

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»
Кафедра ХТТ и ХК

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Оптимизация процесса сульфирования в технологии получения алкилбензолсульфокислоты

УДК 66.094.524.5:661.185

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2В	Крутей Александр Андреевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Ивашкина Елена Николаевна	д.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент кафедры менеджмента	Рыжакина Татьяна Гавриловна	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор кафедры ЭБЖ	Ахмеджанов Рафик Равильевич	д.б.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ХТТ и ХК	Юрьев Егор Михайлович	к.т.н.		

Томск – 2016 г.

**ПЛАНИРУЕМЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ (ООП «Химическая
технология»18.03.01)**

Планируемы результаты обучения

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P1	Применять базовые и специальные, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ПК-1,2,3,19,20), Критерий 5 АИОР (п.1.1), CDIO(п. 1.1, 4.1, 4.3, 4.8)
P2	Применять знания в области современных химических технологий для решения производственных задач	Требования ФГОС (ПК-7,11,17,18, ОК-8), Критерий 5 АИОР (пп.1.1,1.2), CDIO (п. 1.1, 3.2, 4.2, 4.3, 4.5, 4.6)
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии	Требования ФГОС (ПК-1,5,8,9, ОК-2,3), Критерий 5 АИОР (пп.1.2), CDIO (1.2, 2.1, 4.5)
P4	Разрабатывать новые технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии, проектировать объекты химической технологии в контексте предприятия , общества и окружающей среды	Требования ФГОС (ПК-11,26,27,28), Критерий 5 АИОР (п.1.3) CDIO (п.1.3, 4.4, 4.7)
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области современных химических технологий	Требования ФГОС (ПК-4,21,22,23,24,25, ОК-4,6), Критерий 5 АИОР (п.1.4), CDIO (п. 2.2)

P6	Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, выводить на рынок новые материалы , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химико-технологическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.	Требования ФГОС (ПК-6,10,12,13,14,15, ОК-6,13,15), Критерий 5 АИОР (п.1.5) CDIO (п. 4.1, 4.7, 4.8, 3.1, 4.6)
<i>Общекультурные компетенции</i>		
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5,9,10,11), Критерий 5 АИОР (пп.2.4,2.5), CDIO (п. 2.5)
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1,2,7,8,12), Критерий 5 АИОР (2.6), CDIO (п. 2.4)
P9	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-14) , Критерий 5 АИОР (п.2.2), CDIO (п. 3.2, 3.3)
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать лидерство в инженерной деятельности и инженерном предпринимательстве , ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.	Требования ФГОС (ОК-3,4) , Критерий 5 АИОР (пп.1.6, 2.3) CDIO (п. 4.7, 4.8, 3.1)

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) «Химическая технология
природных энергоносителей и углеродных материалов»
Кафедра ХТТ и ХК

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой ХТТ и ХК

(Подпись) (Дата)
(Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

бакалаврской работы

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской
диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2Д2В	Крутею Александру Андреевичу

Тема работы:

Оптимизация процесса сульфирования в технологии получения алкилбензолсульфокислоты	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	1749/С

Срок сдачи студентом выполненной работы:	01.06.2016
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе (наименование объекта исследования или проектирования; производительность или	Объект исследования – реактор сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом. Сырьем реактора является линейный алкилбензол и серный ангидрид, производительность реактора
---	--

<i>нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	составляет 60 тыс.т/год; Режим работы – непрерывный Реактор сульфирования предназначен для производства линейной алкилбензолсульфокислоты, являющейся компонентом в производстве синтетических моющих средств.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов (аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих	1 Обзор литературы 1.1 Классификация поверхностно-активных веществ 1.2 Физико-химические основы действия моющих и поверхностно-активных веществ 1.3 Промышленное производство моющих веществ 1.3.1 Катионные поверхностно-активные вещества 1.3.2 Амфолитные поверхностно-активные вещества 1.3.3 Неионогенные поверхностно-активные вещества 1.3.4 Анионные поверхностно-активные вещества 1.4 Основные критерии выбора и характеристики сульфорирующих агентов 1.5 Основные типы реакторов сульфирования 1.5.1 Реактор смешения 1.5.2 Пленочный реактор цилиндрического типа 1.5.3 Многотрубчатый реактор пленочного типа 1.5.4 ТО-реактор 2 Объект и методы исследования 2.1 Технологическая схема установки сульфирования линейных алкилбензолов олеумом 2.2 Химизм процесса сульфирования 2.3 Механизм реакций сульфирования 2.4 Квантово-химические методы определения термодинамических параметров химических

разработке; заключение по работе).	реакций 3 Экспериментальная часть. Разработка математической модели процесса сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 5. Социальная ответственность Заключение Список публикаций
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)	Технологическая схема получения ЛАБСК, реактор сульфирования, аналитические графики по экспериментальным данным, графики по результатам расчетов на модели
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)	
Раздел	Консультант
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	доцент кафедры менеджмента, к.эк.н., Рыжакина Татьяна Гавриловна
«Социальная ответственность»	профессор кафедры ЭБЖ, д.б.н., Ахмеджанов Рафик Равильевич
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	10.02.2016
---	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Ивашкина Елена Николаевна	д.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2В	Крутей Александр Андреевич		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА

«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2Д2В	Крутей Александр Андреевич

Институт	ИПР	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образования	бакалавр	Направление/специальность	«Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах; анкетирование; опрос.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта. Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение заинтересованных сторон и их ожиданий.
2. Планирование и формирование бюджета научных исследований	Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НИИ

3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	<i>Проведение оценки экономической эффективности оптимизации технологии сульфирования линейных алкилбензолов.</i>
--	---

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. <i>Оценка конкурентоспособности технических решений</i>
2. <i>Матрица SWOT</i>
3. <i>Альтернативы проведения НИ</i>
4. <i>График проведения и бюджет НИ</i>
5. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ</i>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент кафедры менеджмента	Рыжакина Татьяна Гавриловна	к.ЭК.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2В	Крутей Александр Андреевич		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2Д2В	Крутей Александр Андреевич

Институт	ИПР	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образовани я	бакалавр	Направление/специ альность	«Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<i>Объект исследования – технология сульфирования линейного алкилбензола</i> <i>Рабочая зона – компьютерный класс, технологическая зона</i> <i>Область применения - нефтехимия</i>
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Производственная безопасность 1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты; – (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства).	<i>1.1. Выявление вредных факторов в компьютерном классе и технологической зоне (при разработке и эксплуатации научного исследования:</i> - вредные вещества (линейный алкилбензол, сера, сернистый ангидрид, серный ангидрид, серная кислота, щелочь), освещение, производственный шум, вибрация; - физико-химическая природа вредности веществ и их связь с разрабатываемой темой; <i>1.2. Выявление опасных факторов</i>
--	--

1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).	<i>при разработке и эксплуатации научного исследования:</i> - микроклиматические условия - электробезопасность (токоведущие части электрооборудования); - вентиляция (способы вентиляции в научно-исследовательской лаборатории); - молниезащита производственных зданий и сооружений (при работе с электрооборудованием необходимо заземление); - пожаровзрывобезопасность
2. Экологическая безопасность: – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.	- вредные вещества (линейный алкилбензол, сера, сернистый ангидрид, серный ангидрид, серная кислота, щелочь), которые выделяются или используются вовремя производства; - химическое загрязнение водотоков в результате удаления неорганических и органических отходов в канализационную сеть; - отходы; - разработаны решения по обеспечению экологической безопасности
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях: – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС;	- перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения-пожар, взрыв, разрушения зданий в результате разрядов атмосферного электричества,

– разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.	<i>ураган, землетрясения;</i> <i>- разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий:</i> <i>1. использование огнетушителя, песка, асбестового одеяла</i> <i>2. в случае стихийных бедствий отключение воды и электричества</i> <i>3. организационная эвакуация работающих;</i>
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	<i>- "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 31.12.2014)</i> <i>-организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны: технический перерыв, проветривание, полная изоляция от производственных источников шума и вибрации.</i>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор кафедры ЭБЖ ИНК	Ахмеджанов Р.Р.	д.б.н., профессор		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2В	Крутей Александр Андреевич		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 117 стр., 14 рис., 32 табл., 44 источника литературы, 11 прил.

Ключевые слова: сульфирование, алкилбензол, алкилбензолсульфонат, технологические параметры, серный ангидрид, математическая модель.

Объектом исследования является процесс и реактор сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом.

Цель работы – оптимизация процесса сульфирования ЛАБ серным ангидридом с применением математической модели.

В работе выполнен анализ производственных данных за период с 2014 г. по 2015 г., представлены результаты расчетов термодинамических параметров побочных реакций, протекающих на стадиях дегидрирования и гидрирования и вносящих существенный вклад в характеристики сырья сульфирования, определены энергия Гиббса, энтальпия для побочных реакций, разработана математическая модель процесса сульфирования, создана компьютерная программа для моделирования процесса сульфирования.

Научно-исследовательская работа направлена на установление и изучение закономерностей, которые послужат основой для разработки рекомендаций по изменению технологических параметров процесса сульфирования ЛАБ серным ангидридом для повышения его эффективности в части качества алкилбензолсульфоукислоты.

Степень внедрения: результаты исследований переданы для апробации на промышленную установку сульфирования.

Область применения – нефтехимия, бытовая химия.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft® Office Word 2007.

Оглавление

Реферат	12
Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки	16
Введение	17
1 Литературный анализ ПАВ	18
1.1 Классификация поверхностно-активных веществ.....	18
1.2 Физико-химические основы действия моющих и поверхностно-активных веществ	20
1.3 Промышленное производство моющих веществ.....	24
1.3.1 Катионные поверхностно-активные вещества.....	24
1.3.2 Амфолитные поверхностно-активные вещества (амфолитные ПАВ)	24
1.3.3 Неионогенные поверхностно-активные вещества (неионогенные ПАВ).....	25
1.3.4 Анионные поверхностно-активные вещества.....	26
1.4 Основные критерии выбора и характеристики сульфорирующих агентов ..	33
1.5 Основные типы реакторов сульфирования	35
1.5.1 Реактор смешения	36
1.5.2 Пленочный реактор цилиндрического типа	37
1.5.3 Многотрубчатый реактор пленочного типа	39
1.5.4 ТО-реактор.....	41
2. Объект и методы исследования	43
2.1 Технологическая схема установки сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом	43
2.2 Химизм процесса сульфирования	45
2.3 Механизм реакции сульфирования	46
3 Влияние технологических параметров и состава сырья на качество получаемой линейной алкилбензолсульфокислоты	48
3.1 Обработка и анализ экспериментальных данных с установки сульфирования.....	50

3.2	Разработка математической модели процесса сульфирования	54
3.3	Выявление закономерностей, используя программное обеспечение, и выработка на их основе рекомендаций по оптимизации процесса сульфирования.....	60
3.3.1	Влияние технологических параметров и состава сырья процесса сульфирования на выход и качество алкилбензолсульфокислоты.....	61
4	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	66
4.1	Потенциальные потребители результатов исследований	66
4.2	Анализ конкурентных технических решений	67
4.3	SWOT-анализ.....	68
4.4	Планирование научно-исследовательских работ.....	70
4.4.1	Структура работ в рамках научного исследования	70
4.4.2	Определение трудоемкости выполнения работ	70
4.4.3	Разработка графика проведения научного исследования.....	71
4.5	Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	72
4.5.1	Расчет материальных затрат НТИ	72
4.5.2	Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	73
4.5.3	Заработная плата исполнителей темы	73
4.5.4	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).....	75
4.5.5	Накладные расходы	76
4.5.6	Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта.....	77
4.6	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	77
5	Социальная ответственность	79
5.1	Производственная безопасность	80
5.1.1	Анализ вредных воздействий на рабочем месте.....	80
5.1.2	Анализ вредных факторов при адаптации математической модели на производстве.....	86

5.2 Охрана окружающей среды	89
5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	90
5.4 Правовые вопросы обеспечения безопасности.....	92
Заключение	94
Список публикаций.....	95
Список используемых источников.....	96
Приложение А	101
Приложение Б	102
Приложение В.....	103
Приложение Г	106
Приложение Д.....	108
Приложение Е.....	110
Приложение Ж.....	112
Приложение З	117
Приложение И	120
Приложение К.....	121
Приложение Л.....	122

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

Определения

В данной работе применимы следующие термины с соответствующими определениями:

линейный алкилбензол (ЛАБ): Органическое соединение, углеводород ароматического ряда; бесцветная жидкость.

линейная алкилбензолсульфокислота (АБСК): сложные ароматические органические вещества, состоящие из сульфированного бензольного кольца $C_6H_5-SO_3$ и алкил-радикала с длиной цепочки $C_{10}-C_{14}$.

Сокращения

АБСК – линейная алкилбензолсульфокислота;

СМС – синтетические моющие средства;

ПАВ – поверхностно-активные вещества;

Введение

В настоящее время в мире ежегодно растет потребление синтетических моющих средств (СМС) на основе ПАВ. Так, в 2012 году объем рынка ПАВ составлял 26,8 млрд. долл., к 2016 году ожидается рост до 31 млрд., а к 2020 до 36 млрд. [1].

В настоящее время наблюдается устойчивый рост производства ПАВ приблизительно 2,8–4,0% в год. Заводы сульфирования, производящие в основном анионные поверхностно-активные вещества, находятся во всем мире, их мощности колеблются от 3 до 50 тыс.т/год. По крайней мере, 800 заводов по сульфированию, как оценивается, в настоящее время находятся в эксплуатации во всем мире. Тем не менее, около 20% мирового производства (2,5 млн. т/год) сосредоточены в Соединенных Штатах, Западной Европе и Японии [1].

Все увеличивающийся спрос на поверхностно-активные вещества и развитие связанных с ними отраслей (главным образом бытовой химии) способствуют увеличению их производства и инвестиций в освоение новых мощностей. Уже сейчас существует дефицит линейных алкилбензолсульфонатов на отечественном рынке, который восполняется менее эффективными ПАВ или импортными, более дорогими аналогами.

Для повышения эффективности производства для начала требуется выявить причину недостаточно высокой селективности процесса сульфирования. Для этого необходимо выявить связь между технологическими параметрами и составом сырья, выполнить термодинамический анализ побочных реакций на ранних этапах, по результатам которого можно сделать выводы о их протекании, разработать математическую модель процесса сульфирования для оперативного регулирования управляющими параметрами.

Целью данной работы является оптимизация технологии сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом с использованием математической модели процесса. Изучение закономерностей позволит выявить проблемы в производстве и выдать рекомендации по изменению

технологических параметров процесса сульфирования для повышения эффективности технологии производства алкилбензолсульфокислоты.

В качестве экспериментальных данных использовались данные мониторинга реакторного блока цеха по производству алкилбензолсульфонатов.

1 Литературный анализ ПАВ

В настоящее время поверхностно-активные вещества (ПАВ) нашли широкое применение в самых разных секторах экономики для многочисленных целей. ПАВ — это химические соединения, которые, концентрируясь на поверхности раздела термодинамических фаз, вызывают снижение поверхностного натяжения. Часть ПАВ обладают моющими свойствами. Смеси таких ПАВ с вспомогательными компонентами и наполнителями, усиливающими моющие действия ПАВ, называются синтетическими моющими средствами (СМС). На сегодняшний день в мире ежегодно растет потребление синтетических моющих средств (СМС) на основе ПАВ.

1.1 Классификация поверхностно-активных веществ

Потенциально все ПАВ разделяют на две большие группы: ионогенные соединения, при растворении в воде диссоциируют на ионы, и неионогенные, которые на ионы не диссоциируют.

В зависимости от того какими ионами обуславливается активность ионогенных веществ — анионами или катионами, ионогенные вещества подразделяются на анионные, катионные, амфолитные. Амфолитные ПАВ содержат несколько функциональных групп и в зависимости от среды могут приобретать характер анионного или катионного поверхностно-активного вещества. В кислом растворе амфолитные соединения проявляют катионактивные свойства, а в щелочном — анионактивные свойства. Схема,

иллюстрирующая общепринятую в настоящее время классификацию ПАВ приведена на рисунке 1 [2].

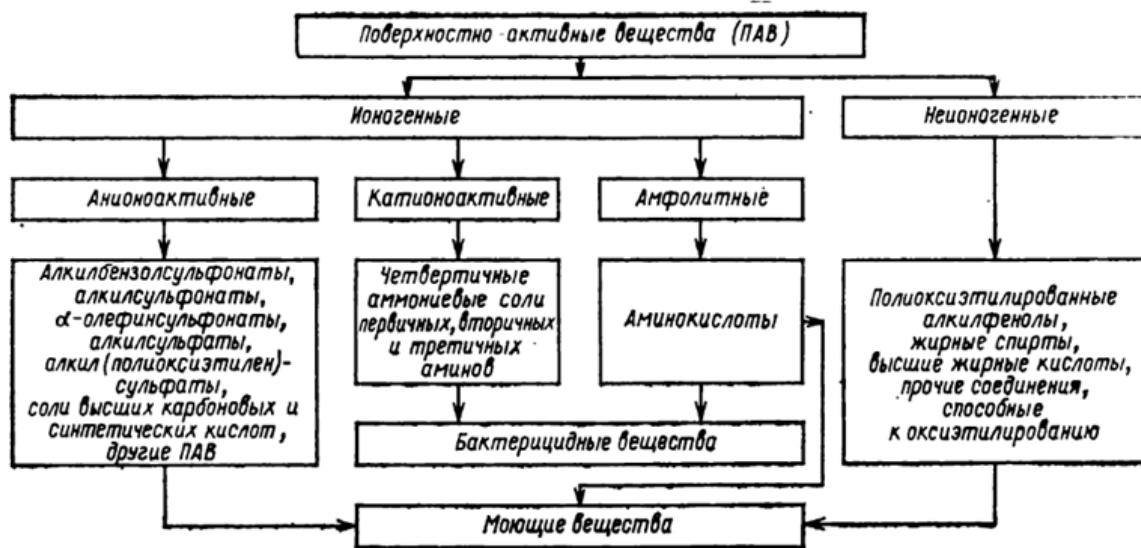


Рисунок 1 – Классификация поверхностно-активных веществ

Общим для веществ обеих групп является то, что они распределяются на поверхности раздела фаз и меняют поверхностные свойства системы в целом.

На текущий момент важными типами ПАВ всех четырех классов, находящихся применение для производства СМС, являются следующие вещества приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Представители важнейших типов ПАВ

Название	Брутто-формула
Анионные	
1) Алкилбензолсульфонаты	1) $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ($\text{R} = \text{C}_{10} - \text{C}_{14}$)
2) Алкилсульфонаты	2) $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{matrix} \text{SO}_3\text{Na}$ ($\text{R} + \text{R}' = \text{C}_{11} - \text{C}_{17}$)
3) α-Олефинсульфонаты	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
4) α-Сульфонаты эфиров жирных кислот	3) ($\text{R} = \text{C}_{10} - \text{C}_{14}$)
5) Сульфаты жирных спиртов	$\text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_3$ ($\text{R} = \text{C}_{14} - \text{C}_{16}$)
	4) $\begin{matrix} \text{SO}_3\text{Na} \\ \end{matrix}$

	5) $R-CH_2-O-SO_3Na$ ($R=C_{11}-C_{17}$)
Катионные	
Четвертичные аммониевые соединения	$ \begin{array}{c} R \quad R'' \\ \diagdown \quad \diagup \\ N^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ R' \quad R''' \end{array} Cl^- $
Неионогенные	
Оксиэтилированные спирты	$ \begin{array}{c} R' \\ \diagdown \\ R \quad CHO-(C_2H_4O)_n-H \end{array} $
Амфолитные	
Сульфобетаины	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C_{12}H_{25}N^+-(CH_2)SO_3^- \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} $

Среди поверхностно-активных веществ, которые выпускаются в настоящее время промышленностью и применяются в качестве синтетических моющих веществ, наибольшее распространение получили анионно-активные вещества – их производство составляет порядка 60% от производства всех синтетических моющих веществ [3].

1.2 Физико-химические основы действия моющих и поверхностно-активных веществ

Действие синтетических моющих веществ является результатом сложных физико-химических процессов. Эти процессы определяются в первую очередь строением молекулы ПАВ.

Независимо от того, к какому классу принадлежит ПАВ, для него характерна дифильная асимметричная молекула, состоящая из двух частей: полярной – гидрофильной, и неполярной – гидрофобной. Гидрофильная часть содержит в основном анионы, например кислотные остатки

($-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{COO}^-$), или многократно повторяющиеся звенья – полиоксиэтиленовые $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ и некоторые другие. Гидрофобная группа представляет в большинстве своем длинный углеводородный радикал – жирный или жирно-ароматический, состоящий из 10-18 углеводородных атомов.

Что касается механизма действия СМС, то современные представления о нем были разработаны академиком П.А. Ребиндером и его последователями [4]. Молекулы моющего вещества благодаря своей дифильности адсорбируются на частице загрязнения. Так как загрязнение имеет чаще всего жировой (неполярный) характер, то гидрофобные части молекул направлены в сторону загрязнения. За счет адсорбции на поверхности раздела фаз на поверхности – раствор молекулы моющего вещества резко уменьшают поверхностное натяжение, что ускоряет смачивание и проникновение раствора в зазор между частицами загрязнений и очищаемой поверхностью. Создание хорошо гидратированного адсорбционного слоя гарантирует возникновение расклинивающего давления, отрыв частиц загрязнения от поверхности и переход их в моющий раствор. Механизм моющего действия упрощенно показан на рисунке 2.

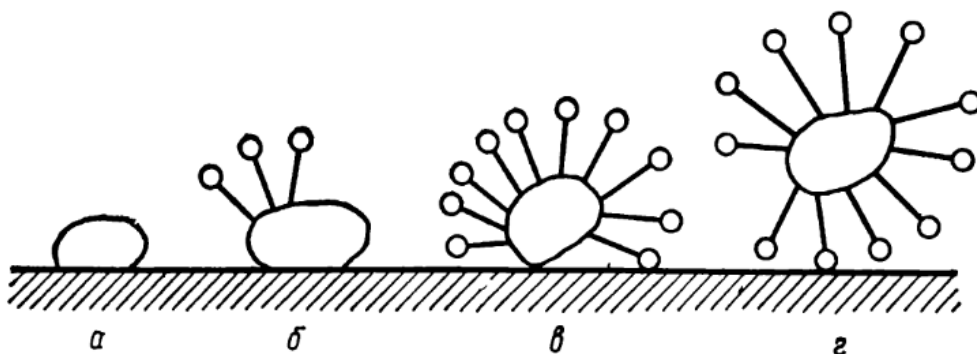


Рисунок 2 – Механизм действия СМС

а – частица загрязнения на поверхности, б, в – адсорбция молекул моющего вещества на частице, г – частица, перешедшая в моющий раствор

Исходя из механизма действия СМС можно выделить следующие специфические свойства данного класса веществ:

1) **Смачивание.** Под смачивающей способностью понимают вытеснение жидкой фазой какой-либо другой фазы из твердого тела или жидкости. Смачивание зависит от поверхностного натяжения: чем меньше натяжение, тем лучше протекает смачиваемость. Следовательно, наилучшими смачивающими свойствами должны обладать ПАВ с сильно разветвленной структурой, т.к. они наиболее эффективно снижают поверхностное натяжение. Смачивающая способность раствора моющего вещества оценивается по времени (τ , в сек.), за которое исследуемый образец, помещенный на поверхность раствора, погрузится в раствор. Зависимость τ от числа углеродных атомов n_c в молекуле моющего вещества представлена ниже:

n_c	11	12	13	14
τ , С.....	300	100	22	60

2) **Эмульгирование.** Эмульгирующая способность ПАВ характеризуется их способностью переводить жидкие частицы загрязнений с поверхности загрязненного материала в состояние водных эмульсий. На эмульгирующую способность веществ большое влияние оказывает структура их молекул. Если рассматривать влияние гидрофильной части молекулы, то окажется, что при прочих равных условиях (длина гидрофобной части, расположение гидрофильной части в молекуле) эмульгирующая способность возрастает в следующем порядке:



Влияние гидрофобной группы сводится к тому, что с ее ростом эмульгирующие свойства достигают максимума (при числе углеродных атомов равном 12-13), после чего происходит незначительный рост, а в цепочках с длиной более 22 углеродных атомов наблюдается снижение представленных свойств.

3) **Диспергирование.** Диспергирующее действие ПАВ характеризуется их способностью раздроблять и переводить в водный раствор твердые частицы загрязнения в виде суспензии. Суспендирующая способность возрастает с ростом гидрофобной части. При этом проявляется защитное действие ПАВ,

которые предотвращают агломерацию коллоидных частиц благодаря образованию на суспендированных частицах двойного электрического слоя.

4) Способность удержания загрязнений. Она является очень важным показателем, т.к. предотвращает повторное осаждение удаленного загрязнения на очищаемой поверхности. Способность удерживать загрязнения повышается с удлинением гидрофобной части молекулы, и падает при переходе от сульфатов к сульфонатам. Наибольшей способностью удерживать загрязнения обладают неионогенные моющие вещества. Для улучшения данной способности к СМС добавляют разные вещества, в частности, карбоксиметилцеллюлозу.

5) Пенообразование. Пенообразующая способность обусловлена ориентированной адсорбцией молекул ПАВ на границе его раствора и воздуха: за счет того, что воздух является неполярной средой, гидрофобные части молекул направлены в сторону воздуха, а гидрофильные в сторону раствора. Такая ориентированная адсорбция приводит к снижению поверхностного натяжения, и при диспергировании воздуха в водном растворе моющего вещества образуется обильная пена. Разветвление гидрофобной части молекулы моющего вещества ухудшает пенообразующие свойства.

6) Биохимическая разлагаемость ПАВ. Биохимическая разлагаемость – это разложение органических веществ, входящих в СМС, под действием ферментов, производимых бактериями и другими микроорганизмами. Все поверхностно-активные вещества в отношении биохимического разложения подразделяются на три поколения:

I-е поколение ПАВ – биоразлагаемые менее, чем на 80%. К ним относятся оксиэтилированные алкилфенолы, тетрапропилбензолсульфонат.

II -е поколение ПАВ – биоразлагаемы более, чем на 80%. но только до органических соединений. К ним относятся линейные алкилбензолсульфонаты.

III-е поколение ПАВ – соединения полностью биохимически разлагаемые до неорганических фрагментов (вода, диоксид углерода, сульфат

натрия). К ним относятся сульфаты жирных спиртов, алкилсульфонаты, сульфаты оксиэтилированных спиртов и α -олефинсульфонаты.

1.3 Промышленное производство моющих веществ

По объему производства значительно уступают остальным представителям ПАВ, однако они обладают специфически ценными качествами, обуславливающими их эффективное применение во многих областях техники.

1.3.1 Катионные поверхностно-активные вещества

В состав катионных ПАВ входят следующие типы соединений:

- 1) алифатические амины, амидоимины, диамины и четвертичные аммониевые соединения;
- 2) циклические амины;
- 3) фосфониевые и сульфониевые соединения.

Основное практическое применение имеют соединения первого типа. Наиболее распространенный путь их синтеза базируется на жирных кислотах с длинной цепочкой. Им необходимо вступить в реакцию с аммиаком при температуре 200–300 °С, чтобы образовались нитрилы, которые далее гидрируют либо в первичные амины, либо во вторичные, содержащие две алкильные группы с длинной цепью [5]. Затем из них получают ряд производных – соединения четвертичного аммония, ацетаты аминов и т.д.

1.3.2 Амфолитные поверхностно-активные вещества (амфолитные ПАВ)

Главная особенность этих веществ заключается в том, что в зависимости от pH среды могут проявляться свойства катионных ($\text{pH} < 4$), неионогенных (4 – 9), анионных ($\text{pH} > 9$) ПАВ. Это сочетание поверхностно-активных свойств

молекул разных классов ПАВ в одной молекуле амфолитного ПАВ позволяет повысить эффективность действия моющих средств. Наибольшее распространение среди амфолитных ПАВ получили:

- 1) алкиламинокарбоновые кислоты;
- 2) бетаины: алкилбетаины, сульфобетаины, фосфатбетаины, амидобетаины, оксиэтилированные бетаины.

Промышленное значение имеют производные аминокислот, амфолиты карбоксибетаинового и имидазолинового ряда [4]. Применение амфолитных ПАВ в косметико-гигиенических моющих средствах обусловлено их отличными дерматологическими свойствами, хорошей совместимостью с ПАВ всех видов, бактерицидной активностью, устойчивостью в жесткой воде, хорошими пенообразующими свойствами.

1.3.3 Неионогенные поверхностно-активные вещества (неионогенные ПАВ)

Неионогенные ПАВ в качестве компонентов моющих средств не уступают высококачественным мылам и с равным успехом применяются в мягких и жестких водах, кислых и щелочных средах. Они обычно обладают низкой пенообразующей способностью и могут использоваться как пеногасители. Возможность регулирования их свойств путём варьирования числа оксиалкильных звеньев, наряду с низкой себестоимостью, предопределяет их широкое производство и применение.

Неионогенные поверхностно-активные вещества получают главным образом поликонденсацией этиленоксида с веществами, имеющими подвижный атом водорода: алкилфенолами, высшими спиртами, высшими жирными кислотами, жирными аминами, меркаптанами. Во всех таких соединениях алкильный радикал содержит 10–20 углеродных атомов (за исключением алкилфенола, где $R=C_8-C_{12}$). Число этиленоксидных групп CH_2CH_2O может варьироваться в достаточно широких пределах (от 4 до 20 и

более), причем именно оно определяет поверхностно-активные свойства полученного соединения.

Из других видов неионогенных веществ довольно широкое распространение получили полиоксиэтилированные высшие спирты (цетиловый $C_{16}H_{33}OH$, октадециловый $C_{18}H_{37}OH$) и жирные кислоты (стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$).

Значимой группой неионогенных веществ, полученных на основе продуктов нефтепереработки (этилена и пропилена), являются полиоксиэтилированные полипропиленгликоли, за рубежом выпускаемые под названием *плуроник*.

Свойство таких поверхностно-активных веществ можно легко изменять, варьируя не только гидрофильную часть молекулы (полиоксиэтиленовую), но и число пропиленгликолевых групп в гидрофобной части.

1.3.4 Анионные поверхностно-активные вещества

Данный тип ПАВ производится ежегодно в мире в самом большом объеме, так на конец 2009 г. количество анионных ПАВ составило порядка 7 млн. т/г [6].

Как было написано ранее, анионная ПАВ состоит из гидрофобной части (как правило, молекула из 12-14 атомов углерода) и гидрофильной составляющей (в большинстве своем для придания необходимых свойств используют группа $-SO_3^-$). Ранее придание гидрофильной природы молекуле осуществлялось с помощью присоединения к ней фосфатной группы – PO_3^{3-} , однако, учеными было доказано, что фосфаты крайне отрицательно влияют на здоровье человека, а также обладают ничтожной биоразлагаемостью [8]. Исходя из этого, стоит отметить, что к числу основных АПАВ, полученных в результате сульфирования и сульфатирования, относятся:

1) **Линейные алкилбензолсульфонаты (ЛАБС).** Являются наиболее распространенными анионными ПАВ, которые производятся в

промышленности. До середины 60-ых годов основным сульфируемым компонентом являлся изоалкилбензол, однако, в следствии низкой биологической разлагаемости, начиная с 1966 г., был вытеснен алкилбензолом нормального строения. В результате, эти вещества представляют из себя химические соединения алкилароматического ряда с насыщенной неразветвленной углеводородной цепью из 10–13 атомов углерода и одной или несколькими сульфогруппами с общей формулы $-\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{ONa}$.

Промышленному производству алкилбензолсульфонатов, как многотоннажных моющих средств, предшествовала длительная научно-исследовательская работа, в результате которой были изучены моющие и поверхностно-активные свойства сульфосолей различных алкилбензолов – от солей бензол- и метилбензолсульфокислоты до солей эйкозилбензолсульфокислоты. Сульфогруппа может занимать орто- и паразположения; последнее для моющих веществ является более предпочтительным. Лучшим моющим действием обладают соединения с радикалами $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ — $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$. Лучшие пенообразующие свойства имеют соединения с радикалом $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$.

Существенное влияние на моющие свойства оказывает строение боковой цепи: моющая способность у алкилбензолсульфонатов с разветвленными цепями меньше, чем с прямыми. Кроме того, максимальное моющее действие наблюдается, когда бензольное кольцо присоединено не к первому атому углерода в цепи, а ко второму (еще лучше к третьему).

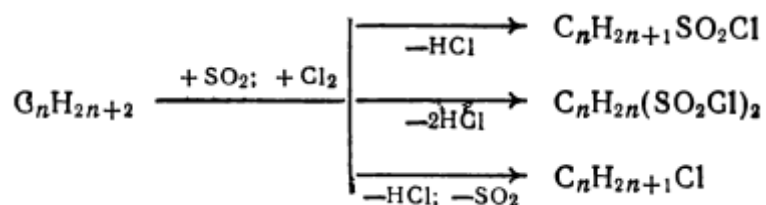
2) **Алкилсульфонаты.** Натриевые соли алкансульфокислот (алкилсульфонаты) с числом углеродных атомов от 14 до 18 обладают поверхностно-активными свойствами и моющим действием. Они могут быть первичными и вторичными; $\text{RCH}_2\text{SO}_2\text{ONa}$ и $\text{RR}'\text{CHSO}_2\text{ONa}$. При получении алкилсульфонатов из парафиновых углеводородов сульфогруппа может занимать все возможные положения в углеродной цепи, причем преобладают вторичные алкилсульфонаты. Первичные алкилсульфонаты и вторичные с

сульфогруппой, расположенной ближе к концу цепи, обладают хорошими моющими свойствами, а сульфонаты с сульфогруппой в середине цепи имеют лучшие смачивающие свойства и большую растворимость в воде.

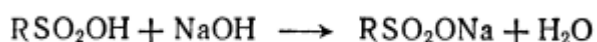
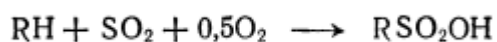
Производство технических алкилсульфонатов натрия было начато во время второй мировой войны в Германии на основе парафинов, полученных по методу Фишера-Тропша.

В промышленности существуют два основных метода получения:

а) сульфохлорирование н-парафинов



б) сульфоокисление н-парафинов



Алкилсульфонаты представляют большой интерес с точки зрения экологических, дерматологических и токсикологических свойств, а по моющей способности они незначительно уступают алкилбензолсульфонатам в синтетических моющих средствах.

3) Алкилсульфаты. По масштабу производства среди анионных синтетических моющих веществ второе место после алкилбензолсульфонатов занимают алкилсульфаты – первичные $\text{RCH}_2\text{OSC}_2\text{ONa}$ и вторичные $\text{RR}'\text{CHOSO}_2\text{ONa}$, которые являются солями сульфоэфиров.

Первичные алкилсульфаты получают сульфатированием первичных высших жирных спиртов, вторичные алкилсульфаты получают взаимодействием серной кислоты с «α-олефинами или сульфатированием вторичных высших спиртов – с последующей нейтрализацией образовавшихся сульфоэфиров едким натром.

В последние годы наблюдается резкое увеличение производства алкилсульфатов, что объясняется их хорошими моющими свойствами, практически не уступающими аналогичным свойствам алкилбензолсульфонатов, и лучшей биохимической окисляемостью по сравнению даже с линейными алкилбензолсульфонатами (ЛАС). Массовому применению алкилсульфатов в синтетических моющих средствах в настоящее время препятствует их несколько более высокая стоимость по сравнению с алкилбензолсульфонатами.

Первичные алкилсульфаты с прямой цепью обладают моющим действием, начиная с додецилсульфата C_{12} . Моющая способность увеличивается с удлинением углеродной цепи, и максимум моющего действия приходится на алкилсульфаты $C_{14} - C_{17}$. Алкилсульфаты C_{18} и выше относительно мало растворимы в воде при комнатной температуре, кроме того, они с ионами кальция, содержащимися в жесткой воде, образуют чрезвычайно малорастворимые соли. Хотя с повышением температуры растворимость натриевых и кальциевых солей таких алкилсульфатов возрастает и моющая их способность увеличивается, однако стирка при повышенных температурах отрицательно сказывается на тканях из синтетических волокон.

Моющая способность алкилсульфатов зависит также от положения сульфозэфирной группы, что видно на примере пентадецилсульфата натрия $C_{18}H_{31}OSO_3Na$:

Положение OSO_3 -группы в радикале.....	1	2	4	6	8
Моющая способность, %	120	100	80	50	30

Видно, что лучшими моющими способностями обладают алкилсульфаты, у которых гидрофильная группа находится у первого атома углерода в цепи.

4) **α -Олефинсульфонаты.** В последние годы в качестве активных компонентов ПАВ предложены сульфонаты α -олефинов, сокращенные названные АОС. Они представляют собой новую группу моющих средств –

биологически чрезвычайно нестойких и легко разлагающихся, термически стабильных, хорошо растворимых, обладающих универсальным моющим действием и хорошей пенообразующей способностью; по моющему действию АОС несколько превосходят, а по дерматологическому действию значительно мягче, чем ЛАБС. Значительно менее чувствительны к жесткообразователям воды, чем алкилбензолсульфонаты и алкилсульфонаты.

Получение α -олефинсульфонатов сульфированием α -олефинов триоксидом серы привлекает простой технологией и значительным сокращением технологической цепочки парафин – ПАВ по сравнению с алкилсульфонатами. Особенно этот процесс перспективен для нашей страны благодаря наличию широкой сырьевой базы α -парафиновых углеводородов. α -Олефинсульфонаты в последние годы приобрели промышленное значение благодаря прогрессу в технологии сульфирования углеводородов триоксидом серы и потребности в высокобиоразлагаемых ПАВ.

Сырьем для получения АОС являются α -олефины C_{14} — C_{18} , хотя можно использовать и более широкую фракцию (C_{12} — C_{20}). Требуемые α -олефины получают олигомеризацией этилена в присутствии комплексного алюминийорганического катализатора или термическим крекингом твердого парафина (последний метод дает α -олефины более низкого качества). Для сульфирования применяют разбавленный триоксид серы или же триоксид серы, растворенный в диоксане, диоксиде серы, метилен хлориде. При взаимодействии α -олефинов с триоксидом серы происходит образование алкенилсульфокислот с сопутствующим перемещением двойной связи по цепи:

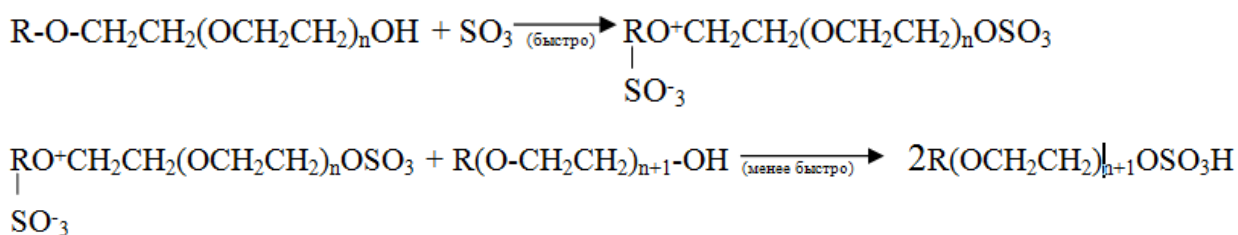


Широкое производство этого типа ПАВ сдерживается дефицитом и дороговизной α -олефинов. Промышленный выпуск α -олефинсульфонатов осуществлен лишь в США и Японии, причем количество α -

олефинсульфонатов составляет всего лишь 1 % от выпускаемых других ПАВ, содержащих сульфонатную группу. Японская The Lion Corporation является одним из основных производителей и в то же время крупнейшим потребителем α -олефинсульфонатов [7].

5) **Сульфэтоксилаты.** Данные вещества приобретают все больший интерес в промышленности. Эти ПАВ практически не чувствительны к солям жесткости воды.

Сульфэтоксилаты получают сульфатированием высших оксиэтилированных спиртов нормального строения (приблизительно 3-4 моль оксида этилена на 1 моль спирта), обычно используя в качестве сульфатирующего агента триоксид серы или хлорсульфоновую кислоту. Наиболее распространенным в качестве исходного сырья сульфатирования используются этоксилаты спиртов, которые имеют в среднем от 2 до 3 молекул этиленоксида [7].



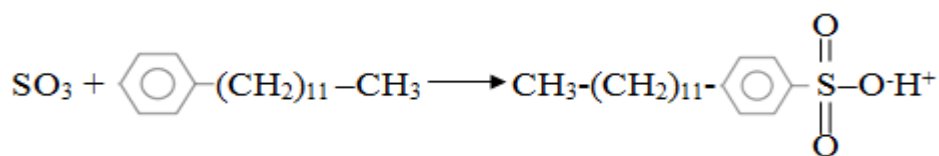
Процесс сульфатирования оксиэтилированных спиртов проводят при мольном соотношении оксиэтилированный спирт: триоксид серы 1:1 — 1,04; концентрации триоксида серы в газовой воздушной смеси не выше 2,5—3%; температуре не выше 45°C и продолжительности выдержки с перемешиванием 10—15 мин [2].

При оксиэтировании высшего спирта действием 2—2,5 моль оксида этилена в реакционной массе остается примерно 18—25% исходного спирта [2]. При сульфатировании этот спирт превращается в соответствующий алкилсульфат, увеличивающий вязкость состава. После нейтрализации конечный продукт отбеливают действием пероксида водорода или гипохлорита натрия. Сульфэтоксилаты применяются в

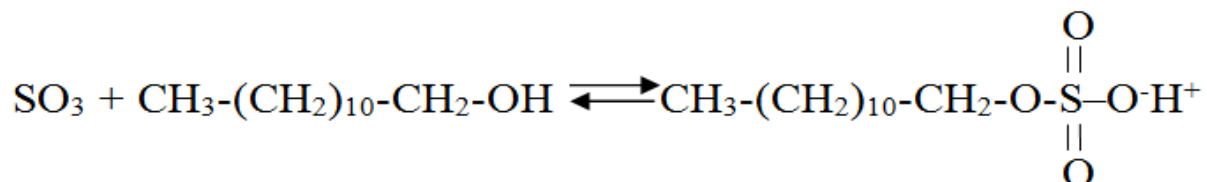
жидких составах СМС, а также благодаря обильному пенообразованию в шампунях.

б) Сульфаты первичных спиртов. Сульфаты первичных спиртов подразделяются на различные группы по числу атомов углерода: сульфаты лаурилового ряда C_{12} – C_{14} , сульфаты жирных спиртов C_{16} – C_{18} и сульфаты спиртов C_{10} – C_{18} , состоящие из более широкого диапазона соединений ряда диэтаноламида жирных кислот кокосового масла. Сульфаты последней группы (C_{10} – C_{18}) могут частично или полностью заменить другие анионные поверхностно-активные вещества в жидкой или порошкообразной форме с соответствующей способностью к разложению микроорганизмами и с низким "обезжиривающим действием", что очень важно для текстильной промышленности и деликатных натуральных или синтетических волокон. Сульфаты спиртов (C_{12} – C_{14}) находят свое основное применение в производстве средств для личной гигиены, таких как шампуни, пены для ванн, зубные пасты, жидкости для мытья посуды. А натриевые соли сульфатов спиртов C_{16} – C_{18} ("жирного ряда") используются для ручной и машинной стирки. Физические моющие свойства и биоразлагаемость первичных спиртов может зависеть от длины углеродной цепи. Механизм образования сульфатов спиртов считается похожим на процесс сульфирования линейных алкилбензолов ($\Delta H = -150$ кДж /моль) [7].

Несмотря на схожую природу данных веществ они имеют целый ряд особенностей, которые заставляют по-новому взглянуть на их структуру. В первую очередь, отличия могут быть вызваны способом их получения – сульфированием (ЛАБС, алкилсульфонаты, α -олефинсульфонаты) или сульфатированием (алкилсульфаты, сульфаты первичных спиртов). В результате первой реакции образуются стабильные вещества, в которых образуется прочная связь «углерод-сера» между органической молекулой и $-SO_3^-$, пример такого взаимодействия приведен ниже между серным газом и линейным алкилбензолом:



Что касается сульфатирования, то оно включает в себя образования связи «углерод-кислород-сера», как показано на примере взаимодействия между первичным спиртом и серным газом:



Полученный сульфат не обладает стабильностью и, если он не нейтрализован, разлагается с образованием серной кислоты и первичного спирта. Сульфаты из-за их нестабильности доступны только как нейтральные соединения [7]. Поэтому сульфонаты благодаря более легкому выделению в чистый вид, хранению и транспортировке нашли более широкое применение в коммерческом производстве.

1.4 Основные критерии выбора и характеристики сульфлирующих агентов

Выбор сульфлирующих агентов зависит от многих факторов. Одним из наиболее важных является необходимость получить конкретно какой-либо продукт и с требуемым качеством. Некоторые сульфлирующие агенты имеют универсальный характер, в то время как другие используют лишь для получения определенных видов веществ. Но каждый процесс немного отличается из-за диапазона получаемых продуктов. Широкое распространение в качестве сульфлирующего агента получил серный газ. Однако, он обладает высокой реакционной способностью, что влечет к образованию побочных веществ при получении целевого продукта. Поэтому стремятся снизить его реакционную способность, путем добавления различных веществ. Основные сульфлирующие агенты представлены на рисунке 3.

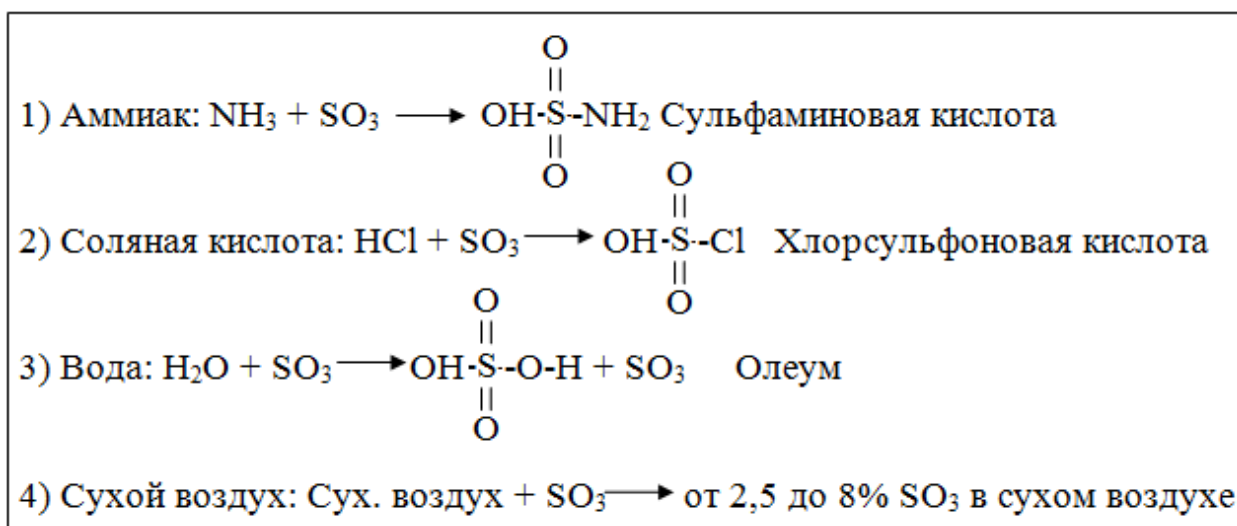


Рисунок 3 – Основные сульфорирующие агенты

Вторым фактором, который учитывается при выборе агента сульфирования, являются требуемые производственные мощности. Так, процесс сульфирования в присутствии сульфаминовой кислоты представляет собой периодический процесс, пригодный для производства в небольших количествах. Сульфирование смесью воздух/ SO_3 представляет крупнотоннажный непрерывный процесс, способный функционировать 24 часа в сутки. Процессы сульфирования хлорсульфоновой кислотой и олеумом могут работать как периодически, так и непрерывно. Кроме того, стоимость реагентов может оказать существенное влияние на выбор процесса сульфирования. Смесью воздух/ SO_3 имеет самую низкую цену за фунт SO_3 , в то время как, сульфаминовая кислота имеет самую высокую стоимость [7].

Как видно, для крупномасштабного товарного производства процесс сульфирования с использованием смеси SO_3 /воздуха явно имеет целый ряд преимуществ, а именно:

1) **Адаптируемость.** Смесью SO_3 /воздух подходит для многих органических соединений, такие как алкилбензолы, первичные спирты, эфиры спиртов, α -олефины с целью успешного преобразования в высококачественные сульфонаты/сульфаты активных моющих средств. Сульфорирующие агенты, такие как серная кислота и олеум менее желательны, потому что годятся только

для сульфирования алкилбензолов для преобразования в высококачественные алкилбензосульфокислоты.

2) **Безопасность.** Концентрированная серная кислота, жидкий SO_3 , и олеум (20 или 65%) являются опасными реагентами, как при производстве и транспортировке, так и при хранении. Сера, либо в жидкой, либо в твердой форме, как начальный материал для получения SO_3 является менее опасным вариантом.

3) **Доступность.** Жидкий SO_3 , 65%-ый и 20%-й олеум и серная кислота не производятся во всем мире. Даже если заводы по производству серной кислоты находятся в непосредственной близости, это не гарантирует своевременного наличия сырья на производстве, в отличие от серы, необходимой для SO_3 , которую можно получать, как отход от нефтехимического производства.

1.5 Основные типы реакторов сульфирования

Конструкция реактора, используемая в процессе сульфирования, должна соответствовать многим требованиям, которые появляются в зависимости от того, какой целевой необходимо получить. В первую очередь, при выборе типа реактора следует учитывать, что сульфирование газо-воздушной смесью органического реагента является быстрой реакцией. Парциальное давление SO_3 в газовом потоке определяет движущую силу переноса SO_3 из газовой фазы в жидкую и, следовательно, является одним из наиболее важных переменных в процессе. Стоит отметить, что современные технологии сульфирования подразумевают протекание реакции под низким давлением, однако с целью интенсификации процесса, предлагаются новые методики, в частности, сульфирование под высоким давлением через адсорбирование SO_3 на поверхности активированного угля с образованием сконденсированной фазы $\text{CO}_2\text{-SO}_3$ [9]. Скорость, при которой происходит истинная реакция с органическим соединением колеблется в широких пределах. Так, например, α -

олефины подвергаются сульфированию намного быстрее, чем алкилбензолы с SO_3 . Крайне важно, чтобы концентрация SO_3 в газовой смеси поддерживалась на достаточно низком уровне, а также газ должен приходить в единый контакт с жидким реагентом как можно быстрее. Кроме того, интенсивное перемешивание в жидкой фазе должно поддерживаться в течение всей реакции таким образом, чтобы концентрация прореагировавших молекул на границе раздела фаз немедленно уменьшалась и другие непрореагировавшие молекулы выходили на поверхность раздела, чтобы вступать в реакцию с газом. Теплота реакции сульфирования смеси воздух/ SO_3 составляет около 40 ккал/моль с большинством органических соединений [10]. Отвод тепла должен быть очень быстрым, чтобы поддерживать оптимальную температуру в реакторе, которая влияет на неизменность определенного значения вязкости продукта процесса, а также для предотвращения локальных перегревов. В связи с этим на сегодняшний день в мире присутствует целый ряд реакторов сульфирования, которые значительно отличаются друг от друга с инженерной точки зрения.

1.5.1 Реактор смешения

Данный тип реакторов является самым ранним, который начал активно использовать в промышленности.

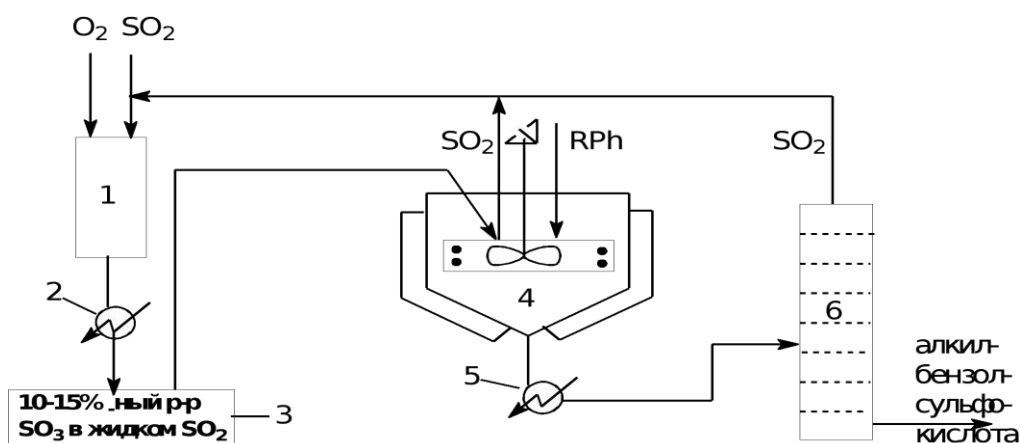


Рисунок 4 – Схема получения ЛАБСК в реакторе смешения

1 – блок окисления SO_2 в SO_3 ; 2 – холодильник; 3 – сборник; 4 – реактор; 5 – подогреватель; 6 – испаритель.

Частичное окисление SO_2 в SO_3 осуществляется техническим кислородом в блоке 1. Продукты окисления после охлаждения и конденсации в холодильнике 2 собирают в сборнике 3 в виде 10-15%-ного раствора SO_3 в жидком SO_2 . Этот раствор и раствор алкилбензола в жидком SO_2 подают на мешалку в центр тарелки реактора 4. Реактор представляет собой охлаждаемый через рубашку сосуд, внутри которого расположена тарелка с бортиком (стакан), охлаждающими змеевиками и мешалкой. Частично прореагировавшая смесь стекает через бортик тарелки на охлаждаемую стенку корпуса аппарата. Здесь в падающей тонкой пленке жидкости реакция завершается, и большая часть SO_2 удаляется через верх реактора. Жидкость, выходящая из нижней части реактора еще содержит 5-7% SO_2 , и для удаления последнего ее подогревают и направляют в вакуумный испаритель 5, после чего она стекает в сборник 7 и поступает на дальнейшую переработку. Газообразный SO_2 возвращается в блок 1.

Данное производство ранее широко использовалось в США, однако, в настоящее время реакторы данного типа практически не встречаются [12].

1.5.2 Пленочный реактор цилиндрического типа

Данный тип реактора разработан американской фирмой «Chemiton» специально для процесса сульфирования ЛАБ [11].

Принципиальная конструкция пленочного реактора приведена на рисунке 5. Он состоит из двух цилиндров, расположенных один в другом. Кольцевое пространство между этими цилиндрами, расстояние между стенками которых составляет 7,6-7,8 мм, и является реакционным пространством.

Насосом 50% ЛАБ подается в распределительную камеру наружного цилиндра, а 50% — в распределительную камеру внутреннего цилиндра. Из распределительных камер ЛАБ через канавки-зазоры попадает в реакционное пространство, стекая тонкими пленками по внутренней стенке наружного цилиндра и внешней стенке внутреннего цилиндра.

Серный ангидрид поступает через верх реактора, проходит в кольцевое реакционное пространство, где мгновенно происходит сульфирование с образованием ЛАБСК, которая стекает в нижнюю часть пленочного реактора. Тепло реакции отводится охлаждающей водой, и циркулирующей через оболочки-рубашки на каждом цилиндре снизу вверх. Дозировка ЛАБ должна быть постоянной и равномерно распределенной по реакционной поверхности цилиндров [11].

Большое значение для реакции имеет температура охлаждающей воды на входе в реактор, которая должна быть не выше 30°C. При температуре воды ниже 28°C слишком охлаждаются стенки реакционного пространства, повышается вязкость реакционной массы, что снижает глубину реакции и продукт может не соответствовать требованиям спецификации [11].

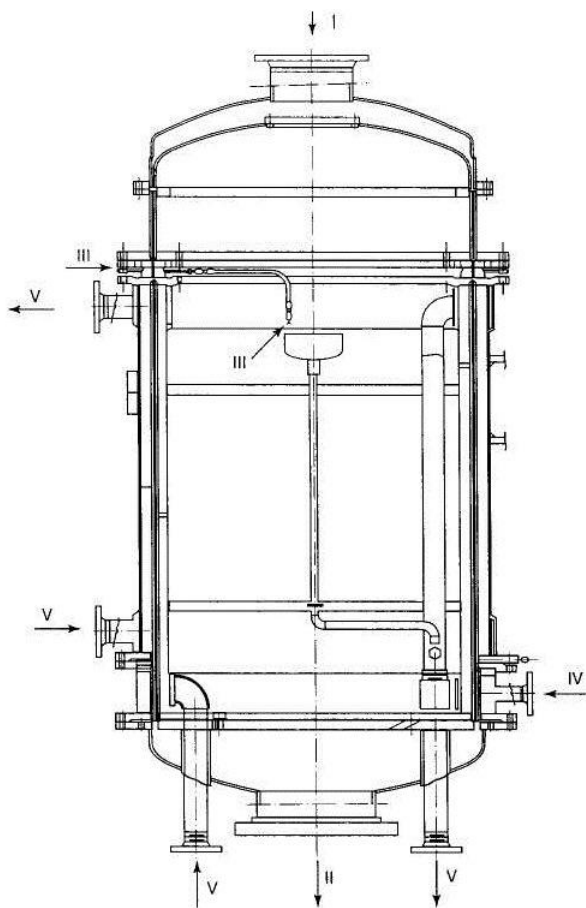


Рисунок 5 – Конструкция пленочного реактора цилиндрического типа.

Потоки: I – газовая смесь SO_3 ; II – продукт сульфирования; III – ЛАБ;

IV – рециркулят; V – охлаждающая вода.

1.5.3 Многотрубчатый реактор пленочного типа

На текущий момент данная конструкция считается самой инновационной и перспективной. Лидером среди производителей данного типа реакторов является итальянская фирма «Ballestra».

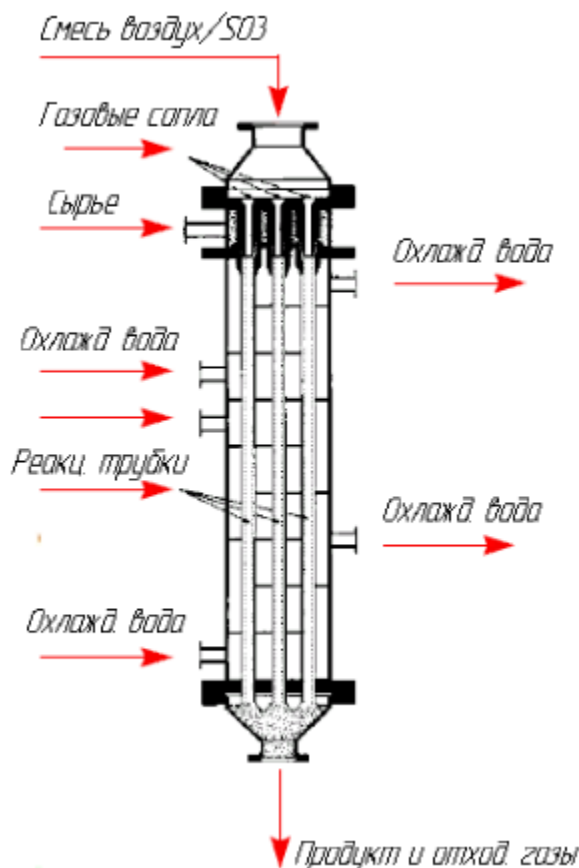


Рисунок 6 – Многотрубчатый реактор «Ballestra»

Конструкция реактора представлена на рисунке 6. Реактор состоит из вертикальных реакторных труб, расположенных как в кожухотрубном теплообменнике, 25,4 мм внутренний диаметр и 6 м в длину. Одна труба имеет пропускную способность примерно 40 кг/ч линейного алкилбензосульфокислоты (ЛАБС) и, используя 5% -ный раствор газообразного триоксида серы, работает со скоростью газа примерно 30 м /с [13]. Мощность такого реактора зависит от количества труб. Обычный пленочный реактор содержит в своей конструкции только одну трубу, в то время как большой производственный многотрубный пленочный реактор может состоять из 144

труб (мощность приблизительно 5,5 т / ч). Условия сульфирования в реакторе могут быть отрегулированы путем изменения пропускной способности исходного сырья (это означает соответствующее изменение пропускной способности и триоксида серы), путем изменения температуры охлаждающей жидкости и путем изменения молярного отношения триоксида серы к сырью (изменение этого параметра было ограничено, так как необходимо было достичь высокую конверсию и избежать пересульфирования, что приводит к чрезмерному выходу побочного продукта и ухудшению цветности) [14].

Большой популярностью также пользуются трубчатые реактора фирмы «Mazzoni». Они схожи по строению ранее описанному реактору «Ballestra», но их отличительной особенностью является то, что у них имеется дополнительное сопло для ввода сухого воздуха уже после основного сопла для газо-воздушной смеси. Благодаря ему удастся стабилизировать перепад давлений, вызванный притоками нового SO_3 , тем самым приблизить режим движения газовой фазы к ламинарному для более равномерного сульфирования органического сырья [10].

Надо сказать, что конструкциям входных сопел многие инженеры уделяют особое внимание, так как считается, что от правильного ввода газа будет зависеть весь дальнейший процесс сульфирования в реакторе. По этому направлению созданы не одни патенты, среди которых есть весьма интересные, с технической точки зрения и заслуживающие внимания. Как например, патент RU 2165788 Биргера Дахля, где он кроме конструкций новых сопел акцентирует внимание, что при проектировании любого реактора сульфирования следует учитывать также форму прорезей, через которые подается органическое сырье, дабы равномерно распределить пленку по стенкам труб. Дополнительно в патенте можно найти информацию о том, что следует выдерживать определенное расстояние между входным соплом для газо-воздушной смеси и непосредственно реакционным пространством, что может сказаться на качестве получаемой продукции [15].

Также многие конструкторы уделяют особое внимание форме реакционных трубок, по которым стекает пленка органического вещества.

Так, некоторые авторы в своих статьях описывают возможность отойти от классической цилиндрической формы труб и заменить их на ребристые, как показано на рисунке 7.

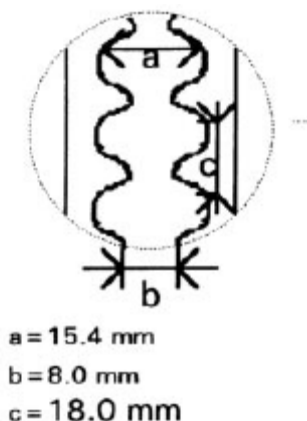


Рисунок 7 – Новое исполнение реакционных трубок реактора сульфирования

Однако стоит заметить, что данное исполнение не может считаться универсальным и оказывает положительный эффект на конечный продукт, лишь при определенных технологических режимах.

1.5.4 ТО-реактор

Данный вид реактора является экспериментальным, разработанный известным японским ученым-инженером И. Яманэ, работающего на «Lion Fat and Oil Co., Ltd.» – лидера на японском рынке по производству бытовой химии и косметики. Автор делает упор на то, что одними из главных критериев успешности протекания целевой реакции внутри реактора является постоянный контроль за температурой реакции и постоянным количеством поступающего органического материала (здесь следует заметить, что у Яманэ рассматриваются несколько вариантов реакций сульфирования, где в качестве целевого продукта приводятся такие вещества, как α -олефинсульфонаты (АОС), линейные алкилбензосульффонаты (ЛАБС), сульфозтоксилаты) [17].

Принципиальным отличием данного типа реактора от пленочного является следующее:

1) Внутри реактора создаются условия для идеального "изотермического сульфирования". Для достижения "изотермического сульфирования", создается "инертный газовый поток", таким образом, что воздух, подается между разбавленным SO_3 и стекающим пленкой органическим соединением на стенке реактора так, чтобы смягчить доступ SO_3 на пленку исходного материала [11]. Схема движения газов внутри реактора представлена на рисунке 8.

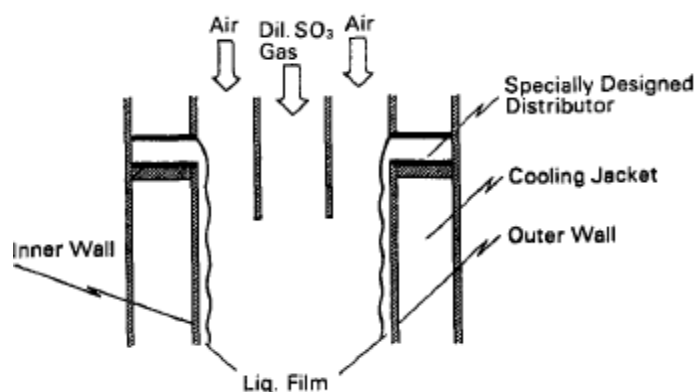


Рисунок 8 – Схема потоков в ТО-реакторе

2) Еще одним техническим преимуществом является наличие специального устройства, которое распределяет органическую пленку однородной толщины на стенке реактора [17].

Результаты сульфирования и сульфатирования в ТО-реакторе по сравнению с пленочным реактором представлены в таблице 2 и имеют гораздо лучшие показатели.

Таблица 2 – Сравнение ТО-реактора с обычным пленочным реактором.

ПАВ	Тип реактора	Выход продукта, %	Цвет по Клетту
АОС (C_{16} - C_{18})	ТО	96,4	37
	Пленочный	93,1	154
Сульфозтоксилаты	ТО	98,3	10

	Пленочный	98,0	18
ЛАБС	ТО	98,7	12
	Пленочный	98,0	26

Это обусловлено, в первую очередь, равномерностью протекания реакции, как считает ученый, которая не достигается в реакторе пленочного типа из-за чрезвычайно быстрой экзотермической реакции.

2. Объект и методы исследования

2.1 Технологическая схема установки сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом

Технологическая схема блока сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом, разработанная для процесса производства сульфоновой кислоты, представлена в Приложении А.

Осушенный от влаги воздух поступает в печь для сжигания серы. Жидкая сера подается туда же из емкости Е-609. Газовая смесь, содержащая SO_2 , из печи подается в теплообменник типа "труба в трубе" Е-2113, в котором охлаждается до 420-450 С воздухом. Газовая смесь, охлажденная до 420-450°C, направляется в конвертор С-2111 для окисления SO_2 до SO_3 . После третьей ступени конверсии газовый поток поступает в теплообменник Е-2114 (Е-2115), где охлаждается до 220°C воздухом. Предварительно охлажденный поток газа далее поступает в холодильник Е-2115 на окончательное охлаждение до температуры 40°C [19].

Процесс сульфирования ЛАБ производится в специальном пленочном реакторе. Сырье (ЛАБ) подается в дозировочный сосуд V-2211. Из дозировочной емкости ЛАБ подается на распределительные кольца пленочного реактора R-2211. Серный ангидрид поступает через верх реактора, проходит в кольцевое реакционное пространство, где

мгновенно происходит сульфирование с образованием ЛАБСК, которая стекает в нижнюю часть пленочного реактора. Тепло реакции отводится охлаждающей водой.

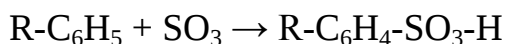
Из сборной камеры реактора продукт реакции отводится в циклон СУ-2211, в котором производится сепарация газовой и жидкой сред. Перед циклоном установлен предварительный сепаратор SE-2212, где происходит отделение ЛАБСК из газового потока в нижней части циклона. Газовая фаза из циклона удаляется в отделение адсорбции, а жидкая фаза откачивается и разбивается на два потока. Первый из них подается в пластинчатый теплообменник E-2211. Второй поток сульфоновой кислоты отправляется на стабилизацию в последовательно соединенные емкости V-2212-2215, проходя через которые, она стабилизируется. Далее кислота попадает в мешалку SM-2211, в которой происходит гидролиз ангидридов сульфоновой кислоты. Деминерализованная вода подается в мешалку. После прохождения гидролиза качество ЛАБСК проверяется лабораторией, после чего она направляется на хранение как готовый к отгрузке продукт, либо на изготовление натриевой соли ЛАБ.

Это происходит в узле нейтрализации установки. Для нейтрализации используется 42%-й раствор NaOH. Из этой емкости щелочь поступает в смеситель SM-2311. Расход NaOH в смеситель строго контролируется по величине pH. В смеситель SM-2311 подается деминерализованная вода и, одновременно, ЛАБСК. Из смесителя реакционная смесь частично подается в холодильник E-2311, другая часть поступает в смеситель для ЛАБС MX-2312. В холодильнике E-2311 снимается тепло реакции нейтрализации, а охлажденный нейтрализованный продукт возвращается в смеситель для поддержания температуры реакции. Часть нейтрализованного продукта, которая отводится в MX-2311, разбавляется деминерализованной водой до определенного значения pH продукта, другая часть ЛАБС направляется в гомогенизатор MX-2312. Из него часть продукта откачивается как готовый продукт, а другая часть вновь возвращается в гомогенизатор [19].

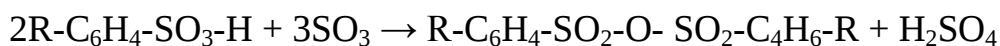
Целевым продуктом является сульфоновая кислота. К ней, как и к любым веществам, применяются технические требования (Приложение Б) [20].

2.2 Химизм процесса сульфирования

Получение сульфоновой кислоты (ЛАБСК) заключается в сульфировании ЛАБ триоксидом серы [19]:



Наряду с основной реакцией протекает ряд побочных реакций. С образованием ангидрида сульфоновой кислоты, пиросульфоновой кислоты, сульфонов:



ангидрид сульфоновой кислоты



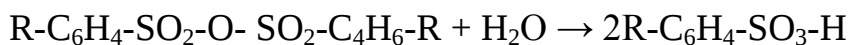
пиросульфоновая кислота

$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-R}$ – сульфоны.

В процессе образования сульфоновой кислоты вышеуказанные соединения, кроме сульфонов, разлагаются или реагируют непосредственно с остаточным ЛАБ, или при перемешивании гидролизуются водой по следующим реакциям:



пиросульфоновая кислота



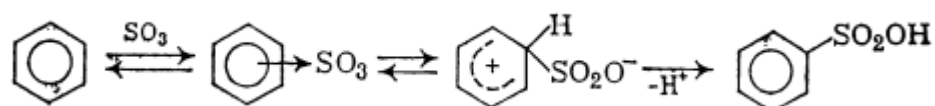
ангидрид сульфоновой кислоты

2.3 Механизм реакции сульфирования

Существуют разные гипотезы о протекании реакции сульфирования. Одна из них заключается в следующем:

1) Сульфирование является типичной реакцией электрофильного замещения и подчиняется всем закономерностям, характерным для этого типа реакций [21].

Механизм первой стадии сульфирования ароматических углеводородов серным ангидридом состоит в электрофильной атаке атома углерода молекулой триоксида серы через промежуточное образование σ - и π -комплексов:



Реакция имеет первый порядок по ароматическому соединению и триоксида серы и протекает практически моментально. Скорость реакции зависит от диффузионных факторов и, в значительной степени, от интенсивности перемешивания и отвода большого количества выделяющегося тепла [2].

2) Наибольшее распространение о протекании реакции сульфирования получила гипотеза, которая отражена на рисунках 10 и 11. Считается, что сульфирование начинается с реакции взаимодействия SO_3 с линейным алкилбензолом с образованием алкилбензолсульфокислот (ЛАБС) и пиросульфокислот, как промежуточных соединений (рисунок 10). На этом этапе, пиросульфоновая кислота реагирует с ЛАБ (1) для получения 2-х моль эквивалентной ЛАБСК (6), как показано на рисунке 10. Один из этих мольных эквивалентов можно рассматривать как замену одного потребляемого на первом этапе, а другой может рассматриваться как вклад в увеличение конверсии [13, 22].

Известными побочными реакциями являются образование сульфона (обычно рассматриваемого в качестве инертного побочного продукта), ангидрида сульфоновой кислоты и серная кислота.

Пиросульфоновая кислота и ангидрид сульфоновой кислоты, как промежуточные продукты, в дальнейшем вступают в реакцию с ЛАБ или водой для получения целевого продукта – сульфоновой кислоты [23].

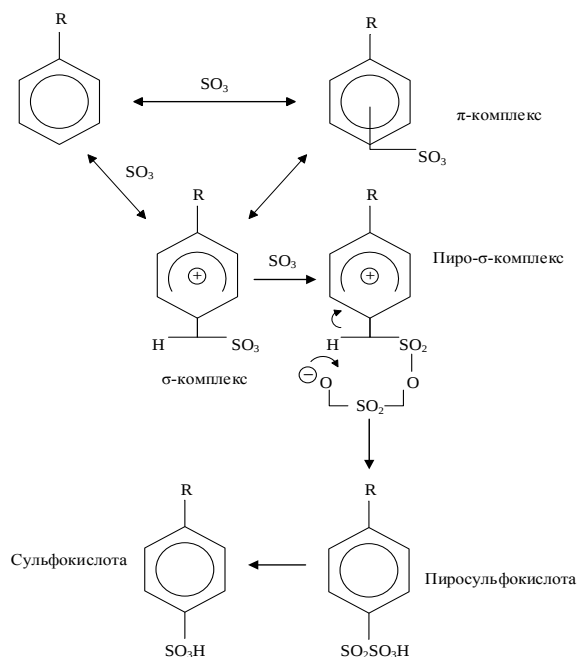


Рисунок 10 – Первичная реакция взаимодействия ЛАБ с SO₃

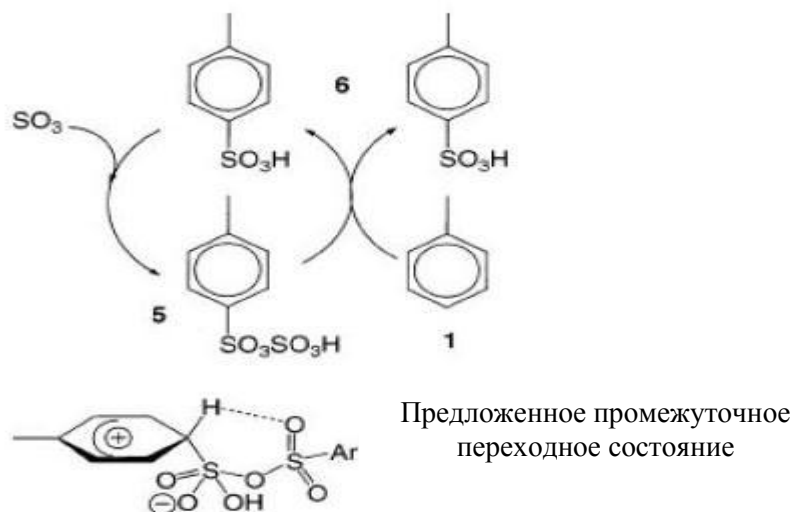


Рисунок 11 – Основная реакция: пиросульфоновая кислота выступает в качестве сульфирующего агента

Очевидно, что знание механизма протекания целевой реакции позволит предотвратить протекание побочных сопутствующих реакций, путем изменения внешних параметров (температура, мольное соотношение и т.д.)

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Потенциальные потребители результатов исследований

Линейные алкилбензолсульфокислоты (ЛАБСК) являются основными компонентами, используемыми для производства синтетических моющих средств. Эти вещества представляют собой химические соединения алкилароматического ряда с насыщенной неразветвленной углеводородной цепью из 10–13 атомов углерода и одной или несколькими сульфогруппами. Высокий спрос на АБСК высокого качества (содержание алкилбензолсульфокислоты не менее 96 % масс., содержание несulfированных соединений не более 2% масс.) 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.

Синтетические моющие средства (СМС) на основе линейной алкилбензолсульфокислоты нашли широкое применение в промышленности, бытовой химии с целью получения порошков, мыл, пенообразователей и т.д. В последние годы значительно возрос спрос на СМС со стороны фармакологических предприятий из-за их уникальных свойств.

Основные потребители – это предприятия по производству синтетических-моющих средств. Основными сегментами данного рынка являются крупные и мелкие компании нефтяной промышленности, предприятия по производству бытовой химии. Следовательно, именно они и являются наиболее перспективным сегментом для формирования спроса.

Таким образом, стоит отметить необходимость оптимизации технологии АБСК с целью увеличения готового продукта, что еще раз подтверждает значимость заявленной темы выпускной квалификационной работы.

4.2 Анализ конкурентных технических решений

Детальный анализ конкурирующих разработок, присутствующих на рынке, необходимо проводить систематически, дабы не утратить лидирующие позиции и потерять прибыль. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения. Из наиболее влияющих предприятий-конкурентов в области производства линейной алкилбензолсульфокислоты можно отнести: «CEPSA» (Испания), «Норкем» (Нижегородская область).

В табл.18 приведена оценочная карта, включающая конкурентные технические разработки в области производства линейной алкилбензолсульфокислоты.

Таблица 18 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентно-способность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии обогащаемого материала							
1.Объем выход продукта	0,25	5	5	4	1,25	1,25	1,0
2. Энергоемкость процессов	0,05	5	4	3	0,25	0,2	0,15
3. Качество продукта	0,3	4	5	3	1,2	1,5	0,9
Экономические критерии оценки эффективности							

3. Цена	0,2	5	3	4	1,0	0,6	0,8
4. Конкурентоспособность продукта	0,1	5	3	4	0,5	0,3	0,4
5. Финансирование научной разработки	0,1	3	5	5	0,3	0,5	0,5
Итого:	1				4,5	4,35	3,75

Б_ф – продукт проведенной исследовательской работы;

Б_{к1} – «CEPSA»;

Б_{к2} – «Норкем».

4.3 SWOT-анализ

SWOT – (Strengths – сильные стороны, Weaknesses – слабые стороны, Opportunities – возможности и Threats – угрозы) – это комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в Приложении Г

Интерактивные матрицы представлены в таблицах 19, 20, 21, 22.

Таблица 19 – Интерактивная матрица проекта «Сильные стороны и возможности»

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	B1	+	+	+	+	0
	B2	+	+	+	+	+
	B3	+	+	+	+	+
	B4	+	+	+	+	+

Таблица 20 – Интерактивная матрица проекта «Слабые стороны и возможности»

Слабые стороны проекта			
Возможности проекта		Сл1	Сл.2
	В1	-	-
	В2	0	-
	В3	-	-
	В4	-	0

Таблица 21 – Интерактивная матрица проекта «Сильные стороны и угрозы»

Сильные стороны проекта						
Угрозы		С1	С2	С3	С4	С5
	У1	-	-	-	+	+
	У2	-	-	-	-	0

Таблица 22 – Интерактивная матрица проекта «Слабые стороны и угрозы»

Слабые стороны			
Угрозы		С1	С2
	У1	+	0
	У2	0	+

Таким образом, в рамках третьего этапа может быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа (Приложение Д).

4.4 Планирование научно-исследовательских работ

4.4.1 Структура работ в рамках научного исследования

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в чей состав входят: бакалавр, научный руководитель, консультант по части социальной ответственности (СО) и консультант по экономической части (ЭЧ) выпускной квалификационной работы. Составим перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования и проведем распределение исполнителей по видам работ (Приложение Е).

4.4.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ож\ i}$ используется формула:

$$t_{ож\ i} = \frac{3t_{\min\ i} + 2t_{\max\ i}}{5},$$

где $t_{ож\ i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i – ой работы, чел. – дн.;

$t_{\min\ i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной

i – ой работы, чел. – дн.;

$t_{\max\ i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной

i – ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел. – дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями:

$$T_{pi} = \frac{t_{ож\ i}}{Ч_i},$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$t_{ож\ i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел. – дн;

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Результаты расчетов находятся в Приложении Ж.

4.4.3 Разработка графика проведения научного исследования

При выполнении дипломных работ студенты становятся участниками сравнительно небольших по объему научных тем, поэтому наиболее удобным и наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

Диаграмма Ганта – это горизонтальный ленточный график (Приложение 3), на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Данный график строится на основе табл.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{кал} ,$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i – й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i – й работы в рабочих днях;

$k_{кал}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}},$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Таким образом:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{127}{127 - 16 - 4} = 1,186.$$

4.5 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- 1) Расчет материальных затрат НТИ;
- 2) Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ
- 3) Заработная плата исполнителей темы;
- 4) Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- 5) Накладные расходы.

4.5.1 Расчет материальных затрат НТИ

Для выполнения данной ВКР требуются материальные затраты на:

- 1) приобретаемые со стороны сырье и материалы, необходимые для создания научно-технической продукции;
- 2) покупные материалы, используемые в процессе создания научно-технической продукции для обеспечения нормального технологического процесса и для упаковки продукции или расходуемых на другие производственные и хозяйственные нужды;

- 3) покупные комплектующие изделия и полуфабрикаты, подвергающиеся в дальнейшем монтажу или дополнительной обработке;
- 4) сырье и материалы, покупные комплектующие изделия и полуфабрикаты, используемые в качестве объектов исследований (испытаний) и для эксплуатации, технического обслуживания и ремонта изделий – объектов испытаний (исследований).

Материальные затраты данного НТИ представлены в Приложении И.

4.5.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

Затраты представлены в Приложении К

4.5.3 Заработная плата исполнителей темы

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НТИ, (включая премии и доплаты) и дополнительную заработную плату. Также включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 – 30 % от тарифа или оклада:

$$З_{зп} = З_{осн} + З_{доп} ,$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата;

$З_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12 – 20 % от $З_{осн}$).

Основная заработная плата ($З_{осн}$) руководителя от предприятия рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_p ,$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

$З_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно – техническим

работником, раб. дн.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{\text{дн}} = \frac{З_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}},$$

где $З_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно – технического персонала, раб. дн.

В табл. 23 приведен баланс рабочего времени каждого работника НТИ.

Таблица 23 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Бакалавр	Консультант ЭЧ	Консультант СО
Календарное число дней	127	127	127	127
Количество нерабочих дней				
выходные дни:	16	16	16	16
праздничные дни:	4	4	4	4
Потери рабочего времени				
отпуск:	0	0	0	0
невыходы по болезни:	0	0	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	107	107	107	107

Месячный должностной оклад работника:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{мс}} \cdot (1 + k_{\text{нр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}},$$

где $З_{\text{мс}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{\text{нр}}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от $З_{\text{мс}}$);

$k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5;

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, для Томска равный 1,3.

Расчет основной заработной платы приведен в табл. 24

Таблица 24 – Расчет основной заработной платы

Категория	$З_{мс}$, руб.	k_o	k_p	$З_m$, руб.	$З_{он}$, руб.	$T_{p.}$ раб. дн.	$З_{осн}$, руб.
Руководитель							
ППСЗ	33162,9	0,35	1,3	71134,42	2659,231	16,3	43345,46
Бакалавр							
ППС1	2187,69	0,35	1,3	4692,59	175,42	52,7	9244,85
Консультант ЭЧ							
ППСЗ	20080,9	0,35	1,3	43073,53	1610,23	3,6	5796,81
Консультант СО							
ППСЗ	20080,9	0,35	1,3	43073,53	1610,23	4,2	6762,95

Общая заработная исполнителей работы представлена в табл. 25

Таблица 25 – Общая заработная плата исполнителей

Исполнитель	$З_{осн}$, руб.	$З_{дон}$, руб.	$З_{зн}$, руб.
Руководитель	43345,46	6501,819	49847,28
Бакалавр	9244,851	1386,728	10631,58
Консультант ЭЧ	5796,81	869,5217	6666,333
Консультант СО	6762,95	1014,442	7777,389

4.5.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина этих отчислений определяется по формуле:

$$З_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{дон}),$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

На 2014 г. в соответствии с Федеральным закона от 24.07.2009 № 212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%. Однако на основании пункта 1 ст. 58 закона №212-ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2014 году водится пониженная ставка – 30%.

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в табл. 26

Таблица 26 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Руководитель проекта	43345,46	6501,819
Бакалавр	9244,851	1386,728
Консультант ЭЧ	5796,81	869,5217
Консультант СО	6762,95	1014,442
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,30	
Итого:	22476,77	

4.5.5 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование графических материалов, оплата услуг связи, электроэнергии, транспортные расходы и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{нр}} \cdot (\text{сумма статей } 1 \div 4) ,$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов $k_{\text{нр}}$ допускается взять в размере 16%. Таким образом, накладные расходы на данные НТИ составляют 1917555 руб.

4.5.6 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции. Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект приведен в Приложении Л.

Основные затраты НТИ приходятся на закупку специального оборудования для научных (экспериментальных) работ.

4.6 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{\text{pi}}}{\Phi_{\text{max}}},$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее

численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Таблица 27 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Способствует росту производительности труда		0,25	5	5	3
2. Удобство в эксплуатации		0,15	4	4	3
3. Надежность		0,20	5	5	4
4. Воспроизводимость		0,25	4	4	4
5. Материалоемкость		0,15	5	3	4
ИТОГО		1	4,6	4,3	3,6

Таблица 28 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,88	0,963	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,6	4,3	3,6
3	Интегральный показатель эффективности	4,61	4,3	3,65
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,93	0,79

Вывод: Сравнительный анализ интегральных показателей эффективности показывает, что предпочтительно выбрать исследуемую (Исп.1) технологию в качестве наиболее эффективной.

Список публикаций

- 1 Иванчина Э. Д. , Ивашкина (Михайлова) Е. Н. , Платонов В. В. , Долганова (Шнидорова) И. О. , Глик П. А. , **Крутей А. А.** Создание и применение компьютерной моделирующей системы для оптимизации работы нефтехимического производства, использующего токсичный HF-катализатор // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2015 - №. 9. - С. 36-48
- 2 **Крутей А. А.** , Платонов В. В. , Долганова (Шнидорова) И. О. Оптимизация технологии поверхностно-активных веществ на основе алкилбензолсульфокислоты // Актуальные проблемы науки и техники: материалы VIII Международной научно-практической конференции молодых учёных: в 3 т., Уфа, 16-18 Ноября 2015. - Уфа: УГНТУ, 2015 - Т. 1 - С. 277-279
- 3 **Крутей А.А.**, Долганова И.О., Оптимизация технологии поверхностно-активных веществ на основе алкилбензолсульфокислоты // Нефть и газ 2016: тезисы докладов: в 3 т., Москва, 18-20 Апреля 2016. – Москва: РГУ нефти и газа им. Губкина, 2016 – Т. 2 – С. 198
- 4 **Крутей А.А.**, Долганова И.О., Применение метода математического моделирования для оптимизации условий проведения процесса сульфирования линейных алкилбензолов // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 6-й Международной научно-технической конференции, Омск, 25-30 Апреля 2016. – Омск: ОмГТУ, 2016 – С. 15