

Список литературы

1. IP-469-01. Определение содержания насыщенных, ароматических и полярных соединений в нефтепродуктах методом тонкослойной хроматографии и детектированием ионизации пламени. Введен 2001 г.– 10 с.
2. Томин В.П. и др. Битумы. Экспрессная идентификация групп ароматических соединений // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2010.– №2.– С.6–8.

Определение термодинамических закономерностей процесса сульфирования линейных алкилбензолов олеумом

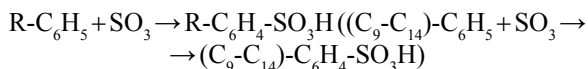
Д.А. Бизякина

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, good_charlottk@mail.ru

Получение сульфоновой кислоты (ЛАБСК) заключается в сульфировании линейных алкилбензолов (ЛАБ) триоксидом серы (целевая реакция) [1, 2]:



Наряду с основной реакцией протекает ряд побочных реакций [1, 2].

- 1) $R-C_6H_5 + 2SO_3 \rightarrow R-C_6H_4-SO_2-O-SO_3H$ (образование пиросульфоновой кислоты)
 $(C_9-C_{14})-C_6H_5 + 2SO_3 \rightarrow (C_9-C_{14})-C_6H_4-SO_2-O-SO_3H$
- 2) $R-C_6H_5 + R-C_6H_4-SO_3H \rightarrow R-C_6H_4-SO_2-C_4H_6-R + H_2O$ (образование сульфонов)
- 3) $2R-C_6H_4-SO_3-H + 3SO_3 \rightarrow R-C_6H_4-SO_2-O-SO_2-C_4H_6-R + H_2SO_4$ (образование ангидрида сульфоновой кислоты).

Целью данной работы является определение термодинамических закономерностей процесса сульфирования ЛАБ олеумом для увеличения выхода целевого продукта.

Как показал анализ экспериментальных данных, полученных с ООО «Кинэф», качество и выход целевого продукта ЛАБСК зависит от точного мольного соотношения между SO_3 и ЛАБ [1]. Оптимальным является мольное соотношение от 1,020 до 1,040 молей SO_3 на 1 моль ЛАБ. В то же время, в рассматриваемый период работы промышленной установки (2013–2015 гг.) мольное соотношение SO_3 /ЛАБ достигало 2.

Отклонение данной параметра от оптимального было вызвано нарушением равномерного распределения ЛАБ по реакционной поверхности цилиндров пленочного реактора сульфирования, которое привело к нарушению органической пленки и, как следствие, к различному мольному соотношению по поверхностям цилиндра. При этом в одной части реактора продукт недостаточно сульфировается, а в других зонах избыточно сульфировается.

Результаты экспериментальных исследований 2 образцов ЛАБСК методом ИК-спектроскопии (за июнь и ноябрь) подтвердили наличие в образцах побочных продуктов: пиросульфоновой кислоты $((C_9-C_{14})-C_6H_4-SO_2-O-SO_3H)$ и сульфонов $((C_9-C_{14})-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-(C_9-C_{14}))$, что также подтверждено также результатами термодинамического анализа.

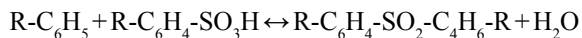
При выполнении термодинамического анализа процесса сульфирования были рассмотрены как целевые (сульфирование ЛАБ с линейной углеводородной цепочкой C_9-C_{14} в орто-, мета- и параположение), так и побочные химические реакции (сульфирование ЛАБ с углеводородной цепочкой изостроения C_9-C_{14} в орто-, мета- и параположение, образование пиросульфокислот линейного и изостроения, образование сульфонов линейного и изостроения).

Как показали расчеты, выполненные с использованием квантово-химических методов, при сульфировании ЛАБ как в ортоположение, так в метаположение термодинамически наиболее вероятна реакция при длине углеводородной цепи в боковом радикале ЛАБ, равной C_{11} ($\Delta G = -205,25$ кДж/моль).

В случае сульфирования ЛАБ с разветвленной углеводородной цепочкой как в ортоположение, так и в мета- и параположение при длине углеводородной цепи C_9-C_{14} , реакция сульфирования в ортоположение протекает с высокой долей термодинамической вероятности. В случае, когда алкильный заместитель ЛАБ имеет разветвленное строение и двойную связь, его сульфирование протекает с высокой степенью термодинамической вероятности, значение энергии Гиббса являются максимальными при длине цепи C_9 и C_{12} ($\Delta G = -247,3$ кДж/моль). В случае же линейного строения боковой углеводородной цепи ЛАБ энергия Гиббса в зависимости от ее длины имеет практически одинаковые значения (около -205 кДж/моль).

Реакции образования пиросульфокислот нормального и изостроения протекают с высокой долей вероятности. При этом наиболее вероятно образование пиросульфокислот из ЛАБ с длиной углеводородной цепи равной 11–13 атомов углерода (ΔG равно около -93 кДж/моль). Значение ΔG реакции образования сульфонов как нормального, так и

изостроения близко к 0, что говорит равновесии данной реакции. Вместе с тем, сульфоны образуются при взаимодействии ЛАБ с ЛАБСК по реакции:



Следовательно, регулируя параметры проведения процесса сульфирования, можно обеспечить сдвиг равновесия данной реакции в сторону образования не побочных, а целевых продуктов.

Таким образом, качество продукта сульфирования зависит от состава ЛАБ. Если компонентный состав ЛАБ более однородный (преобладают алкилрадикалы C_{11} - C_{12}), то его сульфирование будет более равномерным. Фракции C_{11} сульфируются быстрее, а фракции выше C_{12} – медленнее, поскольку длина алкилрадикала влияет на скорость реакции сульфирования. Это подтверждают и термодинамические расчеты: реакции сульфирования ЛАБ с длиной цепи C_9 - C_{11} более вероятны, чем реакции сульфирования ЛАБ с длиной цепи C_{12} - C_{13} .

Если в ЛАБ присутствуют непредельная связь в алкильном заместителе, то это снижает качество ЛАБСК (особенно сильно влияет на цветность).

Термодинамическими расчетами подтверждается образование как ЛАБС изостроения, так и непредельного строения, а также образование побочных продуктов, таких как пиросульфокислоты и сульфоны (линейного и разветвленного строения).

Список литературы

1. Технологический регламент по производству алкилбензолсульфоновой кислоты (ООО «КИНЕФ»)
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. Часть 2.– М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001.– 415 с.