

**УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
АЛКИЛБЕНЗОСУЛЬФОКИСЛОТЫ ОТ СОСТАВА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ**

И.О. Долганова, И.М. Долганов, Е.Н. Ивашкина, К.А. Васючка

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Э.Д. Иванчина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: dolganovaio@tpu.ru

**ESTABLISHMENT OF REGULARITIES OF CHANGES IN PHYSICAL AND CHEMICAL  
PROPERTIES OF ALKYL BENZENESULFONIC ACIDS ON THE FEEDSTOCK COMPOSITION**

I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, E.N. Ivashkina, K.A. Vasjuchka

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.D. Ivanchina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: dolganovaio@tpu.ru

***Abstract.** The article presents the results of experimental study of samples of raw materials and products of industrial alkylbenzene production. The presence in dehydrogenation process feedstock of alkylaromatic compounds which result in alkylation reactions with olefins, and then polymerizing in sulphonation step to form a highly viscous component, which prevents diffusion of SO<sub>3</sub> in the liquid phase. According to the results of thermodynamic analysis of reactions in alkylbenzenes sulphonation process, reaction network and mathematical model of film sulphonation reactor were developed. The sulphonation process performance dependence on technological modes of all stages of alkylbenzene production. Optimal technological modes of sulphonation reactor in dependence on the content of aromatic hydrocarbons in alkanes dehydrogenation reactor feed are recommended*

Производство синтетических моющих средств (СМС) относится к крупнотоннажным промышленным процессам органической химии. СМС содержат мицеллообразующие поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладающие моющим, смачивающим и антистатическим действием.

Значительный спрос на алкилбензосульфокислоту (АБСК) высокого качества диктует «жесткие» требования к контролю качества не только готовой продукции, но и состава перерабатываемого сырья, который определяет оптимальные режимы проведения каждой из стадий комплексного производства [1].

Таким образом, исследование влияния состава сырья и моделирование физико-химических процессов и явлений, протекающих в сопряженных аппаратах многостадийного производства алкилбензосульфокислоты, является важной задачей для оптимизации показателей качества востребованного на рынке нефтехимического продукта – алкилбензосульфокислоты [2–4].

Целью данной работы стало установление закономерностей изменения физико-химических свойств алкилбензосульфокислот от состава перерабатываемого сырья, разработка рекомендаций по увеличению концентрации кислоты в общем выходе продукта реакций и снижению ее вязкости.

На первом этапе были проанализированы образцы АБСК методом ИК-спектроскопии.

С применением квантово-химического метода PM<sub>3</sub> программы Gaussian 98 были выполнены расчеты по определению термодинамической вероятности протекания целевых и побочных реакций процесса сульфирования, результаты представлены в табл.1.

Таблица 1

Термодинамические характеристики реакций процесса сульфирования ЛАБ (при T – 308 К, P – 0.04 МПа, для радикала C<sub>12</sub>)

| № | Реакция   | ΔG, кДж/моль | ΔH, кДж/моль |
|---|---|--------------|--------------|
| 1 | ЛАБ+SO <sub>3</sub> → АБСК  | -233,3       | -209,8       |
| 2 | АБСК+ЛАБ → сульфон +H <sub>2</sub> O                                  | -1,3         | -227,6       |
| 3 | сульфон +H <sub>2</sub> O → ЛАБ+SO <sub>3</sub>                       | 3,2          | 227,6        |
| 4 | 2АБСК+ SO <sub>3</sub> →ангидрид АБСК+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | -47,7        | -162,9       |
| 5 | ЛАБ+2SO <sub>3</sub> → ПСК  | -92,6        | -181,2       |
| 6 | ПСК+ЛАБ → 2 АБСК  | -37,1        | -140,7       |
| 7 | ангидрид АБСК + H <sub>2</sub> O→2АБСК                                | -191,5       | -153,2       |
| 8 | ЛАБнепр+SO <sub>3</sub> →СК   | -274,5       | -197,8       |

АБСК – алкилбензосульфокислота; ПСК – пиросульфоновая кислота; ЛАБнепр – непредельный ЛАБ; СК-кислота, образовавшаяся при сульфировании ЛАБнепр в боковую цепь.

Здесь принята следующая структура молекул:



СК – изомеры сульфокислот, сульфированные в боковую цепь.

Как видно из табл. 1, термодинамическая вероятность протекания реакции сульфирования в боковую цепь по двойной связи выше, чем вероятность протекания реакции сульфирования в бензольное кольцо, что объясняется высокой реакционной способностью олефинового радикала. То есть повышенное содержание непредельных ЛАБ в реакционной смеси приводит к интенсификации побочных реакций.

Были составлены выражения для скоростей реакций и кинетическая модель процесса сульфирования:

$$\begin{aligned}
 W_1 &= k_1 \cdot C_{\text{ЛАБ}} \cdot C_{\text{SO}_3} \\
 W_2 &= k_2 \cdot C_{\text{АБСК}} \cdot C_{\text{ЛАБ}} \\
 W_{-2} &= k_{-2} \cdot C_{\text{несульфур.Соед.}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \\
 W_3 &= k_3 \cdot C_{\text{АБСК}}^2 \cdot C_{\text{SO}_3} \\
 W_4 &= k_4 \cdot C_{\text{ЛАБ}} \cdot C_{\text{SO}_3}^2 \\
 W_5 &= k_5 \cdot C_{\text{ПСК}} \cdot C_{\text{ЛАБ}} \\
 W_6 &= k_6 \cdot C_{\text{ангидридАБСК}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \\
 W_7 &= k_7 \cdot C_{\text{ЛАБнепр}} \cdot C_{\text{SO}_3}
 \end{aligned}
 \quad
 \left\{
 \begin{aligned}
 dC_{\text{ЛАБ}} / dt &= -W_1 - W_2 + W_{-2} - W_4 - W_5 \\
 dC_{\text{АБСК}} / dt &= W_1 - W_2 + W_{-2} - 2W_3 + 2W_5 + 2W_6 \\
 dC_{\text{SO}_3} / dt &= -W_1 - W_3 - 2W_4 - W_7 \\
 dC_{\text{несульфур.Соед.}} / dt &= W_2 - W_{-2} + W_7 \\
 dC_{\text{ангидридАБСК}} / dt &= W_3 - W_6 \\
 dC_{\text{ПСК}} / dt &= W_4 - W_5 \\
 dC_{\text{H}_2\text{SO}_4} / dt &= W_3 \\
 dC_{\text{H}_2\text{O}} / dt &= W_2 - W_{-2} + W_6 \\
 dC_{\text{ЛАБнепр}} / dt &= -W_7
 \end{aligned}
 \right.$$

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

На рис. 1 представлена зависимость вязкости и доли АБСК от содержания ароматических углеводородов в сырье реактора дегидрирования. Образующиеся на стадии алкилирования ТАР включают как предельные, так и непредельные соединения. Непредельные ТАР хорошо растворяются в HF и направляются в составе кислоты в колонну-регенератор. В предшествующих исследованиях было

показано [5, 6], что содержание их в кислоте составляет около 0,058 % мас. Высокомолекулярные ароматические соединения с насыщенной боковой цепью с потоком ЛАБ направляются в реактор сульфирования, формируя высоковязкий компонент.

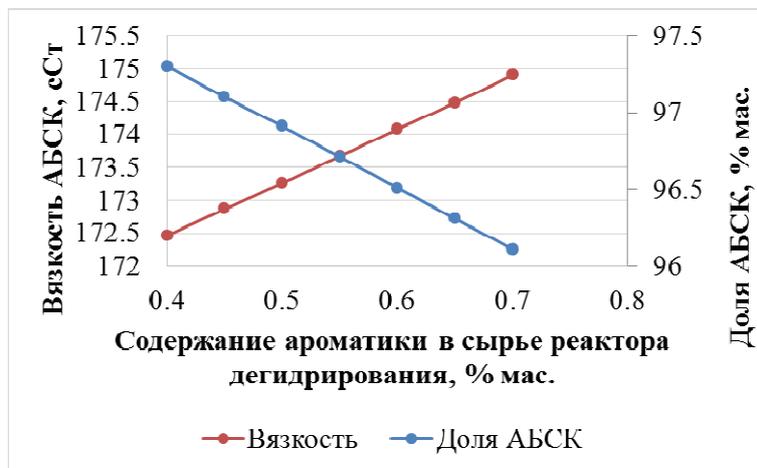


Рис. 1. Зависимость вязкости и доли АБСК от содержания ароматических углеводородов в сырье реактора дегидрирования

При увеличении содержания ароматических углеводородов в сырье реактора дегидрирования увеличивается вязкость АБСК за счет образования гомологов тетралина – высоковязких компонентов продуктового потока. Это также приводит к снижению доли АБСК.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivashkina E.N., Youriev E.M., Ivanchina E.D., Kravtsov A.V., Frantsina E.V., Romanovskiy R.V. Development of an Intelligent System for Controlling Paraffin Dehydrogenation Catalyst Operation in Production of Linear Alkyl Benzenes //Catalysis in Industry. – 2010. – Т. 2. – № 2. – С. 137.
2. Frantsina E.V., Ivashkina E. N., Ivanchina E. D., Romanovsky R.V. Decreasing the hydrogen-rich gas circulation ratio and service life extension of the C9–C14 alkanes dehydrogenation catalyst // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol. 282. – P. 1.
3. Dolganova I.O., Dolganov I.M., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Romanovsky R.V. Development of Approach to modelling and optimization of non-stationary catalytic processes in oil refining and petrochemistry // Polish Journal of Chemical Technology. – 2012. – Vol. 14. – Issue 4. – P. 22.
4. Frantsina E.V., Afanasjeva J.I., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Kravtsov A.V., Zuev V.A., Kozlov I.A., Milishnikov A.V. Simulator development of industrial process of normal alkanes C9–C14 dehydrogenation using methods of quantum chemistry //Petroleum & Coal – 2010. – Т. 52. – № 2. – P. 129.
5. Zahedi G., Yaqubi H., Ba-Shammakh M. Dynamic modeling and simulation of heavy paraffin dehydrogenation reactor for selective olefin production in linear alkyl benzene production plant //Applied Catalysis A: General. – 2009. – Т. 358. – №. 1. – С. 1.
6. Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Dolganova I. O., Platonov V. V. Effect of Thermodynamic Stability of Higher Aromatic Hydrocarbons on the Activity of the HF Catalyst for Benzene Alkylation with C9–C14 Olefins // Petroleum Chemistry. – 2014. – Vol. 54. – №. 6. – P. 445.