацией по расходу		
23.01.2019 - 08.02.2019	16	20	25	316,9
17.10.2019 - 03.11.2019	18	21	16,7	237,6
17.11.2019 - 09.12.2019	22	26	18,2	316,9

Однако, изменение конструкции реактора – трудоемкий и дорогостоящий процесс, который, подразумевает полную остановку производства на время ремонтных работ. Альтернативой данному варианту повышения эффективности процесса сульфирования является увеличение расхода АБ на вход в реактор (таблица 4).

На действующем производстве средний расход АБ на входе в реактор на одной линии составляет 3500 кг/час. При этом, проектные

ограничения на реактор сульфирования составляют 4500 кг/час. При данном расходе время контакта  $\tau = 23$  секунды.

В результате оптимизации расхода АБ увеличение продолжительности межпромывочных циклов достигает 25%.

**В заключении** подведены итоги проведенного исследования, даны рекомендации по повышению ресурсоэффективности проведения процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе.

### **Основные выводы**

1. Установлено, что в реакторе сульфирования алкилбензолов серным ангидридом при условиях проведения промышленного процесса (температура 303 К, давление 110 кПа) имеет место протекание обратимых реакций образования сульфонов ( $\Delta G \approx 0$  кДж/моль), а также побочных компонентов, входящих в состав несulfированного остатка, что подтверждается значениями изменения энергии Гиббса реакций, лежащих в интервале от (-94,2) до 0 кДж/моль.

2. Математическая модель реактора сульфирования, дополненная параметром активности реакционной среды, зависящей от концентрации высоковязкого компонента и учитывающая тепло- и массообмен, позволяет прогнозировать продолжительность межпромывочных циклов работы реактора в зависимости от технологических параметров процесса и состава сырья.

3. Доказан эффект от поддержания оптимальных значений технологического режима работы реактора сульфирования. При соблюдении данных условий можно добиться увеличения значения степени превращения исходного сырья, близкого 100%.

4. С использованием математической модели определена оптимальная конструкция реактора сульфирования (40 реакционных трубок диаметром 43 мм, длина трубок 6 м), при которой достигается увеличение продолжительности межпромывочных циклов до 43%. Показано, что увеличение расхода сырья с 3500 до 4500 кг/час позволяет добиться увеличения длительности межпромывочных циклов до 25%, что достигается за счет снижения времени контакта реагирующих веществ в реакторе сульфирования.

## **Основные результаты опубликованы в работах:**

### **Статьи в центральной печати (перечень ВАК)**

1. **Зыкова (Солопова), А.А.** Создание математической модели плёночного реактора сульфирования линейного алкилбензола с учётом массопереноса / Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, И.М. Долганов, И.О. Долганова, А.А. Зыкова (Солопова), Д.Ю. Сладков // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2021 - №. 8. - С. 42-47

2. **Зыкова (Солопова), А.А.** Математическое моделирование работы установки сульфирования линейного алкилбензола в многотрубном пленочном реакторе / Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, И.М. Долганов, И.О. Долганова, А.А. Зыкова (Солопова) // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2020 - №. 12. - С. 22-28

3. **Зыкова (Солопова), А.А.** Влияние конструкционных и технологических параметров пленочного реактора сульфирования линейного алкилбензола на скорость образования побочных продуктов с применением метода математического моделирования / Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина (Михайлова), И.М. Долганов, А.А. Зыкова, И.О. Долганова, М.А. Пасюкова // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2020 - №. 2. - С. 42-49.

### **Статьи в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science**

4. **Zykova A.A.** Extending the Duration of Inter-Washing Cycles of a Multi-Tube Reactor for Linear Alkylbenzenes Sulfonation / I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, A.A. Zykova, E.D. Ivanchina, E.N. Ivashkina // Petroleum and Coal. – 2021 – Vol. 64(3). pp. 547-551

5. **Zykova (Solopova) A.A.** Influence of flowrate and composition of the alkanes dehydrogenation process feedstock on by-products concentration in the linear alkylbenzene sulfonic acid manufacturing technology / E.D. Ivanchina, E.N. Ivashkina, I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, A.A. Zykova (Solopova), M.A. Pasyukova // Catalysis Today. - 2021 - Vol. 378. - p. 1-15. doi: 10.1016/j.cattod.2020.12.010

6. **Zykova (Solopova) A.A.** Linear Alkylbenzenes Sulfonation: Design of Film Reactor and its Influence on the Formation of Deactivating components technology / E.D. Ivanchina, E.N. Ivashkina, I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, A.A. Zykova (Solopova), M.A. Pasyukova // Journal of Surfactants and Detergents. - 2020 - Vol. 23 - №. 6. - p. 1007-1015. doi: 10.1002/jsde.12458

7. **Zykova (Solopova) A.A.** Modeling the multistage process of the linear alkylbenzene sulfonic acid manufacturing / I.O. Dolganova, E.N. Ivashkina, I.M. Dolganov, A.A. Zykova (Solopova) // Chemical Engineering Research and Design. - 2019 - Vol. 147. - p. 510-519

8. **Zykova (Solopova) A.A.** Development of a Diffusion Mathematical Model for the Sulfonation of Linear Alkylbenzenes with Sulfuric

Anhydride in A Multitube Film Reactor / A.A. Zykova (Solopova), I.M. Dolganov, I.O. Dolganova, E.D. Ivanchina, E.N. Ivashkina // Petroleum and Coal. - 2021 - Vol. 63 - № 3. - p. 818-823

9. **Zykova (Solopova) A.A.** Mathematical Modeling of the Linear Alkylbenzene Sulfonation Process in A Multitube Film Reactor [Electronic resorces] / E.D. Ivanchina, E.N. Ivashkina, I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, A.A. Zykova (Solopova) // Petroleum and Coal. - 2021 - Vol. 63 - №. 1. - p. 245-251

10. **Zykova (Solopova) A.A.** Zykova (Solopova) A. A. , Pasyukova M. A. , Bunaev A. A. , Dolganova I. O. Performing the calculations on LAB sulfonation parameters using the mathematical model [Electronic resorces] / A.A. Zykova (Solopova), M.A. Pasyukova, A.A. Bunaev, I.O. Dolganova // Petroleum and Coal. - 2019 - Vol. 61 - №. 4. - p. 711-718.

11. **Zykova (Solopova) A.A.** Optimal Design of the Film Sulfonation Reactor in Linear AlkylBenzene Sulfonic Acid Manufacturing Technology [Electronic resorces] / I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, M.A. Pasyukova, A.A. Zykova (Solopova), A.A. Bunaev, // Petroleum and Coal. - 2020 - Vol. 62 - №. 1. - p. 35-40.

#### Другие публикации

12. **Zykova (Solopova) A.A.** Formation of tetralines and sulfones depending on the construction of the linear alkylbenzenes film sulfonation reactor / I.M. Dolganov, I.O. Dolganova (Shnidorova), E.N. Ivashkina , E.D. Ivanchina, A.A. Zykova (Solopova), A.A. Bunaev, M.A. Pasyukova, A.A. // XXIV International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-24): Abstracts, Milano, September 12-17, 2021. - Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2021 - p. 299-300

13. **Зыкова (Солопова) А.А.** Научные основы оптимизации комплекса производства линейной алкилбензосульфокислоты в условиях загрязнения реакционной среды методом математического моделирования / И.О. Долганова, И.М. Долганов, Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, А.А. Зыкова (Солопова) // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: сборник трудов IX Международной научно-практической конференции, Томск, 27 Сентября-1 Октября 2021. - Томск: ИХН СО РАН, 2021 - С. 57

14. **Zykova (Solopova) A.A.** Influence of flow rate of linear alkylbenzene in film sulfonation reactor on concentration of target product and tetralines and sulfones concentration / I.M. Dolganov, I.O. Dolganova, A.A. Zykova (Solopova), A.A. Bunaev, E.D. Ivanchina, E.N. Ivashkina // Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining (STS-HydroCat – 2021): IV Scientific-Technological Symposium: abstracts, Novosibirsk, April 26-30, 2021. - Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2021 - p. 123-124

## **Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ**

15. **Зыкова (Солопова) А.А.** Программный модуль расчета процесса сульфирования в пленочном реакторе с учетом массопереноса через границу раздела фаз и радиальной диффузии / Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, И.М. Долганов, И.О. Долганова, А.А. Зыкова (Солопова), А.А. Бунаев // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021664679. – 2021

16. **Зыкова А.А.** Программный модуль расчета процесса сульфирования в многотрубном пленочном реакторе с учетом диффузии серного ангидрида в жидкую фазу / А.А. Бунаев, И.М. Долганов, И.О. Долганова, А.А. Зыкова, Е.Н. Ивашкина, Д.Ю. Сладков // Свидетельство № 2022683649 от 07.12.2022 г.

17. Подана заявка на патент. **Зыкова А.А.** Способ сульфирования линейных алкилбензолов / И.О. Долганова, И.М. Долганов, Е.Н. Ивашкина, А.А. Зыкова // Заявка № 2022126026 от 5.10.2022

## **СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

**АБСК** – алкилбензолсульфо кислоты

**Ангидрид АБСК** – ангидрид сульфоновой кислоты

**АБнепр** – непредельные АБ

**ВВК** – высоковязкий компонент

**ДАБ** – диалкилбензол

**АБ** – алкилбензолы

**АБС** – алкилбензолсульфонаты

**ПАВ** – поверхностно-активные вещества

**ПСК** – пиросульфокислота

**СК** – продукт сульфирования непредельного АБ в боковую цепь

**СМС** – синтетические моющие средства