

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

*На правах рукописи*

**ЗЫКОВА АНАСТАСИЯ АЛЕКСАНДРОВНА**

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

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук  
Долганова Ирэна Олеговна

Томск – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>6</b>
<b>ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОЦЕССОВ СУЛЬФИРОВАНИЯ.....</b>	<b>15</b>
1.1 Обзор процессов сульфирования различных типов сырья и области их применения .....	15
1.1.1 Используемые сульфорирующие агенты .....	19
1.1.1.1 Серная кислота .....	19
1.1.1.2 Олеум и серный ангидрид.....	19
1.1.1.3 Свободный серный ангидрид .....	20
1.2 Анализ современного состояния процессов сульфирования алкилбензолов.....	21
1.3 Конструкции реакторов, применяемых для сульфирования алкилбензолов.....	23
1.3.1 Реакторы сульфирования алкилбензолов различных конструкций .....	23
1.3.1.1 Барботажный реактор.....	23
1.3.1.2 Реактор с вращающимся уплотненным слоем .....	24
1.3.1.3 Реактор с мешалкой.....	26
1.3.2 Пленочные реакторы сульфирования алкилбензолов .....	27
1.3.2.1 Многотрубный пленочный реактор .....	27
1.3.2.2 Однотрубный пленочный реактор .....	28
1.4 Основные производители пленочных реакторов сульфирования алкилбензолов.....	30
1.4.1 Meccaniche Moderne .....	30
1.4.2 Chemithon (США) .....	31
1.4.3 Ballestra (Италия).....	32
1.4.4 Mazzoni (Италия) .....	33
1.4.5 LION T-O (Япония) .....	34
1.5 Способы повышения эффективности процессов сульфирования углеводородного сырья.....	37
Выводы по главе 1 .....	42

<b>ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>44</b>
2.1 Химизм процесса сульфирования .....	44
2.1.1 Подготовка газовой смеси SO <sub>3</sub> .....	44
2.1.2 Сульфирование .....	45
2.2 Технологические особенности процесса сульфирования алкилбензолов с длиной боковой цепи от 10 до 14 атомов углерода серным ангидридом .....	48
2.2.1 Блок подготовки газовой смеси (воздух и серный ангидрид) .....	48
2.2.2 Блок сульфирования.....	49
2.2.2.1 Стабилизация и гидролиз сульфоновой кислоты .....	51
2.2.3 Блок абсорбции и обработки отходного газа .....	52
2.2.3.1 Обработка отходного газа после сульфирования и абсорбции.....	52
2.3 Основные конструкционные и режимные параметры оборудования и их влияние на эффективность проведения процесса сульфирования .....	53
2.4 Термодинамический анализ реакций процесса сульфирования алкилбензолов C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub> серным ангидридом .....	55
2.4.1 Квантово-химические методы определения термодинамических параметров химических реакций .....	56
2.4.2 Проведение квантово-химических расчетов для определения термодинамических параметров реакций процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом.....	58
2.4.2.1 Целевая реакция образования АБСК .....	58
2.4.2.2 Сульфирование алкилбензолов с углеводородной цепочкой изостроения C <sub>9</sub> -C <sub>14</sub> .....	59
2.4.2.3. Сульфирование алкилбензолов с углеводородным заместителем непредельного строения C <sub>9</sub> -C <sub>14</sub> .....	61
2.4.2.4 Сульфирование алкилбензолов с углеводородным заместителем непредельного строения в боковую цепь .....	61
2.4.2.5 Образование ПСК.....	62
2.4.2.6 Образование сульфонов .....	63
Выводы по 2 главе.....	64
<b>ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ СЕРНЫМ АНГИДРИДОМ .....</b>	<b>65</b>
3.1 Разработка математической модели процесса сульфирования алкилбензолов C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub> серным ангидридом .....	65

3.1.1 Кинетическая модель процесса сульфирования алкилбензолов .....	67
3.1.2 Гидродинамическая модель реактора сульфирования .....	68
3.1.3 Алгоритм решения системы нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений материального и теплового балансов процесса сульфирования.....	73
3.1.4 Решение обратной кинетической задачи .....	75
3.1.5 Учет процесса массообмена .....	76
3.2 Проверка математической модели на адекватность .....	79
3.3 Мониторинг работы установки сульфирования алкилбензолов .....	83
3.3.1 Зависимость выхода алкилбензолсульфокислот и длительности межпромывочного периода от доли легких ароматических углеводородов в сырье .....	83
3.3.2 Зависимость вязкости алкилбензолсульфокислот от содержания непредельных алкилбензолов в сырье реактора сульфирования .....	85
Выводы по 3 главе.....	87
<b>ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА.....</b>	<b>88</b>
4.1 Исследование влияния технологических параметров на эффективность процесса .....	88
4.1.1 Влияние расхода сырья на эффективность процесса сульфирования..	88
4.1.2 Влияние содержания легких ароматических соединений в сырье на эффективность процесса сульфирования .....	89
4.1.3 Влияние температуры на эффективность процесса сульфирования ....	93
4.1.4 Влияние концентрации SO <sub>3</sub> на эффективность процесса сульфирования .....	94
4.1.5 Влияние мольного соотношения серный ангидрид:алкилбензолы на эффективность процесса сульфирования .....	94
4.1.6 Влияние давления на эффективность процесса сульфирования .....	96
4.1.7 Влияние содержания тяжелых компонентов в сырье на эффективность процесса сульфирования.....	97
4.2 Определение оптимальной конструкции реактора сульфирования алкилбензолов серным ангидридом.....	98
4.2.1 Изменение конструкции реактора.....	101
4.2.2 Увеличение расхода реагирующих веществ .....	102
Выводы по 4 главе.....	103
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>105</b>

<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....</b>	<b>106</b>
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	107
<b>Приложение А .....</b>	<b>117</b>
<b>Приложение Б .....</b>	<b>118</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность и степень разработанности темы исследования.** В последние два десятилетия на мировом рынке поверхностно-активных веществ и синтетических моющих средств наблюдается постоянный рост спроса, особенно в последние годы, что объясняется пандемией [1]. В 2016 году ожидалось, что в 2021 году мировой рынок поверхностно-активных веществ и моющих средств будет оцениваться в 39,6 млрд. долларов США. Однако, ввиду обстоятельств, обусловленных пандемией, данный показатель составлял 42,1 млрд. долларов США [2]. Большинство продуктов, представленных на потребительском рынке, и промышленных средств содержит в своем составе анионные ПАВ и составляют 60% всех производимых ПАВ для СМС [3].

Благодаря своей моющей способности, высокой экологической безопасности и хорошей первичной биоразлагаемости алкилбензолсульфокислоты находят широкое применение как основа для синтетических моющих средств [3].

Процесс сульфирования алкилбензолов в настоящее время – основной способ производства алкилбензолсульфонатов. Проведение процессов сульфирования в реакторах пленочного типа в настоящее время является наиболее привлекательным. Подача хладагента в межтрубное пространство многотрубного пленочного реактора позволяет снимать избыточное тепло, образующееся в результате протекания высоко экзотермичных реакций сульфирования. Другим осложнением проведения процесса является протекание побочных реакций, в результате которых образуются вязкие компоненты, препятствующие равномерному стеканию пленки органической жидкости. Нарушение гидродинамического режима течения жидкости в реакторе приводит к ухудшению качества получаемых АБСК. С целью удаления побочных продуктов из реакционного пространства производится полная остановка технологического процесса и промывка трубок реактора водой.

Повышение ресурсоэффективности процесса (увеличение длительности межпромывочных циклов и повышение качества получаемых АБСК) возможно путем изменения основных технологических параметров проведения процесса для увеличения выхода и концентрации получаемого продукта, что является актуальной наукоемкой задачей.

Ввиду того, что проведение экспериментальных исследований в условиях промышленного процесса является трудозатратным и дорогим, а также не обеспечивает гарантируемого практически значимого результата, наилучшим методом решения задачи оптимизации реакторного оборудования является использование математических моделей, построенных на физико-химической основе.

Работа выполнена при поддержке проекта фундаментальных научных исследований, выполняемого молодым ученым, обучающимся в аспирантуре №20-38-90103, грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых №МД-4011.2021.4 и №МК-163.2020.3, гранта РНФ № 19-73-00029.

На сегодняшний день вопрос совершенствования химических процессов в реакторах пленочного типа осуществляется научными организациями в ряде стран.

Значительное количество работ по исследованию гидродинамики и теплопереноса в пленочных реакторах выполнено исследователями Казанского государственного технологического университета (Войнов Н.А., Емельянов В.М.), причем особое внимание уделяется применению аппаратов данного типа для микробиологического синтеза. Группой ученых Волжского политехнического университета рассматриваются перспективы применения роторно-пленочных аппаратов как теплообменников в процессах получения различных полимеров, обладающих высокой вязкостью.

Математические модели реакторов с падающей пленкой предложены Johnson и Crynes (1974), Davis и др. (1979), Gutierrez-Gonzalez и др. (1988), Gonzalez и др. (1988), B. Dabir (1996), Talens-Alesson (1999), Akanksha и др.

(2007), V. Russo (2019) и др. Вместе с тем, при моделировании процесса сульфирования зачастую не учитывается кинетическое описание превращений на уровне каталитического реактора (факторы внешней и внутренней диффузии). С точки зрения гидродинамических и физико-химических закономерностей, процесс сульфирования алкилбензолов серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе на данный момент не был в полной мере изучен даже в исследованиях мирового уровня.

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

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

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

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

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

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

4. Проведение прогнозных и оптимизационных расчетов с разработкой практических рекомендаций по повышению ресурсоэффективности процесса сульфирования, а также определение оптимальных конструкционных параметров



пленочного реактора сульфирования для достижения наибольшей интенсивности тепло- и массообмена с применением математической модели.

**Объектом исследования** является процесс сульфирования алкилбензолов в пленочном реакторе, применяемый для получения алкилбензолсульфокислоты.

**Предметом исследования** являются термодинамические, кинетические, гидродинамические закономерности процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом.

**Методология и методы исследования.** Методологической основой диссертационного исследования является стратегия системного анализа и метод математического моделирования. Построение прогностических моделей выполнено с использованием положений научной школы Кравцова А.В. и Иванчиной Э.Д. по моделированию многокомпонентных процессов на физико-химической основе.

Для определения влияния технологических параметров работы реактора и состава сырья сульфирования на характеристики получаемой продукции проведены расчеты на разработанной математической модели процесса, с учетом термодинамических, кинетических и гидродинамических закономерностей протекания промышленного процесса.

В работе применяются квантово-химические методы расчета термодинамических и кинетических параметров целевых и побочных химических реакций, протекающих при переработке углеводородного сырья (прикладные программы Gaussian, электронно-структурные методы, основанные на теории функционала плотности (DFT–Density Functional Theory)).

Методы вычислительной гидродинамики для исследования режимов движения газожидкостного потока, для исследования массопередачи молекул  $\text{SO}_3$  через пленку органической жидкости.

Разработанные экспериментальные методики (определения оптимального расхода кислоты серы на сжигание, прогнозирования длительности межпромывочного цикла реактора сульфирования).

**Научная новизна работы** состоит в том, что:

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

2. Установлено, что активность реакционной среды процесса сульфирования снижается в результате протекания побочных реакций, приводящих к образованию вязких продуктов, таких как сульфоны и тетралины вдоль стенки пленочного реактора. Снижение времени контакта алкилбензолов с серным ангидридом с 27 до 19 секунд приводит к увеличению критерия Рейнольдса и коэффициента массоотдачи, что приводит к увеличению выхода целевого продукта и длительности межпромывочных циклов. Увеличение расхода алкилбензолов в реактор с 3500 до 4500 кг/час приводит к увеличению продолжительности межпромывочных циклов 16-25%.

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

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

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

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

прогнозировать длительность межпромывочных циклов работы реактора сульфирования

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

**Теоретическая значимость работы.** Получены расширенные теоретические представления о механизме процесса сульфирования алкилбензолов. Определены физико-химические закономерности процесса сульфирования алкилбензолов в многотрубном пленочном реакторе.

Определен механизм накопления высоковязкого компонента в трубках реактора, который подтверждается термодинамическими расчетами. Доказано, что скорость накопления высоковязкого компонента зависит от состава сырья и условий проведения процесса.

Предложен и реализован метод повышения выхода продуктов сульфирования за счет корректировки технологических условий в зависимости от изменения углеводородного состава перерабатываемого сырья. Приведен сравнительный анализ эффективности реакторов сульфирования с различными конструктивными характеристиками.

**Практическая ценность работы заключается в следующем:**

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

2. Исследования влияния основных технологических параметров процесса сульфирования на качество получаемого продукта и продолжительность

межпромывочных циклов применимы для повышения ресурсоэффективности работы промышленной установки сульфирования алкилбензолов.

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

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

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

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

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

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

**Личный вклад соискателя** состоит в проведении термодинамических исследований побочных реакций сульфирования алкилбензолов серным

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

**Степень достоверности результатов.** Относительная погрешность математической модели пленочного реактора сульфирования алкилбензолов не превышает 5 %. Достоверность полученных результатов также подтверждается большим объемом обработанных экспериментальных данных, которые включают технологический режим работы установки получения алкилбензолсульфокислот, результаты лабораторных анализов сырья и продуктов, выполненных с применением современных аналитических методов.

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

г., г. Уфа; на II национальной научной конференции «Наука XXI века: технологии, управление, безопасность», 2022 г., г. Курган.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 34 работы, в том числе 3 статьи в журналах из списка ВАК, 9 статей в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science, получено 2 авторских свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

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

## ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОЦЕССОВ СУЛЬФИРОВАНИЯ

В настоящее время в различных источниках рассматриваются процессы сульфирования углеводородов с получением сульфокислот, применяемых в самых различных областях науки. В работах [4–10] рассматриваются методы сульфирования толуола и этилбензола серным ангидридом, серной кислотой, а также серным ангидридом в присутствии метансульфокислоты. В работах [11–15] описаны способы сульфирования олефинов, в том числе с применением фотокатализаторов, а также методы получения сульфокислот, являющихся незаменимыми аминокислотами, с применением в качестве сульфорирующего агента устойчивого  $\text{SO}_3 \cdot \text{DMF}$  комплекса. В работах [16,17] приведены результаты исследования процессов сульфирования спиртов, аминов и фенолов с сульфонилхлоридом с получением сульфосоединений, применяемых в фармакологии. Работы [18–26] посвящены оптимизации процесса сульфирования алкилбензолов с длиной боковой цепи  $\text{C}_9\text{--C}_{13}$  атомов углерода (молекулярной массой 230–245 г/моль), в том числе с применением метода математического моделирования, а также исследования в области сульфирования алкилбензолов с длиной боковой цепи  $\text{C}_{16}\text{--C}_{18}$  [27, 28] и более тяжелых алкилбензолов молекулярной массой 360–380 г/моль [16, 29].

Однако наиболее распространенными процессами сульфирования являются процессы получения ПАВ, являющихся компонентами бытовых моющих средств и применяющихся в различных областях промышленности.

### 1.1 Обзор процессов сульфирования различных типов сырья и области их применения

В настоящее время для производства АБСК чаще всего используют алкилбензолы, которые состоят из бензольного ядра и алкильного заместителя [30]. Длина цепи алкильного заместителя варьируется в зависимости от исходного

сырья, а процесс производства оказывает значительное влияние на точку присоединения заместителя к бензольному кольцу.

В зависимости от степени разветвленности цепи алкильного заместителя, алкилбензолы можно разделить на два класса:

1. «Жесткие» алкилбензолы – с разветвленной цепью алкильного заместителя, образуются при каталитическом взаимодействии пропилена, конденсированного до тетрамера, с бензолом, в присутствии  $AlCl_3$ . «Жесткие» алкилбензолы слабо биоразлагаемы.

2. «Мягкие» алкилбензолы – с линейной цепью алкильного заместителя, образуются при взаимодействии в присутствии HF бензола с олефинами, либо олефинами и парафинами, а также при взаимодействии хлорпарафинов с бензолом в присутствии  $AlCl_3$ . «Мягкие» алкилбензолы более биоразлагаемы.

Лучшая биоразлагаемость линейных алкилбензолов обуславливает их более широкое распространение по сравнению с разветвленными алкилбензолами.

Первичные спирты являются вторым по важности классом сырья после алкилбензолов. Их получают каталитическим гидрированием метиловых эфиров, либо жирных кислот, полученных из масел и жиров. Продукт сульфирования первичных спиртов является нестабильным и требует немедленной нейтрализации.

Этоксилаты первичных спиртов являются важным классом сырья для производства анионных ПАВ. Их получают путем синтеза этиленоксида и первичного спирта в присутствии щелочного катализатора. Наиболее распространенные этоксилаты спирта, используемые в качестве сырья в процессе сульфирования, имеют в среднем 2 - 3 молекулы этиленоксида (2ЕО или 3ЕО).

При сульфировании этоксилатов спирта может образовываться побочный продукт 1,4-диоксан. Хотя образование 1,4-диоксана регулируется преимущественно условиями процессов сульфирования и нейтрализации, а также химическим составом сырья.

Альфа-олефины являются потенциальной заменой алкилбензолов. Получают альфа-олефины путем олигомеризации этилена.



Метилловые эфиры жирных кислот являются естественно возобновляемым сырьем, так как производятся из масел либо жиров и жирных кислот. Существует несколько технологических процессов изготовления метиловых эфиров жирных кислот – переэтерификация триглицеридов и прямая этерификация жирных кислот.

Сульфированию также подвергают нефтяные фракции. Сульфирующим агентом при этом служит серная кислота либо серный ангидрид. При этом получают сульфокислоты растворимые в воде и нерастворимые в нефтяном масле, так называемые «зеленые кислоты», получаемые при сульфировании многоядерных ароматических соединений, и растворимые в масле и нерастворимые в воде – «красные кислоты», получаемые при сульфировании ароматических углеводородов с одним ароматическим ядром и парафиновыми либо нафтеновыми боковыми цепями.

Алкилбензолсульфонаты, сульфаты первичных спиртов, сульфат этоксила спирта, сульфонаты альфа-олефинов и метиловых эфиров (сульфонаты) получают сульфированием органического сырья. Сульфонаты находят свое применение в бытовых моющих средствах различного назначения, а также в косметических средствах.

Сульфокислоты также могут применяться в качестве катализаторов и образовываться как промежуточные вещества в процессе синтеза некоторых красителей [31].

Сульфирование сшитых полимеров и сополимеров, например, стирола с дивинилбензолом, приводит к образованию сульфокатионов, которые являются ионообменными смолами и применяются в различных областях промышленности.

В наибольших промышленных масштабах процесс сульфирования находит свое применение для получения поверхностно-активных веществ. Алкиларенсульфонаты состоят из бензольного ядра с алкильным заместителем (гидрофобная часть) и сульфонатной группой (гидрофильная часть). Алкиларенсульфонаты производят из нефтяного или синтетического сырья.

Нефтяные фракции, содержащие алкилбензолы различного строения, сульфировуют олеумом с получением сложной смеси веществ.

Синтетические сульфонаты имеют более высокую стоимость и, в свою очередь, более высокую поверхностную активность. Нефтяные сульфонаты обладают запахом и окрашены, что обуславливается наличием масел в своем составе. По этим причинам применение нефтяных сульфонатов ограничивается (в основном масляные присадки, эмульгаторы и деэмульгаторы в нефтяной промышленности).

В промышленных масштабах для проведения процессов сульфирования применяются установки различного типа, в зависимости от состава и свойств сульфируемого сырья.

В таблице 1.1.1 представлены области применения продуктов, получаемых сульфированием.

Таблица 1.1.1 – Области применения продуктов, получаемых в процессе сульфирования

Сырье	Продукты	Область применения
Линейные и разветвленные алкилбензолы	Алкилбензол-сульфокислоты	Являются основным компонентом при производстве ПАВ, используются при флотации руд, при изготовлении средств защиты растений, концентратов масляных эмульсий пестицидов.
Первичные спирты	Сульфаты первичных спиртов	Могут частично или полностью заменять другие ПАВ в моющих средствах, обладая хорошей биоразлагаемостью
Этоксилаты первичных спиртов	Этоксисульфаты спирта	Применяются в бытовых моющих средствах, средствах личной гигиены, в процессах промышленной очистки, а также в качестве вспомогательных средств в промышленных процессах и в качестве добавок при производстве пластмасс и красок
Альфаолефины	Альфа-олефин-сульфонаты	Являются наиболее перспективными биологически мягкими поверхностно-активными веществами 4-того поколения, обладающими хорошими моющими свойствами. Имеют широкий спектр применения в жидких моющих средствах с высоким содержанием активных компонентов. Используются в текстильной промышленности, полиграфической и красящей, нефтехимической, а также в нефтедобыче.

продолжение таблицы 1.1.1

Метиловые эфиры жирных кислот	Сульфонаты метиловых эфиров жирных кислот	Возможно применение в различных моющих средствах
Нефтяные фракции	Нефтяные сульфокислоты	Для расщепления жиров, текстильная промышленность, применяются как присадки к маслам и деэмульгаторы, вспомогательные вещества при добыче нефти

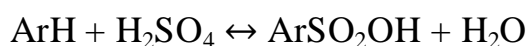
Таким образом, продукты, получаемые сульфированием, находят широкое применение как в промышленном, так и бытовом использовании.

### 1.1.1 Используемые сульфорирующие агенты

Далее рассмотрим наиболее распространённые сульфорирующие агенты.

#### 1.1.1.1 Серная кислота

При сульфировании серной кислотой выделяется большое количество тепла, в том числе из-за разбавления кислоты водой, которая образуется по следующей реакции:

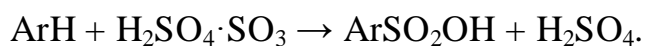


Реакция сульфирования серной кислотой является обратимой, обратная реакция применяется для разделения изомеров алкилбензолов.

#### 1.1.1.2 Олеум и серный ангидрид

При использовании олеума и серного ангидрида, сульфирование ароматических соединений протекает в две стадии:

1. На первой стадии происходит превращение избыточного серного ангидрида в ходе экзотермичной необратимой реакции:

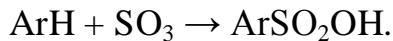


Реакция является необратимой и высоко экзотермичной, тепловой эффект зависит от концентрации олеума, и составляя 180 кДж/моль для 20%-ного олеума.

2. На второй стадии в сульфировании начинает принимать участие серная кислота.

### 1.1.1.3 Свободный серный ангидрид

Сульфирование свободным серным ангидридом протекает по следующей реакции:



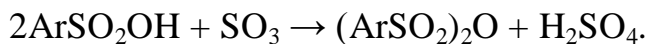
Данная реакция необратима и экзотермична ( $\Delta H^0 = -217$  кДж/моль), протекает моментально.

Из все представленных сульфорирующих агентов наименьшей активностью обладает серная кислота. В остальных случаях в процессах протекает большое количество побочных реакций:

- образование сульфонов:



- образование ангидридов сульфокислот:



Оптимальное соотношение  $\text{SO}_3$ :АБ, способ их смешения и температурный режим ограничивают протекание побочных реакций, описанных выше, а также окислительные превращения и деструкцию алкильных групп под действием  $\text{SO}_3$ . При сульфировании олеумом и серным ангидридом температура обычно изменяется от  $-10$  до  $40 \dots 60^\circ\text{C}$ .

В таблице 1.1.2 представлены особенности основных сульфорирующих агентов.

Таблица 1.1.2 – Особенности основных сульфорирующих агентов

Сульфорирующий агент	Преимущества	Недостатки
$H_2SO_4$	Низкая стоимость	1) Низкая концентрация электрофильных частиц; 2) Быстрое снижение скорости реакции в процессе сульфирования (вследствие разбавления кислоты реакционной водой); 3) Отсутствие возможности сульфирования малоактивных субстратов; 4) Окислительные и агрессивные свойства реакционной среды; 5) Технологические и экологические трудности на стадии выделения продукта (избыток сульфорирующего агента приводит к необходимости использования больших количеств нейтрализующих средств, технологическому усложнению этой стадии и образованию большого количества отходов производства).
Олеум	1) Низкая стоимость	Нестехиометричность реакций (3-4 моль сульфорирующего агента на 1 моль сырья)
$SO_3$	2) Универсальность (можно сульфировать разные субстраты)	Возможность протекания побочных реакций: окисление, образование дисульфокислот, сульфонов и др.

Таким образом, наиболее активным сульфорирующим агентом является серный ангидрид. Вытекающий отсюда недостаток – повышенная вероятность протекания реакций образования побочных продуктов.

## 1.2 Анализ современного состояния процессов сульфирования алкилбензолов

Согласно исследованиям [32], в 2022 г. рынок АБСК значительно изменился по сравнению с предыдущими годами. А в течение следующих пяти лет на рынке АБСК будет зарегистрирован среднегодовой темп роста выручки 1,9%. Ожидается, что размер мирового рынка АБСК достигнет 5263,1 млн. долларов США к 2027 году, по сравнению с 4598,8 млн. долларов США в 2020 году.

Постоянно растущее использование АБСК в моющих средствах, эмульгаторах, связующих агентах и т. д. способствует непрерывному росту рынка АБСК по всему миру.

В настоящее время Китай и Европа являются основными регионами потребления из-за большего спроса. Эти два региона в сумме занимают 34% мирового объема потребления.

На данный момент ожидается преобладание на рынке АБСК таких регионов, как Европа, Северная и Южная Америка, Африка, Ближний Восток, Азиатско-Тихоокеанский регион.

В настоящее время в промышленный процесс сульфирования реализован на следующих предприятиях, представленных в таблице 1.2.3.

Таблица 1.2.3 – Предприятия, реализующие процесс сульфирования

Предприятие	Сырье	Сульфорирующий агент	Реактор сульфирования
РФ			
ООО «КИНЕФ», г. Кириши	АБ C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub>	SO <sub>3</sub>	Ballestra, многотрубный
ООО «Завод синтанолов», г. Дзержинск	АБ C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub>	SO <sub>3</sub>	Ballestra
ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок», г. Новокуйбышевск	АБ	SO <sub>3</sub>	Гидродинамический сульфуратор
Мир (некоторые предприятия)			
Asia Chemical Engineering Co.,Ltd, Китай	АБ, диалкил-бензолы, жирные спирты, α-олефины и т. д.	SO <sub>3</sub>	Многотрубный
MARSINA Engineering S.R.L. (Завод сульфирования) Италия	АБ C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub>	SO <sub>3</sub>	Ballestra
Sepsa Química Puente Mayorga, Испания	АБ C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub>	SO <sub>3</sub>	Многотрубный
Deten Química, Бразилия	АБ C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub>	SO <sub>3</sub>	Многотрубный
HYPERLINK, SO <sub>3</sub> Multitube Film Sulphonation Plant, Китай (Мощность до 5000 кг/час)	АБ C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub>	SO <sub>3</sub>	Многотрубный
SABIK Industrial, Китай 40,000 млн.т./год	АБ C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub>	SO <sub>3</sub>	Многотрубный
Tufail Chemical Industries Limited, Пакистан	АБ C <sub>12</sub>	SO <sub>3</sub>	Пленочный
KARACHIM GREECE, Греция, 15000 т.год	АБ C <sub>12</sub>	SO <sub>3</sub>	Пленочный

продолжение таблицы 1.2.3

Stepan Company, США	АБ C <sub>12</sub> , АБ C <sub>14</sub> - C <sub>16</sub>	SO <sub>3</sub>	Многотрубный
New India Detergents Ltd., Индия	АБ, α- олефины	SO <sub>3</sub>	Многотрубный
Lion Specialty Chemicals Co., Ltd., Япония, Индонезия	АБ C <sub>10</sub> - C <sub>13</sub>	SO <sub>3</sub>	Многотрубный
Dada Surfactants, Пакистан	АБ C <sub>12</sub>	SO <sub>3</sub>	Многотрубный

Другими значимыми производителями сульфокислот являются Sasol, Fogla Group, ISU Chemical, Solvay, Huntsman, Kao, Hansa Group, Miwon Chemical, NCSP, FUCC, Ho Tung, Nanjing Gige.

подавляющее число производителей АБСК использует технологию сульфирования алкилбензолов в многотрубном пленочном реакторе. Данная конструкция позволяет значительно снизить образование вязкого компонента в реакционной среде при правильном выборе расхода сырья.

### **1.3 Конструкции реакторов, применяемых для сульфирования алкилбензолов**

К настоящему моменту существует множество типов реакторов, применяемых для сульфирования алкилбензолов. Данные реакторы можно разделить на две категории: пленочные и непленочные реакторы.

#### **1.3.1 Реакторы сульфирования алкилбензолов различных конструкций**

##### **1.3.1.1 Барботажный реактор**

Конструкция барботажного реактора [43] изображена на рисунке 1.3.1.1.

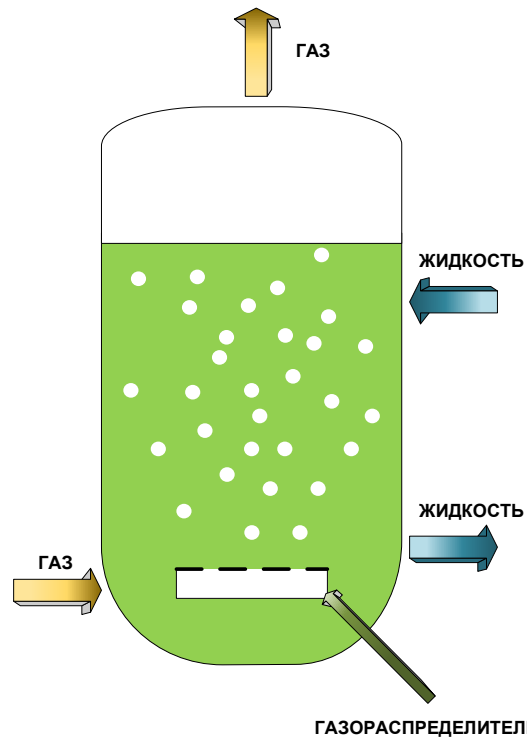


Рисунок 1.3.1.1 – Барботажный реактор

Барботажный реактор представляет собой цилиндрический сосуд с газораспределителем на дне, посредством которого газ разбрызгивается в виде пузырьков в жидкую фазу. Преимуществами данного реактора являются отличные характеристики тепло– и массопереноса. Из-за отсутствия движущихся частей и компактности, реактор имеет низкие эксплуатационные расходы. Однако проектирование барботажных реакторов требуют более глубокого изучения гидродинамики многофазной жидкости.

### 1.3.1.2 Реактор с вращающимся уплотненным слоем

Реактор такого типа [34] состоит из ротора, неподвижного корпуса и впускных и выпускных отверстий для жидкости. Общая схема представлена на рисунке Рисунок 1.3.1.2.



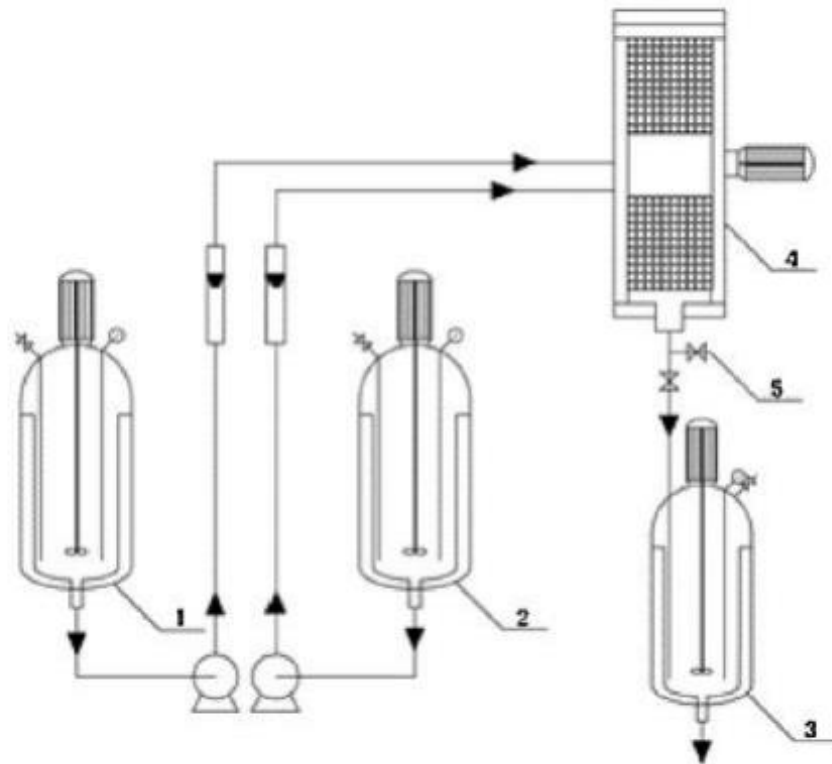


Рисунок 1.3.1.2 – Принципиальная схема экспериментальной установки для сульфирования алкилбензола

1, 2 – емкости для хранения алкилбензола и серного ангидрида, 3 – емкость для хранения готового продукта, 4 – RBM-реактор, 5 – место отбора проб

Реактор заполнен сеткой из нержавеющей стали с пористостью 0,9 и удельной поверхностью 500 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. Триоксид серы и алкилбензолы подаются в реактор в жидком виде через впускные отверстия и распыляются во внутренний край ротора в виде дисперсной фазы через 3 отверстия диаметром 1,5 мм в распределителе жидкости в центре реактора.

Жидкости, проходящие через набивку реактора, разделяются на очень мелкие капли, что приводит к значительной интенсификации микросмешивания и массопереноса между элементами жидкости. Объемный расход триоксида серы регулируется в соответствии с его начальной концентрацией для поддержания постоянного мольного отношения SO<sub>3</sub>:АБ. Реактор имеет водную рубашку, которая служит для контроля температуры в процессе синтеза.

### 1.3.1.3 Реактор с мешалкой

При проведении сульфирования олеумом периодическим способом, при перемешивании и охлаждении олеума к нему постепенно добавляют сульфируемое сырье, при этом реакция завершается при повышенной температуре. При синтезе ПАВ процесс сульфирования олеумом протекает непрерывно (рисунок 1.3.1.3) и осуществляется в каскаде из трех или четырех реакторов с мешалками.

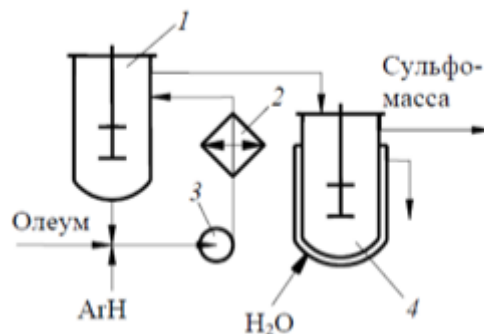


Рисунок 1.3.1.3 – Реакционный узел для сульфирования олеумом:

1, 4 – реакторы; 2 – выносной холодильник; 3 – насос

Первая, наиболее экзотермичная стадия протекает до почти полного исчерпания избыточного  $\text{SO}_3$  в реакторе, снабженном выносным рассольным холодильником 2, при этом олеум и охлажденная реакционная масса смешивается на всасывающей линии насоса 3. В последующих реакторах производится охлаждение реакционной массы водой, однако температура постепенно повышается для наиболее полного исчерпания серной кислоты.

Реактор с мешалкой представляет собой вертикальный цилиндрический сосуд с установленным внутри механическим перемешивающим устройством. В реакторах с мешалкой глубина сульфирования достигает 92-94%.

Также реактор с мешалкой находит свое применение при сульфировании тяжелых алкилбензолов в сочетании с реактором с вращающимся уплотненным слоем [35].

### **1.3.2 Пленочные реакторы сульфирования алкилбензолов**

Для пленочных реакторов определяющее значение при проектировании имеет число и размер трубок для создания оптимальных условий межфазного обмена. Определяющим фактором для эксплуатации многотрубных пленочных реакторов является расход сырья в сульфаторатор.

#### **1.3.2.1 Многотрубный пленочный реактор**

В настоящее время наиболее распространенным является реактор пленочного типа [36], конструкция которого изображена на рисунке 1.3.2.1. Реактор представляет собой вертикальные реакционные трубки, расположенные как в кожухотрубном теплообменнике, с внутренним диаметром 25,4 мм и длиной 6 метров.

Поток смеси газообразного триоксида серы и воздуха пропускается по вертикальной трубе, где одновременно вдоль стенки стекает в виде пленки трубы органическое жидкое сырье. Основной движущей силой для стекания органической жидкости является сопротивление, оказываемое газом на пленку, при этом гравитационный вклад незначителен.

Когда жидкость и газ протекают по трубе, триоксид серы абсорбируется жидкостью и вступает в реакцию с образованием сульфированного продукта.

Тепло реакции отводится теплоносителем, находящимся с внешней стороны стенки трубки.

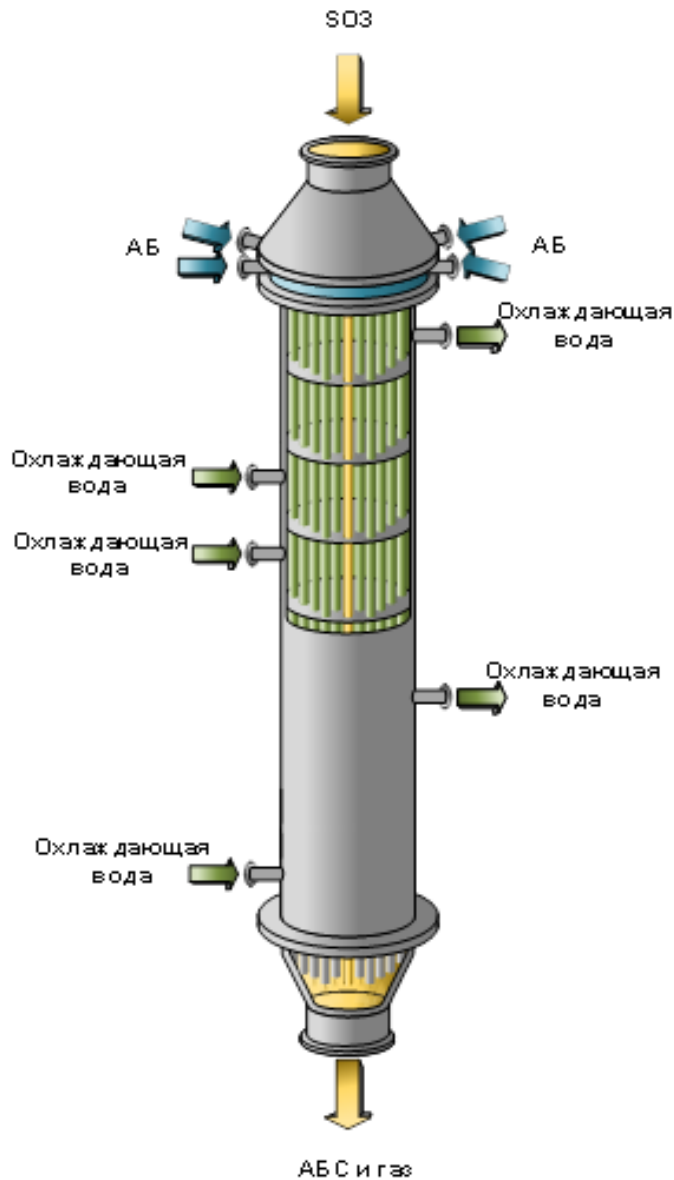


Рисунок 1.3.2.1 – Многотрубный пленочный реактор сульфирования алкилбензолов

### 1.3.2.2 Однотрубный пленочный реактор

Органическое сырье образует тонкую пленку, которая покрывает внутреннюю стенку внутренней трубки и стекает в ламинарном потоке, образуя кольцевое пространство, внутри которого течет поток газа в турбулентном режиме [37] (рисунок 1.3.2.2).

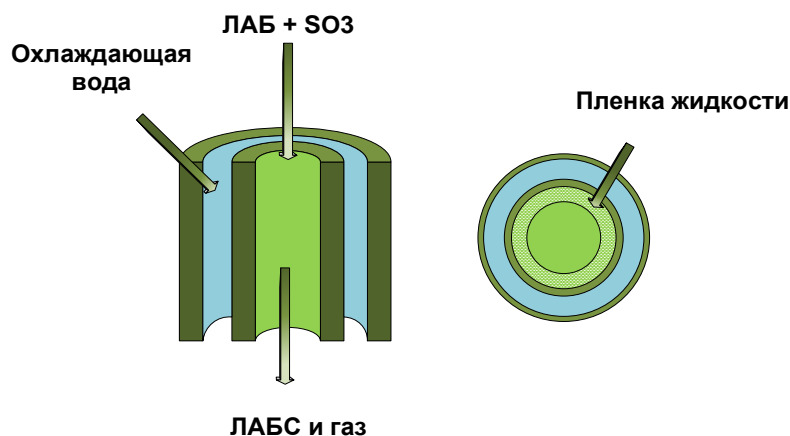


Рисунок 1.3.2.2 – Однотрубный пленочный реактор

Подаваемые сверху реактора концентрированный триоксид серы и алкилбензолы взаимодействуют в потоке, скорость реакции очень высока. Также реакция является очень экзотермичной (150 - 170 кДж/моль). Поток охлаждающей жидкости протекает по внешней стенке внутренней трубки в одном направлении с потоком реагентов.

По мере протекания реакции, вязкость жидкой фазы увеличивается примерно в 100 раз от первоначального значения. Расходование реагентов снижает скорость реакции, а увеличение вязкости замедляет процесс массопереноса в пленке. В этот момент теплоноситель, поглотивший огромное количество тепла вверху реактора, начинает отдавать тепло реагентам, тем самым контролируя вязкость.

В таблице 1.3.2.1 приведен сравнительный обзор процессов периодических и непрерывных пленочных реакторов сульфирования с использованием  $H_2SO_4$ , олеума и газообразного  $SO_3$ .

Таблица 1.3.2.1 – Сравнительный обзор процессов периодических и непрерывных реакторов сульфирования с использованием серной кислоты, олеума и газообразного серного ангидрида

Источник	Kircher (реактор с мешалкой) [38]	Chemithon	Stepan (многотрубный) [39]
Режим	Периодический	Непрерывный	Непрерывный
Сульфлирующий агент	20% олеум	20% олеум	$SO_3$
Органическое сырье	Разветвленный алкилбензол	Алкилбензолы	Алкилбензолы

продолжение таблицы 1.3.2.1

Сульфорирующий агент: сырье, моль/моль	3.16:1	3.0:1	1.02:1
Температура сульфирования, °С	25	54	54
Доля целевого продукта, % мас.	58.3	61.3	97.5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в продуктах, % мас.	40	37	1.3
Цветность, ед. Клетта	40	30	15

В настоящее время жидкофазные реакции все чаще проводят в газожидкостных реакторах пленочного типа, так как они обеспечивают более высокое качество продукта (содержание целевого компонента, серной кислоты, цветность). Они обладают небольшим гидравлическим сопротивлением и высокой удельной производительностью по газу и жидкости.

Многokратному увеличению коэффициентов массопереноса в жидкой фазе (по сравнению с режимом барботажа) способствует пленочное течение жидкости. Увеличить интенсивность тепломассобмена жидкой и газовой фаз в пленочном реакторе позволяет искусственное создание турбулентности.

Отсутствие научно обоснованной методики расчета и проектирования пленочных реакторов в значительной степени сдерживает их промышленную реализацию. Наилучшим способом решения данной проблемы является применение метода математического моделирования.

## **1.4 Основные производители пленочных реакторов сульфирования алкилбензолов**

### **1.4.1 Meccaniche Moderne**

Реактор Meccaniche Moderne (ММ) [30] является первым реактором сульфирования с падающей пленкой на рынке в начале семидесятых, разработанный в Италии. На базе данного типа реактора позднее был запатентован FFR компанией Allied Chemical Corporation (США).

Наименьший ММ реактор (80 кг/ч) состоит из трубы длиной 6 м и диаметром 35 мм, практически из одной трубки более поздних многотрубных реакторов FFR. В конструкции ММ увеличение мощности реактора достигается не за счет увеличения числа параллельных труб, а за счет увеличения диаметра одной трубки, то есть реактор ММ FER представляет собой так называемый «однотрубный реактор FER», состоящий из двух концентрических цилиндров длиной 6 м. Органическое сырье стекает по внешней поверхности внутренней трубы и внутренней поверхности наружной трубы. В пространстве между двумя концентрическими трубками газоздушная смесь  $SO_3$  подается сверху вместе с пленками жидкости. Тепло реакции сульфирования отводится охлаждающей водой, стекающей по внутренней поверхности внутренней трубки и наружной поверхности внешней трубки.

#### 1.4.2 Chemithon (США)

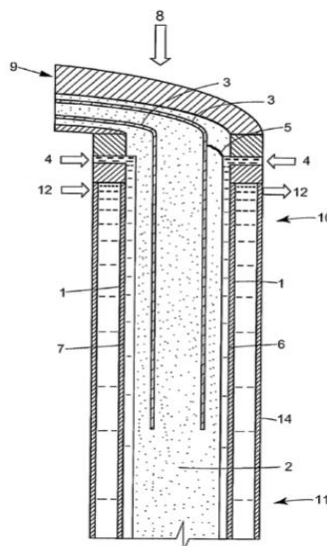


Рисунок 1.4.1 – Конструкция однотрубного реактора Chemithon

Конструкция реактора (рисунок 1.4.1) представляет собой две концентрические трубки (1), образующие кольцевое пространство (2), толщиной от 5 мм до 10 мм и длиной 1500 мм [40]. В верхней части кольцевого зазора вставлена двойная трубка (3), длиной 100 - 300 мм.

Сырье (4) равномерно подается через трубки и распределительные каналы (5) на внутреннюю поверхность (6) наружной трубки и на наружную поверхность (7) внутренней трубки. Газовая смесь с содержанием  $\text{SO}_3$  3 - 8 об.% (8) подается через головку реактора (9) в кольцевой зазор (2) и в двойную трубку (3) сверху - верхняя реакционная зона (10). Вставленная двойная трубка (3) распределяет газ  $\text{SO}_3$  также в нижнюю реакционную зону (11). Таким образом, реакция делится на две области. Тепло реакции отводится охлаждающей водой (12) в охлаждающей рубашке (14).

Реакторы Chemithon также могут быть многотрубными (рисунок 1.4.2).

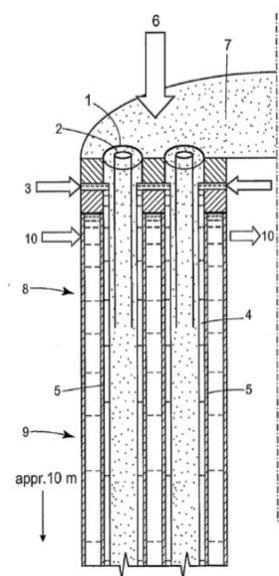


Рисунок 1.4.2 – Конструкция многотрубного реактора Chemithon

### 1.4.3 Ballestra (Италия)

Конструкция реактора Ballestra [41] представлена на рисунке 1.4.3. Органическое сырье (2) равномерно подается в трубки реактора и в виде пленки (3) стекает по внутренней поверхности каждой реакционной трубы (1) с внутренним диаметром 25 мм и длина до 10 м с использованием специальной распределительной системой.



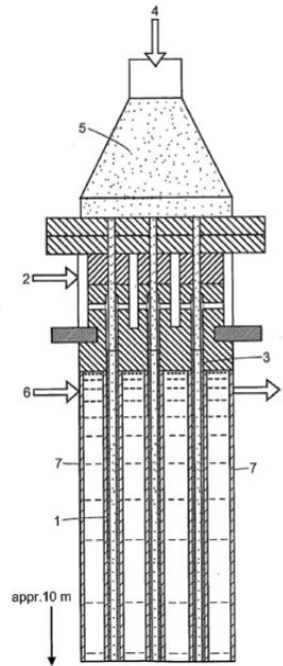


Рисунок 1.4.3 – Конструкция реактора Ballestra

Газовая смесь с содержанием  $\text{SO}_3$  до 5,5% об. (4) равномерно распределяется по всем трубкам из головки реактора (5). Примерно в 1 м от головки реактора реакция протекание реакции завершается. Охлаждение реакционной смеси осуществляется охлаждающей водой (6) снаружи через две секции в охлаждающей рубашки (7).

#### 1.4.4 Mazzoni (Италия)

Реактор Mazzoni [42] (рисунок 1.4.4) аналогичен реактору Ballestra с вертикально расположенными реакционными трубками (1), которые, в отличие от конструкции Ballestra, каждая трубка имеет отдельную охлаждающую рубашку (2).

Жидкое сырье (3) равномерно подается через распределительное устройство (4) в трубки реактора. Чтобы замедлить реакцию в реакционной камере (9), воздух (выравнивающий газ) (8) подается между пленкой (5) органического сырья и разбавленным газом  $\text{SO}_3$  (6), который подается в реакционные трубы через газораспределительное устройство (7).

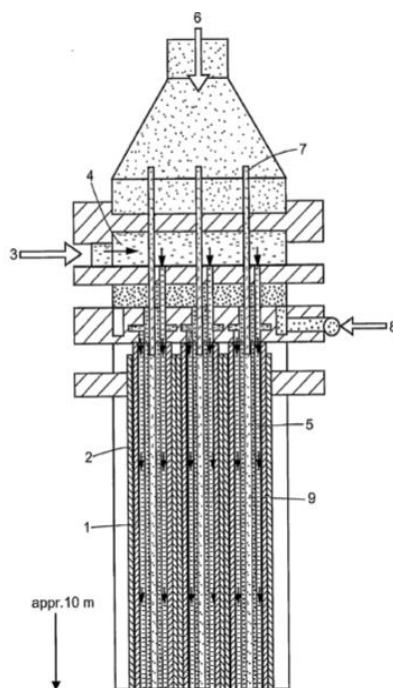


Рисунок 1.4.4 – Конструкция реактора Mazzoni

### 1.4.5 LION T-O (Япония)

Пленочный T-O реактор [43] также технически сложен в исполнении и поэтому практически не используется за пределами Японии. Также его используют практически только для изготовления олефинсульфонатов.

На рисунке 1.4.5 более подробно показан принцип реактора с падающей пленкой Lion T-O с кольцевым зазором. Реактор T-O представляет собой реактор с падающей пленкой с кольцевым зазором (аналогично реактору Chemithon), длина которого составляет приблизительно 2 м, а диаметр составляет от 0,3 до 1 м, в зависимости от предполагаемой мощности. Здесь реакцию смесь гасят избытком рециркулированной охлажденной сульфоновой кислоты.

В отличие от реактора Chemithon, с помощью специального устройства в головке реактора (1) воздух (2) подается между разбавленным газом  $\text{SO}_3$  (3) и пленкой органической жидкости (4), разделенных двойной открытой трубой (5) сверху, чтобы уменьшить диффузию  $\text{SO}_3$  к поверхности пленки и тем самым замедлить реакцию. Так называемая «воздушная завеса» (6) выполняет ту же функцию, что и выравнивающий воздух в реакторе Mazzoni. Сырье (7) подается

по стенкам реакторной трубы (9) через распределительное устройство (8). Тепло реакции отводится с помощью охлаждающей воды (10).

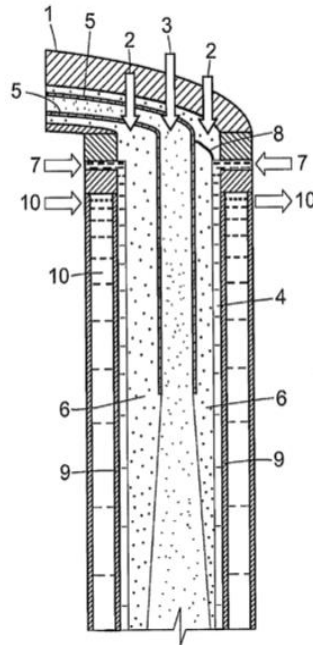


Рисунок 1.4.5 – Конструкция Lion T-O реактора

В таблице 1.4.1 представлена сводная информация об основных поставщиках пленочных реакторов сульфирования с использованием  $\text{SO}_3$ . Эта таблица включает сравнительные характеристики процесса такие как производственные мощности, концентрация  $\text{SO}_3$ , скорость органической пленки, расчетные скорости газа и расчетное время пребывания газа в реакторе.

Таблица 1.4.1 – Сводная информация об основных поставщиках пленочных реакторов сульфирования

Производители пленочных реакторов сульфирования $\text{SO}_3$	Meccaniche Moderne	Meccaniche Moderne	Desmet Ballestra SpA	Impianti per Industrie dei Tensioattivi	Chemithon Corp.
Конструкция	Кольцевой («стакан в стакане»)	Много-трубный	Много-трубный	Много-трубный	Кольцевой («стакан в стакане»)
Выработка АБСК, кг/час	2540	4680	6040	5000	5214

продолжение таблицы 1.4.1

Стандартное число трубок	2	150	142 (возможно 120)	112	2
Диаметр трубок, см.	102.8 99.3	2.67	2.54	2.8	121.9 120.5
Длины трубок, м.	6	6	6	6	2
Длина окружности трубок, м.	6.35	11.0	7.98	10.6	7.62
Загрузка по органическому сырью, кг/(ч·мм)	0.4	0.32	0.4	0.35	0.4
Концентрация SO <sub>3</sub> , %об.	3.3	4.2	4.0	4.5	4.0
Номинальная скорость газа, м/с (без учета органического сырья)	34.1	34.1	39.1	20.2	74.9
Расчетное время контакта, с.	0.17	0.15	0.16	0.24	0.09
Количество зон охлаждения	3	3	3	1	2

Системы пленочных реакторов имеют две основные конструкции: концентрические кольцевые реакторы (два вертикальных реакционных поверхности) и многотрубные (вертикальные с пучком труб). В этих системах рекомендуемая концентрация SO<sub>3</sub> в сухом воздухе для алкилбензолов обычно составляет около 3,5–5,0%. Несмотря на базовую конструкцию и различия в размерах, разные конструкции реакторов непрерывного действия обладают, по существу, сравнимыми характеристиками, такими как загрузка органического сырья, рекомендуемая концентрация SO<sub>3</sub>, время пребывания газа и высокие скорости потока реакционного газа. Следовательно, при идеальных условиях работы установки, качество получаемой продукции сопоставимо [44].

## 1.5 Способы повышения эффективности процессов сульфирования углеводородного сырья

В настоящее время известно большое количество способов, которые могут применяться для повышения эффективности проведения процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом. Большинство из этих способов заключаются в корректировке конструктивных особенностей реакторов.

В патенте [45] описывается способ сульфирования, в котором газообразные и жидкие продукты подаются в реакционные трубки при помощи сопел, при этом подается дополнительный инертный газ для снижения перепада давления по трубке реактора, что обеспечивает равномерное распределение реагентов. Данный «уравнительный» газ может подаваться в реакционные трубы концентрически между жидким реагентом, подаваемым на внутренние поверхности труб, и газовым реагентом, подаваемым в центральную зону каждой трубы, или может подаваться вместе с жидким реагентом.

В патенте [46] описан способ сульфирования, при котором распределение жидкого реагента по трубкам осуществляется с помощью форсунок, способных создавать высокий перепад давления, чтобы свести к минимуму влияние возможных изменений давления за форсунками на расход жидкости. Инертный газ, содержащий сульфорирующий агент (триоксид серы), при этом подается снизу реактора, что позволяет добиться высокой турбулентности стекающей жидкой пленки.

В патенте [47] описан способ сульфирования, согласно которому минеральное масло, содержащее олефиновые углеводороды поступает в трубки реактора путем распыления на мелкие капли и сульфорируется газом, содержащим триоксид серы.

В патенте [48] описывается способ повышения эффективности процесса сульфирования в пленочном реакторе, позволяющий увеличить конверсию органического сырья и уменьшить количество остаточного избыточного газа  $SO_3$ . Техническая схема представляет собой устройство сульфирования мембранного

типа, которое предназначено для дополнительного сульфирования, расположенного после многотрубного пленочного реактора. Дополнительный сульфатор в нижней части представляет собой газожидкостный сепаратор, что позволяет очищать продуктивную смесь от остаточного газа. Вспомогательный сульфатор представляет собой оболочку с набивочным слоем, состоящим из пористого листового материала, горизонтально установленного в поперечном сечении.

Однако данные методы повышения эффективности сложно реализуемы на уже эксплуатируемых объектах, так как требуют полной остановки производственного процесса и проведения реконструкции имеющихся реакторов. В таких случаях для оптимизации наиболее предпочтительным является метод математического моделирования, который может позволить повысить эффективность процесса за счет регулировки технологических параметров, без вмешательства в производственный процесс.

Существует целый ряд литературных источников, посвященных сульфированию. Несколько исследователей изучают природу целевого вещества и несульфированного остатка в продуктивном потоке [49–51]. Согласно мнению авторов, сульфирование является ключевым процессом в производстве АБСК. Это связано с тем, что на этой стадии образуются нежелательные вещества, такие как сульфоны и несульфированные АБ, что в свою очередь снижает эффективность процесса и качество продукта. Работы [52–54] описывают природу старения АБСК, механизм изменения цвета АБСК и предлагают способы их стабилизации. Попытка выявить закономерности в изменениях параметров сульфирования сделаны в работах [55–58].

Несмотря на то, что механизм сульфирования алкилбензолов уже изучен и реализован в математических моделях, существует недостаточно информации, касающейся исследованию физико-химических и гидродинамических закономерностей процесса сульфирования. Цель работ [59–61] заключалась в оценке количественного влияния алкильных компонентов на эффективность

процесса производства АБСК и повышения производительности основного оборудования.

Касательно математического моделирования, в настоящее время накоплен значительный научный и практический опыт по совершенствованию каталитических процессов переработки углеводородного, существуют различные подходы к моделированию пленочных реакторов сырья с использованием математических моделей.

В 1974 г. [62] предложено математическое описание пленочного реактора, по преобразованным уравнениям Шервуда и Нуссельта для расчета коэффициентов тепло-массопереноса.

Данная модель предполагает, что реакция протекает только на границе раздела фаз газ/жидкость, поэтому скорость процесса контролируется диффузией  $\text{SO}_3$  из объема газа к границе раздела фаз. Модель хорошо описывает экспериментальные результаты при расчете осевых профилей концентрации и температуры. Однако в модели не учитывается толщина пленки и параметры, влияющие на толщину.

В 1979 [63] описана гидродинамика процесса, для определения профиля скорости плёнки жидкости. Так же, как в [62], скорость процесса контролируется массопереносом  $\text{SO}_3$  в газовой фазе. Учитывается зависимость свойств жидкости от температуры при расчете скорости течения пленки жидкости и теплообмена в жидкой фазе, а также линейный температурный профиль в радиальном направлении. Течение жидкости происходит в ламинарном режиме, газа – в турбулентном. Коэффициенты массопереноса являются полуэмпирическими.

В 1988 г. [64] предложена математическая модель пленочного реактора, с 95% достоверностью относительно экспериментальных значений. Учитывается массоперенос в жидкой и газовой фазах. Реакция протекает не только на границе раздела, но и в объеме жидкой фазы. В первой части реактора скорость процесса ограничена массопереносом  $\text{SO}_3$  от объема газа к границе раздела и скоростью реакции: вязкость и температура жидкости относительно низкие, растворимость  $\text{SO}_3$  в жидкости высокая. По мере увеличения конверсии в реакторе происходит

увеличение толщины пленки жидкости вследствие увеличения ее вязкости. Более низкая концентрация  $SO_3$  в газовой фазе замедляет массообмен. Течение пленки жидкости в ламинарном режиме, возможно волнообразование за счет турбулентности газовой фазы. Перепад давления, тепломассоперенос установлены по экспериментальным данным.

В 1996 г. [65] предложена модель, учитывающая влияние волнообразности поверхности раздела фаз на массоперенос, с учетом вихревой диффузии при расчете эффективных коэффициентов диффузии в ламинарном потоке. Учитываются эффекты межфазного сопротивления в коэффициентах массопереноса. Модель прогнозирует конверсию, профили температуры и толщину пленки вдоль реактора.

В 1999 г. [66] разработана модель на основе [65]. В этой модели учитываются все параметры, которые не рассматривались в предыдущих моделях, выявлены погрешности [62]: конвективные эффекты в модели учитываются дважды. Межфазные эффекты связаны с фактором шероховатости. В верхней части реактора массообмен контролируется газовой фазой, а в нижней части реактора – жидкой: чем выше турбулентность, создаваемая газом в жидкости, чем выше количество  $SO_3$ , диффундирует в пленку, и тем выше конверсия.

В 2009 [67] разработана модель пленочного реактора, в которой пленка жидкости и газовая фаза – турбулентные, реакция протекает на границе раздела фаз газ/жидкость, а также внутри пленки жидкости. Расчет производится с использованием итерационного метода.

В 2018 году [68] предложена модель процесса сульфирования в многотрубном пленочном реакторе (Ballestra). Основное предположение модели состоит в том, что жидкая фаза течет в смешанном ламинарном/турбулентном режиме, в то время как газовая фаза является турбулентной. Уравнения баланса массы и тепла записаны в безразмерной форме, таким образом учитывается граница раздела фаз газ/жидкость, а не толщина пленки, поскольку толщина пленки жидкости может изменяться вдоль оси реактора.



Несмотря на неоспоримые достоинства, математические модели, разработанные для процессов сульфирования углеводородов, часто пренебрегают учетом негативного влияния побочных компонентов на свойства реакционных сред.

Зачастую создатели моделей не доходят до этапа разработки кинетического описания превращений на уровне каталитического реактора (не учитывают факторы внешней и внутренней диффузии) и, тем более, на уровне химико-технологической системы, включающей описание нескольких стадий комплексного производства.

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета более тридцати лет развивается направление математического моделирования многостадийных нестационарных процессов нефтепереработки [69 - 72].

Исходя из сложности технологической цепочки, исследование синтеза АБСК является многофакторной задачей. Объем и качество получаемой продукции напрямую зависит от режимов работы всех стадий производства, включая первый этап – дегидрирование, так как получаемые на этой стадии олефины являются реагентами на стадии алкилирования бензола, в дальнейшем сульфируемого серным ангидридом. Образование побочных продуктов в процессе сульфирования приводит к образованию высоковязкого компонента на стенках трубок реактора, что приводит к нарушению гидродинамического режима течения жидкости. При достижении критической концентрации высоковязкого компонента в реакторе, проводится остановка производственного процесса и промывка трубок реактора водой. В настоящее время на производстве данный параметр контролируется по величине давления в реакторе, а также цветности алкилбензолсульфокислот и их доле в продуктивном потоке.

Несмотря на то, что технологии получения алкилбензолсульфокислот уже много лет, спрос на исследования и новые идеи по улучшению существующей технологии, а также требования к качеству продукта продолжают расти. Ведущие мировые ученые стремятся к поставленной цели, исследуя возможность

повышения эффективности основополагающих стадий производства алкилбензолсульфокислот – дегидрирования парафинов и сульфирования алкилбензолов.

### **Выводы по главе 1**

1. Показано широкое распространение процессов сульфирования при производстве важнейших продуктов, представлен обзор способов сульфирования алкилбензолов, а также реакторного оборудования, используемого при сульфировании.

2. Общность химизма и механизма протекания процессов сульфирования диктует близкие особенности технологий: значительное выделение тепла при больших расходах жидкости и газа и достаточно малом времени контакта. Проблема увеличения вязкости среды, обусловленная протеканием побочных реакций, сохраняется во всех технологиях сульфирования. В процессах химической технологии применяются реакторы различной конструкции, которые, как показал опыт их эксплуатации, не всегда обеспечивают необходимое качество продукта. Низкая скорость транспорта газа в жидкой фазе, а также высокие расходы газа в барботажных реакторах исключают эффективность технологии.

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

4. Вопрос исследования процесса сульфирования с точки зрения гидродинамических и физико-химических закономерностей процесса, с возможностью получения результатов по повышению производительности установки реакторов сульфирования алкилбензолов, на данный момент не был изучен даже в исследованиях мирового уровня.

5. Перспективным является повышение эффективности процесса сульфирования алкилбензолов путем оптимизации режимных и конструкционных

параметров многотрубного пленочного реактора с использованием метода математического моделирования.

## ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Установка по производству АБСК является составной частью завода ЛАБ-ЛАБС, на основе технологии, разработанной фирмой UOP, в составе ООО "КИНЕФ".

Процесс получения АБСК является многоступенчатым и состоит из следующих стадий, представленных на рисунке 2.1[73-76]:

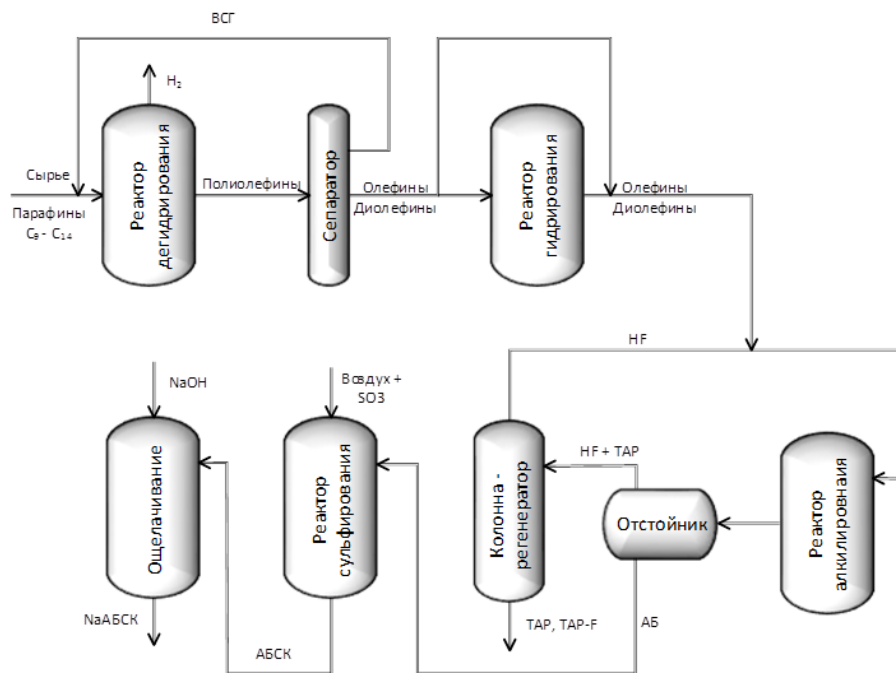


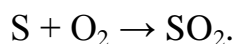
Рисунок 2.1 – Стадии производства алкилбензолсульфоокислот

Однако завершающей стадией в технологии производства АБСК является процесс сульфирования алкилбензолов серным ангидридом. Процесс сульфирования определяет качество конечного продукта – АБСК.

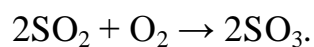
### 2.1 Химизм процесса сульфирования

#### 2.1.1 Подготовка газовой смеси SO<sub>2</sub>

Жидкая сера сжигается в печи в избытке осушенного воздуха, в результате чего образуется сернистый ангидрид SO<sub>2</sub> по следующей реакции:



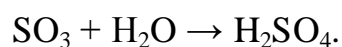
Сернистый ангидрид подвергается каталитическому окислению в избытке осушенного воздуха на катализаторе, содержащем пятиокись ванадия ( $V_2O_5$ ), в результате чего образуется серный ангидрид  $SO_3$  по следующей реакции:



Температура газовой смеси на входе в первый слой катализатора должна быть 420- 450 °С, а содержание  $SO_2$  - не более 7,5 % об. В этом слое катализатора большая часть  $SO_2$  окисляется в  $SO_3$ . Температура на входе газовой смеси не должна быть ниже 420 °С, так как при этом резко падает скорость реакции и выше 450 °С, так как повышается температура на выходе газовой смеси после первого слоя выше 600 °С. С повышением температуры степень превращения уменьшается. Кроме того, высокая температура отрицательно сказывается на структуре катализатора.

Обе реакции являются экзотермическими, и для отвода выделившегося тепла предусмотрены теплообменники. В конвертерах после первого слоя катализатора поток направляется в теплообменный аппарат, где охлаждается от 590°С до 440°С перед поступлением во второй слой катализатора. Охлаждение потока после второго слоя катализатора осуществляется подачей осушенного воздуха.

В связи с наличием некоторого количества влаги в осушенном воздухе,  $SO_3$  и  $H_2O$  при взаимодействии образуют серную кислоту по следующей реакции:

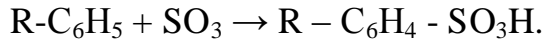


Отделение капель серной кислоты из газовой смеси происходит в каплеотделителе (сепараторе). Подготовленная газовая смесь с объемным содержанием серного ангидрида до 5,5 % об., поступает на сульфирование или абсорбцию.

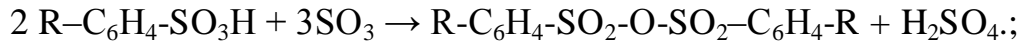
### 2.1.2 Сульфирование

Органическое сырье – алкилбензолы с формулой  $R-C_6H_5$ , где R является радикалом молекулы n-парафина с числом углеродных атомов от 10 до 13,

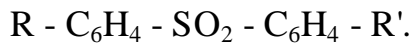
взаимодействует в реакторе с серным ангидридом, в результате чего образуется сульфоновая кислота по следующей реакции:



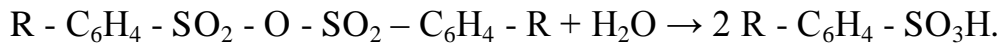
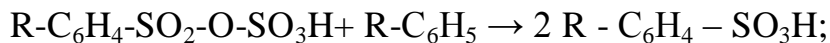
Наряду с указанной, возможны побочные реакции, в результате которых образуется ангидрид сульфоновой кислоты, или один из видов сульфоновой кислоты, такой как ПСК.



Кроме того, в процессе сульфирования образуются сульфоны. Их количество в сульфоновой кислоте мало зависит от параметров технологического режима и составляет около 1 % мас., но при превышении мольного соотношения  $\text{SO}_3/\text{АБ}$  более 1,08 происходит резкое увеличение скорости их образования. Сульфоны имеют следующую структурную формулу:



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



Высокая концентрация  $\text{SO}_3$ , и высокое мольное соотношение  $\text{SO}_3:\text{АБ}$  приводят, кроме того, к dealкированию алкилбензола с образованием непредельных углеводородов (олефинов), которые полимеризуются, образуя смолистые соединения и, тем самым, ухудшают цвет сульфоновой кислоты.

Касательно механизма протекания реакций сульфирования, в настоящее время существует несколько предположений:

1. Электрофильный механизм замещения. Данное предположение заключается в образовании на первой стадии механизма сульфирования ароматических соединений промежуточных  $\pi$ - и  $\sigma$ - комплексов, (рисунок 2.1.1) вследствие электрофильной атаки атома углерода молекулой серного ангидрида.

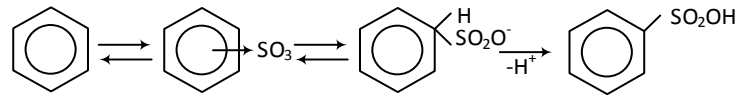


Рисунок 2.1.1 – Сульфирование по механизму электрофильного замещения

Данная реакция протекает достаточно быстро и является реакцией первого порядка, ее скорость зависит от диффузионных факторов, а так же от интенсивности перемешивания и отвода выделяющегося тепла.

2. Другое предположение основывается на том, что реакция сульфирования ароматических соединений начинается со взаимодействия серного ангидрида и смеси алкилбензолов, приводящему к образованию АБСК и ПСК, которые являются промежуточными соединениями (рисунок 2.1.2).

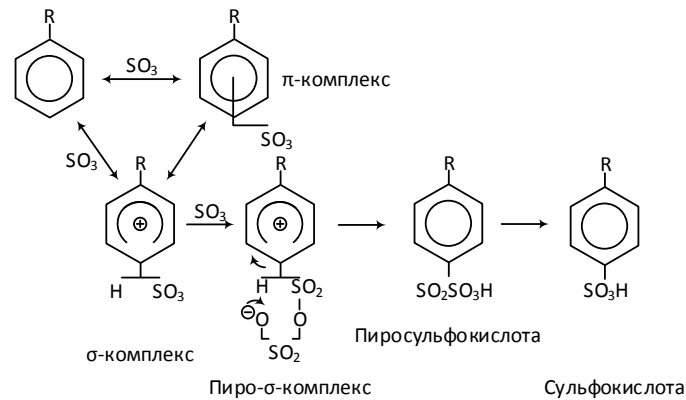


Рисунок 2.1.2 – Первичная реакция взаимодействия смеси линейных алкилбензолов с  $\text{SO}_3$

Далее смесь алкилбензолов реагирует с ПСК с получением двух моль АБСК (рисунок 2.1.3). При этом один мольный эквивалент рассматривается как замена потребленного на первом этапе, а второй – как вклад в увеличение конверсии.

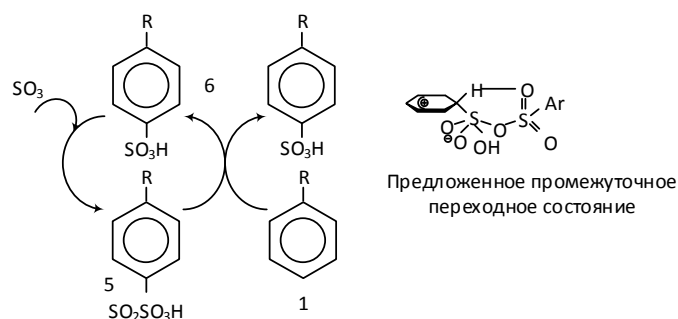


Рисунок 2.1.3 – Основная реакция: в качестве сульфорирующего агента выступает пиросульфоновая кислота

Ангидрид сульфоновой кислоты и ПСК, являющиеся промежуточными продуктами в дальнейшем вступают в реакцию со смесью алкилбензолов или водой с получением целевого продукта – сульфоновой кислоты.

Промежуточные продукты, а именно ангидрид сульфоновой кислоты и ПСК, затем вступают в реакцию со смесью алкилбензолов или водой для получения целевого продукта – сульфоновой кислоты.

## **2.2 Технологические особенности процесса сульфирования алкилбензолов с длиной боковой цепи от 10 до 14 атомов углерода серным ангидридом**

Технологическая схема установки сульфирования алкилбензолов серным ангидридом представлена в приложении А. АБСК производится на двух параллельно работающих технологических линиях, каждая из которых состоит из трех основных технологических блоков:

### **2.2.1 Блок подготовки газовой смеси (воздух и серный ангидрид)**

В блоке подготовки газовой смеси жидкая сера сжигается в печи в избытке осушенного воздуха, в результате чего получается сернистый ангидрид ( $\text{SO}_2$ ). Далее  $\text{SO}_2$  превращается в  $\text{SO}_3$  в специальном аппарате – конвертере, на слое катализатора ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) в потоке осушенного воздуха. В процессе участвует осушенный воздух, поскольку влажный воздух образует с  $\text{SO}_3$  серную кислоту, что приводит к нарушению технологии и повышенной коррозии оборудования. Осушка воздуха на каждой линии осуществляется в двух попеременно работающих колоннах-осушителях.



### 2.2.2 Блок сульфирования

Блок сульфирования предназначен для получения алкилбензолсульфокислот – АБСК, путем взаимодействия газо-воздушной смеси  $SO_3$  и алкилбензолов в реакторе в пленочном режиме. После стабилизации и гидролиза полученные алкилбензолсульфокислот выводится в товарно-сырьевой цех.

Сырье (алкилбензолы) подается в буферные емкости с постоянным уровнем. Температура алкилбензолов поддерживается постоянной.

Из емкости постоянного уровня алкилбензолов насосом подается на очистку в патронные фильтры, где замеряется давление до и после фильтров, а также на линии установлен датчик температуры. Алкилбензолы поступает в верхнюю часть многотрубного пленочного реактора с пучком из 120 труб в распределительные устройства, конструкция которых обеспечивает равномерное распределение алкилбензолов по трубам и оптимальное соотношение сырья и газа сульфирования в каждой реакционной трубе.

Поток реакционного газа, содержащий 5-5,5% об.  $SO_3$ , подается в реактор сверху вниз равномерно распределяясь по трубам.

Перед реактором происходит замер давления газовой смеси.

На входном трубопроводе  $SO_3$  – воздушной смеси в реактор и в абсорбер установлены пневматические заслонки, в случае срабатывания которых газовая смесь автоматически переводится на абсорбцию.

Отвод тепла производится циркулирующей охлаждающей воды через рубашку реактора. Вода подается насосом в теплообменный аппарат, где охлаждается водой с параметрами 14-18°C, поступающей от узла охлаждения воды. Ведется контроль температуры охлаждающей воды из рубашки реактора.

В реакторе контролируется давление в верхней и нижней части реактора, также замеряется и контролируется расход алкилбензолов в реактор.

Продукт сульфирования и отработанная газовая смесь из реактора поступает в циклон, в котором производится сепарация газовой и жидкой фазы. В

циклоне замеряется и поддерживается постоянный уровень. Предусмотрен замер давления реакционного газа на выходе из циклона.

Для компенсации потерь воды в контуре охлаждения рубашки реактора предусмотрена ёмкость, в которой происходит замер и контроль уровня.

Для доулавливания непрореагировавшего  $\text{SO}_3$  в отходящем газе на выходе из циклона, в вертикальном участке трубы, установлена оросительная форсунка. В форсунках происходит распыление алкилбензолов сжатым воздухом. Алкилбензолы и технический воздух предварительно подогреваются в теплообменных аппаратах. На линии подачи алкилбензолов замеряется и регулируется давление и расход алкилбензолов, давление воздуха в теплообменный аппарат поддерживается регулятором давления прямого действия. Воздух и алкилбензолы в теплообменниках нагреваются водяным паром, на линии подачи пара замеряется давление

Доочистка отходящего реакционного газа от капельных АБСК производится в циклоне. Далее газовая фаза направляется на стадию очистки отработанного газа, в блок абсорбции и обработки отходного газа.

Жидкая фаза (АБСК) в случае соответствия качества продукта, откачивается насосом в емкость выдерживания АБСК. На линии откачки установлен массовый расходомер, с сигнализацией максимального и минимального значений, прибор давления, прибор температуры, а также анализатор плотности с сигнализацией максимального и минимального значений.

Некондиционная кислота собирается в сборник. В сборнике предусмотрен контроль уровня. Из сборника дозировочным насосом в статическом миксере некондиционные АБСК перемешивается с подаваемым сырьем и возвращается в реактор.

На случай нарушения технологического режима, аварийной ситуации (сбой в питании, нехватка сырья и т.п.) над реактором установлена аварийная емкость, которая позволяет промыть реактор АБ и избежать обугливания продукта. В емкости контролируются следующие параметры: давление, уровень, а также предусмотрена сигнализация падения уровня.

### 2.2.2.1 Стабилизация и гидролиз сульфоновой кислоты

Со стадии сульфирования АБСК откачивается насосом в емкостной аппарат выдерживания АБСК.

В аппарате снабженным перемешивающим устройством, производится выдерживание, дозревание и стабилизация температуры АБСК. Смеситель-вызреватель обеспечивает время пребывания 60 минут перед поступлением АБСК в колонны стабилизации. Регулирование температуры продукта осуществляется подачей оборотной воды в рубашку емкости выдерживания регулирующей клапан на линии подачи охлаждающей воды. В емкости предусмотрен замер температуры.

Далее АБСК направляются в четыре колонны стабилизации. В ходе стабилизации разлагаются нестабильные виды сульфоновой кислоты, которые в небольшом количестве могут образоваться в реакторе при сульфировании (например, ПСК реагирует с не прореагировавшим АБ, образуя сульфоновую кислоту). Полнота разложения ПСК зависит от времени и температуры процесса стабилизации. С увеличением времени и температуры глубина превращения ПСК в сульфоновую увеличивается, однако с увеличением температуры растёт и цвет сульфоновой кислоты.

Из четвертой колонны стабилизации АБСК направляются в смеситель, в котором происходит гидролиз ангидридов сульфоновой кислоты. Питательная вода (деминерализованная) подается в смеситель дозировочным насосом.

Перед откачкой в резервуарный парк установлен пластинчатый теплообменный аппарат. Охлаждение производится оборотной водой. На выходе осуществляется замер температуры. На этой же линии установлен пробоотборник для определения качества готового продукта, отбор проб производится в соответствии с графиком аналитического контроля – 1 раз в два часа.

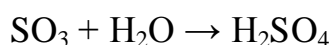
При соответствии качества полученного АБСК нормам, последний направляется, как готовый продукт, в резервуары товарного парка.

При отклонении от требуемого качества, АБСК направляются в приемный резервуар некондиции блока приема некондиции, с последующим возвратом на переработку.

### **2.2.3 Блок абсорбции и обработки отходного газа**

Блок абсорбции и обработки отходного газа предназначен для обработки отходного газа после процесса сульфирования, а также при пуске и остановке установки для поглощения серного ангидрида перед выбросом отходного газа в атмосферу.

Подача  $\text{SO}_3$  - воздушной смеси на абсорбцию производится при пуске или остановке производственной линии. В абсорбере происходит реакция между  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , в результате чего образуется  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по следующей реакции:



Концентрация серной кислоты поддерживается на уровне 97-98% мас. подачей деминерализованной воды DW (питательной воды) в абсорбер. Реакция экзотермическая, поэтому тепло отводится в водяном холодильнике. Полученная серная кислота выводится в резервуар.

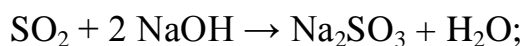
#### **2.2.3.1 Обработка отходного газа после сульфирования и абсорбции**

В отходном газе после сульфирования имеются небольшие количества сульфоновой кислоты и не прореагировавшие  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ .

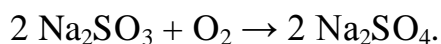
Для очистки отходящих газов от органики и  $\text{SO}_3$  используется патронный фильтр мокрой очистки.

Далее газообразные  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  в колоннах промывки газа нейтрализуются гидроксидом натрия (NaOH).

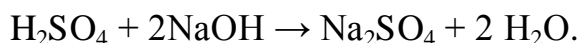
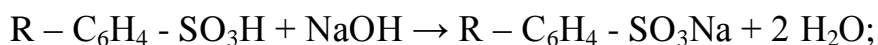
Реакция нейтрализации этих газов следующая:



Сульфит натрия является неустойчивым соединением и, взаимодействуя с кислородом, превращается в сульфат натрия:



Незначительные количества сульфоновой и серной кислот, оставшиеся в отходном газе, реагируют в колоннах с NaOH по следующим реакциям:



Очищенный отходной газ сбрасывается в атмосферу, а отработанный щелочной раствор откачивается в колодец системы канализации ООО «КИНЕФ». Предусмотрена возможность откачки сточных вод в преаэратор.

### 2.3 Основные конструкционные и режимные параметры оборудования и их влияние на эффективность проведения процесса сульфирования

В таблице 2.3.1 приведены основные технологические параметры, характеристики сырья и конструкционные особенности реактора при проведении процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом.

Таблица 2.3.1 – Параметры процесса сульфирования алкилбензолов

Параметры процесса	Значение
<b>Характеристики сырья</b>	
Алкилбензолы	
Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	858-862
Массовая доля сульфируемых веществ, %, не менее	98,0
Средняя молекулярная масса, кг/кмоль	238,0 – 245,0
Массовая доля линейных изомеров, %:	
фенилы C <sub>9</sub> , не более	1,0
фенилы C <sub>10</sub> , не более	15,0
сумма фенилов C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	30,0-55,0
сумма фенилов C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> , не более	30,0
фенилы C <sub>14</sub> , не более	1,0
Массовая доля 2-фенилалканов, %, не более	20,0
Массовая доля парафинов, %, не более	0,3
Алкилбензолсульфокислоты (Марка А)	
Массовая доля АБСК, %, не менее	96,0
Массовая доля серной кислоты, %, не более	2,0
Массовая доля нессульфированных соединений, %, не более	2,0

Плотность при 50°C, кг/м <sup>3</sup>	1010-1050
Молекулярная масса, кг/кмоль	318,0-326,0
<b>Сульфурющий газ</b>	
Содержание серного ангидрида, % об., не более	5,5
<b>Параметры проведения процесса</b>	
Расход АБ на входе в реактор, кг/ч	2700-4500
Мольное соотношение SO <sub>3</sub> :АБ, не более	1,08
Массовая доля серной кислоты, %, не более	2,0
Давление газовой смеси на входе в реактор, кПа, не более	90
Давление верха реактора, кПа, не более	90
Давление низа реактора, кПа, не более	10
Температура реакционного газа на входе в реактор, °С	45-50
Температура АБ на входе в реактор, °С	20-45
<b>Конструкция реактора</b>	
Количество трубок, шт	120
Диаметр трубки реактора, м	0,025
Длина трубки реактора, м	6

Чем выше концентрация SO<sub>3</sub>, тем выше скорость реакции сульфирования, тем больше тепла выделяется в единицу времени. Поэтому не следует превышать концентрацию SO<sub>3</sub> выше 5,5 % об.

На качество продукта большое влияние оказывает мольное отношение SO<sub>3</sub>/АБ: число молей SO<sub>3</sub> должно быть в небольшом избытке по отношению к числу молей АБ.

Если SO<sub>3</sub> недостаточно – увеличивается доля несulfированной части в АБСК, при избытке SO<sub>3</sub> увеличивается содержание серной кислоты в сульфоновой кислоте и увеличивается цвет продукта.

Состав смеси алкилбензолов влияет на качество получаемого продукта сульфирования. Более однородный компонентный состав алкилбензолов (преобладают алкилрадикалы C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>) обеспечивает более равномерное сульфирование. Так как длина алкильного заместителя оказывает влияние на скорость протекания реакции, фракции с длиной алкилрадикала меньше 11 сульфироваться быстрее, а с длиной более 12 – медленнее.

Наличие олефиновых групп в алкилрадикале алкилбензолов влияет на качество получаемой сульфоновой кислоты, особенно на ее цветность. При наличии двойной связи, ввиду ее высокой реакционной способности,

сульфирующий агент реагирует сначала с ней. На количество олефиновых групп указывает бромный индекс. Для алкилбензолов бромный индекс не должен быть более 15 (мг Br<sub>2</sub>/100 г).

Соотношение серы, подаваемой на сжигание к АБ, играет важную роль в получении качественных АБСК. Оно зависит от молекулярного веса АБ, который может изменяться в зависимости от фракционного состава АБ. Тогда необходимый расход серы (С) определяется по формуле:

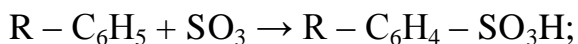
$$G_S = \frac{G_{AB} \cdot 32 \cdot X}{MR_{AB} \cdot CMM \cdot \zeta} \quad (2.1)$$

где  $G_S$  – расход серы, кг/ч;  $G_{AB}$  – расход АБ, кг/ч;  $X$  – мольное соотношение S/АБ;  $MR_{AB}$  – молекулярный вес АБ;  $\zeta$  – степень превращения SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>, принимается равной 0,98.

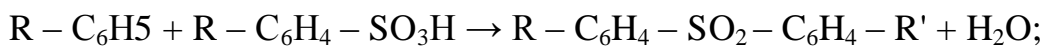
## 2.4 Термодинамический анализ реакций процесса сульфирования алкилбензолов C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> серным ангидридом

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

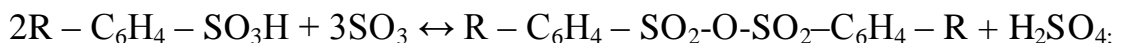
1. Целевая реакция образования АБСК



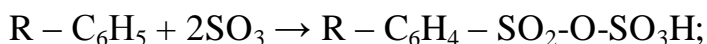
2. Образование сульфонов



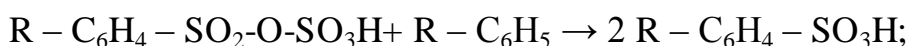
3. Образование ангидрида сульфоновой кислоты



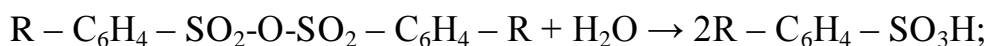
4. Образование ПСК



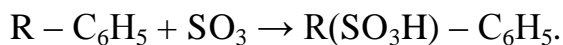
5. Взаимодействие ПСК с остаточным АБ с образованием АБСК



6. Гидролиз ангидрида сульфоновой кислоты с образованием АБСК



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



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

#### **2.4.1 Квантово-химические методы определения термодинамических параметров химических реакций**

Последние два десятилетия отмечены массовым проникновением квантовохимических методов расчета молекулярной структуры и молекулярных свойств в практику химических исследований. Бурный прогресс в области компьютерных технологий, прежде всего, в приложении к персональным компьютерам, и появлении общедоступных квантово-химических комплексов и современных средств визуализации произвели революцию в сфере квантово-химических приложений в самых разных областях химии [77].

Прогнозирование различных свойств молекул, а также особенностей протекания реакций на основании методов квантовой химии и молекулярной динамики реализуется в большом количестве программных продуктов, в том числе в программном пакете Gaussian, использующем современную теорию электронного строения молекул.

Структура и химическая активность молекул рассчитывается исходя из энергий отдельных молекулярных структур, энергетических свойств и проведения оптимизации геометрии.

Существует два подхода к расчету квантово-химических характеристик:

1. Модели молекулярной механики, в которых для определения структуры и свойств молекул применяют законы классической физики. Эти



методы включены в алгоритмы расчетных программ, таких как MM3 (Molecular Mechanics number 3), HyperChem, ADF (*Amsterdam Density Functional*), Quanta, Spartan, Sybyl, HONDO.

2. Методы электронной структуры, в которых чаще применяются законы квантовой механики, которая определяет энергию и другие свойства молекул путем решения уравнения Шредингера [78].

С точки зрения подхода к решению уравнения Шредингера, полуэмпирические и неэмпирические методы не различаются. Для полуэмпирических характерна та же общая схема расчета. Что и для методов *ab initio*. Разница состоит в том, что каждая стадия расчета упрощена [79].

Другим способом получения уравнения Шредингера является применение предельного перехода к классической механике.

Существует два класса методов расчета электронной структуры молекул:

- полуэмпирические, такие как AM1 (Austin Model 1), MINDO/3 (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) и PM3 (Parameterized Model number 3), реализуемые в таких программах, как MOPAC, AMPAC, HyperChem, GAUSSIAN, GAMESS и др. С целью упрощения расчетов, для этих методов применяются параметры, полученные из экспериментальных данных.

- неэмпирические, или *ab-initio* методы, при расчетах не используют экспериментально полученных параметров. Неэмпирические расчеты основываются только на законах квантовой механики, используя лишь ограниченный набор физических констант, обеспечивая при этом высокую точность.

Методы, основанные на теории функционала плотности (DFT–Density Functional Theory) являются более новыми, с учетом эффекта электронной корреляции. При этом вычисления по данному методу требуют такого же количества времени и компьютерной мощности, как и вычисления по Хартри-Фоку. В методе функционала плотности (DFT) считают, что потенциал, действующий на каждый электрон со стороны всех остальных электронов

молекулы или кристалла, зависит только от электронной плотности и её градиента.

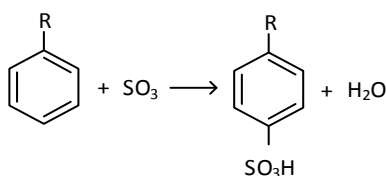
Термодинамические характеристики переходного состояния в данной работе рассчитывались с использованием программного пакета Gaussian, методом DFT.

#### 2.4.2 Проведение квантово-химических расчетов для определения термодинамических параметров реакций процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом

Сульфированию подвергаются алкилбензолы с длиной боковой цепи от 9 до 14 атомов углерода. Также возможно присутствие в сырье алкилбензолов с боковой цепью непредельного и изостроения. При помощи программы Gaussian рассчитаны термодинамические параметры протекания целевой и побочных реакций в зависимости от длины углеводородной цепи алкилбензолов и ее строения.

Электронодонорная алкильная группа является орто- и пара-ориентатом. Однако при сульфировании алкилбензолов с длиной боковой цепи 9-14 атомов углерода большое влияние оказывают также стерические факторы, и сульфирование протекает преимущественно в пара-положение.

##### 2.4.2.1 Целевая реакция образования АБСК



где R – линейный углеводородный заместитель с длиной цепи 9-14 атомов углерода

Таблица 2.4.2.1 – Рассчитанные термодинамические параметры реакций сульфирования алкилбензолов с линейной углеводородной цепью

Длина углеводородного заместителя	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)
9	-223,6	-212,3	37,2
10	-235,5	-209,8	84,7
11	-224,8	-212,3	41,2
12	-224,3	-212,3	39,6
13	-224,3	-212,3	39,7
14	-223,0	-212,3	35,3

Из табл. 2.4.2.1 видно, что при росте длины цепи заместителя скорость химического превращения не увеличивается. Это связано с тем, что в данном случае сила смещения электронной плотности от заместителя к бензольному кольцу практически не меняется с ростом боковой цепи (цепь и так достаточно длинная). Среднее значение энергии Гиббса реакции составляет  $\Delta G = -225,9$  кДж/моль.

#### 2.4.2.2 Сульфирование алкилбензолов с углеводородной цепочкой изостроения C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>

Для определения строения углеводородной изоцепи произвели расчет энергии Гиббса при разных положениях метильного радикала относительно углеводородной цепи. Результаты расчетов представлены на рисунке 2.4.2.1.

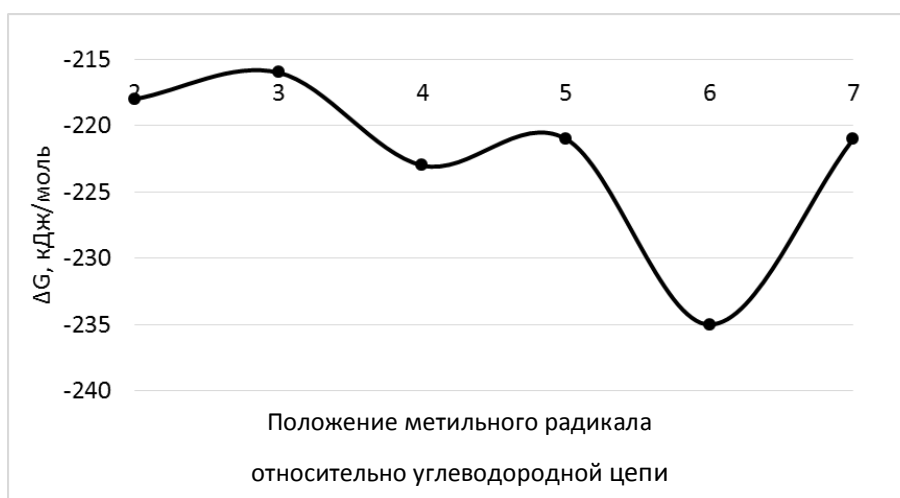
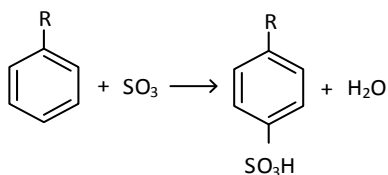


Рисунок 2.4.2.1. Зависимость значения энергии Гиббса от положения метильного радикала относительно углеводородной цепи

Из рисунка 2.4.2.1 видно, что наибольшее значение энергии Гиббса при сульфировании в метаположение, равное -234,66 кДж/моль, соответствует, когда метильный радикал находится у шестого атома углерода в углеводородной цепи. В связи с этим предполагаем, что в независимости от длины углеводородной цепи, самое большое значение энергии Гиббса будет тогда, когда метильный радикал будет находится у шестого атома углерода.



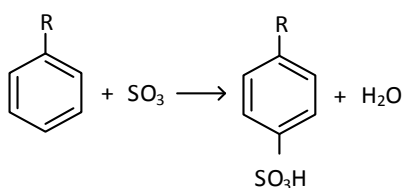
где R – углеводородный заместитель изостроения с длиной цепи 9-14 атомов углерода

Таблица 2.4.2.2 – Рассчитанные термодинамические параметры реакций сульфирования алкилбензолов углеводородным заместителем изостроения

Длина углеводородного заместителя	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)
9	-223,4	-212,3	36,7
10	-232,5	-209,8	74,9
11	-232,6	-209,8	75,1
12	-233,3	-209,8	77,3
13	-223,4	-214,6	29,1
14	-224,7	-212,4	40,6

Реакция сульфирования алкилбензолов с боковой углеводородной цепью изостроения также термодинамически вероятна и практически не зависит от длины боковой цепи (табл. 2.4.2.2). Среднее значение энергии Гиббса реакции составляет  $\Delta G = -228,3$  кДж/моль).

### 2.4.2.3. Сульфирование алкилбензолов с углеводородным заместителем непредельного строения C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>



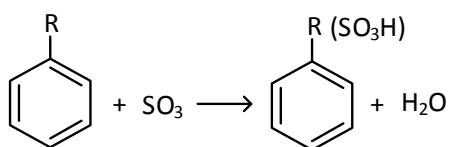
где R – углеводородный заместитель непредельного строения с длиной цепи 9-14 атомов углерода, двойная связь у шестого атома углерода

Таблица 2.4.2.3 – Рассчитанные термодинамические параметры реакций сульфирования алкилбензолов с непредельным углеводородным заместителем в паразположение

Длина углеводородного заместителя	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)
9	-233,8	-209,8	79,1
10	-233,6	-209,8	78,5
11	-224,6	-212,3	40,6
12	-224,5	-212,3	40,3
13	-215,1	-214,8	0,9
14	-223,0	-212,3	35,1

Наличие двойной связи также не существенно влияет на изменение значения энергии Гиббса (табл. 2.4.2.3). Энергия Гиббса в среднем составляет  $\Delta G = -225,7$  кДж/моль.

### 2.4.2.4 Сульфирование алкилбензолов с углеводородным заместителем непредельного строения в боковую цепь



где R – углеводородный заместитель непредельного строения с длиной цепи 10-13 атомов углерода, двойная связь у шестого атома углерода, SO<sub>3</sub> присоединяется к шестому атому углерода

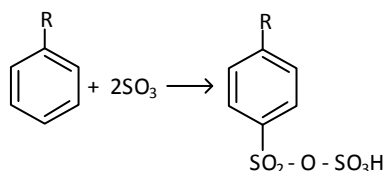
Таблица 2.4.2.4 – Рассчитанные термодинамические параметры реакций сульфирования алкилбензолов с углеводородным заместителем непредельного строения в боковую цепь

Длина углеводородного заместителя	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)
10	-186,1	-165,3	68,6
11	-186,2	-165,2	69,3
12	-185,7	-165,1	67,7
13	-185,8	-165,1	68,3

Энергия Гиббса при сульфировании алкилбензолов в боковую цепь ( $\text{SO}_3\text{H}$  у шестого атома углерода в боковой цепи) составляет около -184 кДж/моль (табл. 2.4.2.4). Реакции сульфирования алкилбензолов непредельного строения в боковую цепь менее вероятны, чем реакции сульфирования алкилбензолов непредельного строения в паразоложение ( $\Delta G = -232$  кДж/моль).

#### 2.4.2.5 Образование ПСК

Образование ПСК протекает по следующей реакции:



где R – углеводородный заместитель непредельного строения с длиной цепи 10-13 атомов углерода.

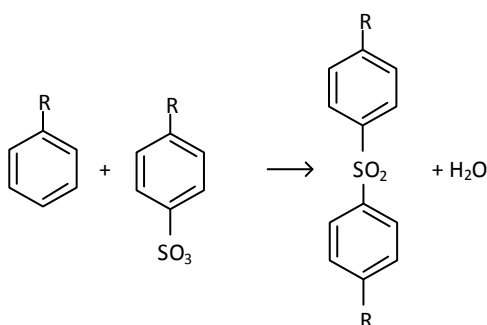
Таблица 2.4.2.5 – Рассчитанные термодинамические параметры реакций образования пиросульфокислот

Длина углеводородного заместителя	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)
10	-94,2	-182,6	-291,2
11	-94,4	-182,6	-290,6
12	-94,0	-182,5	-291,7
13	-94,1	-182,5	-291,3

Протекание побочной реакции образования ПСК термодинамически вероятно и практически не зависит от длины углеводородной цепи и составляет в среднем  $\Delta G \approx -94,2$  кДж/моль (2.4.2.5).

### 2.4.2.6 Образование сульфонов

Образование сульфонов протекает по следующей реакции:



где R – углеводородный заместитель непредельного строения с длиной цепи 10-13 атомов углерода

Таблица 2.4.2.6 – Рассчитанные термодинамические параметры реакций образования сульфонов (параположение)

Длина углеводородного заместителя	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль*К)
10	0,03	0,02	-16,7
11	0,03	0,02	-7,1
12	0,02	0,00	-7,0
13	0,02	0,02	-6,9

Энергия Гиббса реакций образования сульфонов близка к нулю, что говорит о том, что данные реакции являются равновесными (табл. 2.4.5.6).

Таким образом, термодинамическими расчетами подтверждается образование АБСК как изо-, так и непредельного строения, а также образование побочных продуктов, таких как ПСК и сульфоны.

Ввиду того, что длина и строение боковой цепи алкилбензолов незначительно влияют на термодинамические параметры протекающих реакций, принято решение объединить данные реакции в одну.

Исходя из того, что выделение конкретных компонентов, входящих в состав несulfированной части АБСК не является целесообразным, наряду с sulfонами, в псевдокомпонент «Несulfированные соединения» объединены следующие вещества, образующиеся в незначительных количествах: эфиры, спирты, sulfтоны и СК.

### Выводы по 2 главе

1. Проведенные квантово-химические расчеты показали, на термодинамические параметры реакции sulfирования алкилбензолов триоксидом серы длина и строение боковой цепи практически не оказывает влияния. Sulfирование преимущественно протекает в пара-положение. Энергия Гиббса реакции sulfирования алкилбензолов с линейной цепью составляет в среднем  $-225,9$  кДж/моль, с цепью изостроения  $-228,3$  кДж/моль, с непредельной линейной цепью  $-225,7$  кДж/моль.

2. Помимо описанных ранее реакций, в реакторе sulfирования алкилбензолов серным ангидридом рассчитаны термодинамические параметры реакций образования побочных продуктов, в том числе sulfонов, входящих в высоковязкий компонент. Показано, что Энергия Гиббса реакций образования sulfонов  $\Delta G \approx 0$  кДж/моль. Данные реакции включены в схему превращений углеводородов и учтены при составлении математической модели реактора sulfирования.

3. Установлено, что на протекание побочных реакций (образование sulfонов и пиросulfокислот) также не оказывает влияния длина боковой цепи алкилбензолов. Для реакции образования пиросulfокислот  $\Delta G \approx -94,2$  кДж/моль.



### ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ СЕРНЫМ АНГИДРИДОМ

Ранее на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета разработаны математические модели процессов, предшествующих процессу сульфирования АБ, такие как процесс дегидрирования [80, 81], гидрирования [82, 83] и алкилирования [84]. Начальным этапом разработки математической модели любого химико-технологического процесса является составление схемы превращений.

#### 3.1 Разработка математической модели процесса сульфирования алкилбензолов C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> серным ангидридом

В таблице 3.1.1 представлены термодинамические параметры существующих реакций, протекающих в процессе сульфирования алкилбензолов при температуре 303 К и давлении 110 кПа.

Таблица 3.1.1 – Рассчитанные кинетические и термодинамические параметры реакций

№ реакции	Реакция	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$E_a$ , кДж/моль
1	$АБ + SO_3 = АБСК$	-225,9	-209,8	38,0
2	$АБ + АБСК = \text{сульфон} + H_2O$	0	-227,6	35,0
3	$\text{сульфон} + H_2O = АБ + АБСК$	0	227,6	100,0
4	$АБСК + SO_3 = \text{ангАБСК}$	-47,7	-162,9	40,0
5	$АБ + SO_3 = ПСК$	-94,2	-181,2	110,0
6	$АБ + ПСК = АБСК$	-37,1	-140,7	100,0
7	$\text{ангАБСК} + H_2O = 2АБСК + SO_3$	-191,5	-153,2	115,0
8	$АБнепр + SO_3 = \text{несульф. соедин.}$	-34,0	-171,2	41,3

Исходя из значений термодинамических параметров, представленных в таблице 3.1.1, протекание реакций в условиях технологического процесса является возможным.

В результате рассмотрения механизма и химизма процесса сульфирования АБ, а также термодинамического анализа протекающих реакций с применением

квантово-химических методов расчета, исходя из термодинамической вероятности реакций, протекающих в процессе сульфирования, выделены основные целевые и побочные реакции.

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

На основании вышеизложенного, принята следующая формализованная схема превращений (рисунок 3.1.1).



Рисунок 3.1.1 Формализованная схема превращений веществ в процессе сульфирования алкилбензолов

Здесь  $k_1 - k_8$  – константы скоростей реакций

Несульфированные соединения в данной работе (рис. 3.1.1 и далее) подразумевают под собой также побочные продукты процесса (эферы, спирты, сульфоны, сультоны и т.д.).

Сульфоны представляют собой кристаллические вещества с температурой плавления более  $100^\circ\text{C}$ , с высокой химической и термической стабильностью [87, 88]. При этом сульфоны могут быть растворены в смеси АБСК и серной кислоты.

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

### 3.1.1 Кинетическая модель процесса сульфирования алкилбензолов

Математическая модель процесса сульфирования алкилбензолов включает в себя кинетическую и гидродинамическую составляющие, а также уравнения теплового баланса реактора.

Согласно закону действующих масс, выражения скоростей протекающих реакций записаны следующим образом (2-9):

$$W_1 = k_1 C_{AB} C_{SO_3} \quad (3.1)$$

$$W_2 = k_2 C_{ABСК} C_{AB} \quad (3.2)$$

$$W_3 = k_3 C_{неСульф} C_{H_2O} \quad (3.3)$$

$$W_4 = k_4 C_{ABСК}^2 C_{SO_3} \quad (3.4)$$

$$W_5 = k_5 C_{AB} C_{SO_3}^2 \quad (3.5)$$

$$W_6 = k_6 C_{ПСК} C_{AB} \quad (3.6)$$

$$W_7 = k_7 C_{ангАБСК} C_{H_2O} \quad (3.7)$$

$$W_8 = k_8 C_{непредАБ} C_{SO_3} \quad (3.8)$$

В таблице 3.1.1.1 представлены выражения для скоростей протекающих реакций по компонентам.

Таблица 3.1.1.1 – Скорости изменения концентраций компонентов

Компонент	Выражение для скорости
Алкилбензолы	$\frac{\partial C_{AB}}{\partial t} = -k_1 a_1 C_{AB} C_{SO_3} - k_2 a_2 C_{AB} C_{ABСК} - k_4 a_4 C_{ABСК} C_{SO_3}^2 - k_5 a_5 C_{AB} C_{SO_3}^2 - k_6 a_6 C_{AB} C_{ПСК} + k_8 a_8 C_{непредАБ} C_{SO_3}$
Алкилбензолсульфо-кислоты	$\frac{\partial C_{ABСК}}{\partial t} = k_1 a_1 C_{AB} C_{SO_3} - k_2 a_2 C_{AB} C_{ABСК} - 2k_4 a_4 C_{ABСК} C_{SO_3}^2 + k_7 a_7 C_{ангАБСК} C_{H_2O} + k_8 a_8 C_{непредАБ} C_{SO_3}$
Пиросульфо-кислота	$\frac{\partial C_{ПСК}}{\partial t} = k_5 a_5 C_{AB} C_{SO_3}^2 - k_6 a_6 C_{AB} C_{ПСК}$
Ангидрид сульфоновой кислоты	$\frac{\partial C_{ангАБСК}}{\partial t} = k_4 a_4 C_{ABСК} C_{SO_3}^2 - k_7 a_7 C_{ангАБСК} C_{H_2O}$
Несульфированные соединения – сульфоны и тетралины	$\frac{\partial C_{неСульф}}{\partial t} = k_2 a_2 C_{AB} C_{ABСК} + k_8 a_8 C_{непредАБ} C_{SO_3} - k_7 a_7 C_{неСульф} C_{H_2O}$

Вода	$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial l} = k_4 a_4 C_{ABCK} C_{SO_3}^2 - k_7 a_7 C_{ангABCK} C_{H_2O} - k_8 a_8 C_{непредAB} C_{SO_3}$
Серная кислота	$\frac{\partial C_{H_2SO_4}}{\partial l} = k_4 a_4 C_{ABCK} C_{SO_3}^2$
Остаточные алкилбензолы	$\frac{\partial C_{непредAB}}{\partial l} = -k_8 a_8 C_{непредAB} C_{SO_3}$

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

В данном случае константы  $k_0 - k_6$  являются эффективными константами — представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий механизма реакций.

### 3.1.2 Гидродинамическая модель реактора сульфирования

Критерием, определяющим гидродинамический режим в реакторе, является число Пекле, которое определяется по формуле (7) [89]

$$Pe = \frac{C_p \cdot \rho \cdot v \cdot L}{\lambda} \quad (3.9)$$

где  $L$  — характерный линейный размер аппарата, м;  $v$  — скорость потока, м/с;  $C_p$  — теплоёмкость при постоянном давлении, Дж/(кг·К);  $\rho$  — плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности жидкости, Дж/(м·сек·К).

Исходные данные для расчета критерия Пекле для реактора сульфирования алкилбензолов триоксидом серы представлены в таблице 3.1.2.1.

Таблица 3.1.2.1 – Исходные данные для расчета критерия Пекле

	$\lambda \cdot 10^3$ , Вт/(м·К)	$C_p$ , кДж/(кг·К)	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
Алкилбензолы	151,2	1,884	853,6

Конструктивные характеристики действующего реактора сульфирования:  
 $H=6$  м,  $D=0,025$  м.

Рассчитанные по формуле (7) значения критерия Пекле составили для реактора сульфирования алкилбензолов серным ангидридом — 240.

Полученное значение диффузионного критерия Пекле говорит о том, что конвективные потоки преобладают над диффузионными, и в реакторе

наблюдается гидродинамический режим, близкий к режиму идеального вытеснения.

Следовательно, для  $i$ -го вещества:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \frac{\partial C_i}{\partial l} \pm W_i, \quad (3.10)$$

где  $u$  – линейная скорость потока,  $W_i$  – скорость реакции по  $i$ -му компоненту,  $C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента,  $t$  – время,  $l$  – длина реактора.

В данной работе использовано предположение о квазигомогенном протекании реакций в химическом реакторе. При этом модель идеального вытеснения в стационарном режиме приведена к следующему виду:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = W_i, \quad (3.11)$$

где  $\tau$  – время пребывания реагентов в реакционной зоне.

С учетом допущения, что реактор является адиабатическим, уравнение теплового баланса запишется следующим образом:

$$\rho^{CM} C_p^{CM} \frac{dT}{d\tau} = \pm \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j. \quad (3.12)$$

где  $-\Delta H_j$  – теплота химической реакции, Дж/моль;  $W_j$  – скорость химической реакции, м<sup>3</sup>/(моль·с);  $C_p^{CM}$  – массовая теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг·К);  $\rho^{CM}$  – плотность реакционной смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $T$  – температура, К.

Для описания реактора сульфирования алкилбензолов серным ангидридом выбрана модель идеального вытеснения. Данная модель модифицирована с учетом изменения активности реакционной среды:

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{d\tau} = k_j \cdot a \cdot C_i \\ \rho C_p \frac{dT}{d\tau} = \pm \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j \end{cases} \quad (3.13)$$

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

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента, моль/л;  $k_j$  – константа скорости  $j$ -ой реакции, л/(моль·с);  $\tau$  – время пребывания реагентов в реакционной зоне, сек;  $-\Delta H_j$  – теплота химической реакции, Дж/моль;  $W_j$  – скорость химической реакции, м<sup>3</sup>/(моль·с);  $C_p$  – массовая теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг·К);  $\rho$  – плотность реакционной смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $T$  – температура, К.

Для учета нестационарности протекания процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом, которая обуславливается накоплением ВВК на стенках трубок реактора и нарушения гидродинамического режима стекания органической жидкости, необходимо ввести понятие активности реакционной среды. Учет нестационарности процесса позволяет реализовать прогнозирующую способность математической модели для расчета условий достижения максимальной производительности и оптимальных технологических условий для его достижения. Активность реакционной среды определяется как отношение текущего свободного количества кислоты, не дезактивированной вязким компонентом, к изначальному ее количеству, при котором вязкий компонент не присутствовал в системе.

При этом

$$a = e^{-\alpha C_{\text{В.К.}}} \quad (3.14)$$

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

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

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

В соответствии с вышеизложенным разработанная математическая модель реактора сульфирования может быть описана следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 G \frac{\partial C_{AB}}{\partial Z} + G \frac{\partial C_{AB}}{\partial V} = -k_1 a_1 C_{AB} C_{SO_3} - k_6 a_6 C_{ПСК} C_{AB} - k_5 a_5 C_{AB} C_{SO_3} - \\
 - k_2 a_2 C_{ABСК} C_{AB} + k_3 a_3 C_{несульф} C_{H_2O} \\
 G \frac{\partial C_{ABСК}}{\partial Z} + G \frac{\partial C_{ABСК}}{\partial V} = k_1 a_1 C_{AB} C_{SO_3} + k_6 a_6 C_{AB} C_{ПСК} - k_4 a_4 C_{ABСК} C_{SO_3} + k_7 a_7 C_{ангABСК} C_{H_2O} - \\
 - k_2 a_2 C_{AB} C_{ABСК} + k_3 a_3 C_{несульф} C_{H_2O} \\
 G \frac{\partial C_{ПСК}}{\partial Z} + G \frac{\partial C_{ПСК}}{\partial V} = k_5 a_5 C_{AB} C_{SO_3} - k_6 a_6 C_{ПСК} C_{AB} \\
 G \frac{\partial C_{ангABСК}}{\partial Z} + G \frac{\partial C_{ангABСК}}{\partial V} = k_4 a_4 C_{ABСК} C_{SO_3} - k_7 a_7 C_{ангABСК} C_{H_2O} \\
 G \frac{\partial C_{несульф}}{\partial Z} + G \frac{\partial C_{несульф}}{\partial V} = k_2 a_2 C_{AB} C_{ABСК} - k_3 a_3 C_{несульф} C_{H_2O} + k_8 a_8 C_{ABнепр} C_{SO_3} \\
 G \frac{\partial C_{ABнепр}}{\partial Z} + G \frac{\partial C_{ABнепр}}{\partial V} = -k_8 a_8 C_{ABнепр} C_{SO_3} \\
 G \frac{\partial T}{\partial Z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{C_p} (Q_1 k_1 a_1 C_{AB} C_{SO_3} + Q_2 k_2 a_2 C_{AB} C_{ABСК} + Q_3 k_3 a_3 C_{несульф} C_{H_2O} + \\
 Q_4 k_4 a_4 C_{ABСК} C_{SO_3} + Q_5 k_5 a_5 C_{AB} C_{SO_3} + Q_6 k_6 a_6 C_{ПСК} C_{AB} + Q_7 k_7 a_7 C_{ангABСК} C_{H_2O} + \\
 + Q_8 k_8 a_8 C_{ABнепр} C_{SO_3})
 \end{array} \right. \quad (3.15)$$

здесь  $C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента;  $T$  – температура, К;  $l$  – координата по оси трубки реактора, м;  $Q$  – теплота  $j$ -ой реакции, Дж/моль;  $a_j$  – активность реакционной среды в протекании  $j$ -ой реакции, относительные единицы;  $G$  – расход (кгч<sup>-1</sup>);  $Z$  – общий объем переработанного сырья (м<sup>3</sup>); AB – алкилбензолы с углеводородным заместителем C<sub>10</sub> – C<sub>13</sub>; ABСК – алкилбензолсульфоокислоты с углеводородным заместителем C<sub>10</sub> – C<sub>13</sub>; ПСК – пиросульфоокислота; Ангидрид ABСК – ангидрид сульфоновой кислоты; ABнепр – остаточные алкилбензолы с углеводородным заместителем C<sub>10</sub> – C<sub>13</sub>; Несульфированные соединения – сульфоны и тетралины.

$$\begin{aligned}
 Z = 0, C_i &= C_i^{in}, T = T^{in} \\
 V = 0, C_i &= C_i^{in}, T = T^{in};
 \end{aligned}$$

Критерий Рейнольдса для стекающей пленки жидкости  $Re_{пл}$ , который определяет гидродинамический режим течения и рассчитывается по уравнению [88]:

$$Re_{пл} = \frac{4\Gamma}{\mu_{ж}} = 95,96, \quad (3.16)$$

где  $\mu_{ж}$  – коэффициент динамической вязкости AB, Па·с;  $\Gamma$  – линейная массовая плотность орошения, м<sup>2</sup>/с:

$$\Gamma = \frac{V_{\text{ж}} \rho_{\text{ж}}}{\Pi} = 0,1 \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}}, \quad (3.17)$$

где  $V_{\text{ж}}$  – объемный расход алкилбензолов на одну трубку,  $\Pi$  – длина периметра трубы, м;  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность АБ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Опытным путем в зависимости от значения критерия Рейнольдса для пленки установлены три основных гидродинамических режима движения пленки:

- ламинарное течение пленки с гладкой поверхностью раздела фаз ( $\text{Re}_{\text{пл}} < 3$ );
- ламинарное течение с волнистой поверхностью раздела фаз ( $30 < \text{Re}_{\text{пл}} < 1200$ );
- турбулентное течение пленки  $\text{Re}_{\text{пл}} > 1200$ .

При значении критерия Рейнольдса 96 течение пленки ламинарное, с волнистой поверхностью раздела фаз, следовательно, толщина пленки выражается уравнением [88]:

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{2,4 \Gamma \nu_{\text{ж}}}{g}} = 0,5 \text{ мм}, \quad (3.18)$$

где  $\delta$  – толщина пленки жидкости, м;  $\nu_{\text{ж}}$  – коэффициент кинематической вязкости,  $\text{м}^2/\text{с}$ ,  $g$  – ускорение свободного падения,  $\text{м}/\text{с}^2$ .

Коэффициент массоотдачи определяет интенсивность процесса переноса вещества внутри пленки [88]:

$$\beta_{\text{ж}} = 0,127 \cdot \text{Re}_{\text{пл}}^{0,58} \cdot w_{\text{г}} \cdot \left(\frac{D}{H}\right)^{0,66}, \quad (3.19)$$

где  $\beta_{\text{ж}}$  – коэффициент массоотдачи,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $D$  – диаметр трубки реактора, м;  $H$  – высота трубки реактора, м;  $w_{\text{г}}$  – скорость потока газа,  $\text{м}/\text{с}$ .

Скорость газа определяется:

$$w_{\text{г}} = \frac{V_{\text{см}}}{S_{\text{тр}}} = 22,3 \frac{\text{м}}{\text{с}}, \quad (3.20)$$

где  $V_{\text{см}}$  – объемный расход газовой смеси,  $\text{м}^3/\text{сек}$ ;  $S_{\text{тр}}$  – площадь сечения реакционной трубки,  $\text{м}^2$ .

Коэффициент диффузии определяется по выражению [90]:



$$D = \frac{8.2 \cdot 10^{-12} T}{\eta_B V_A^{1/3}} \left[ 1 + \left( \frac{3V_B}{V_A} \right)^{2/3} \right] = 1,5085 \cdot 10^{-9}, \quad (3.21)$$

где  $V_A$  и  $V_B$  — молярные объемы растворенного вещества и растворителя;  $M_A$  и  $M_B$  — молярные массы растворенного вещества и растворителя;  $A$  и  $B$  — коэффициенты, зависящие от свойств растворенного вещества и растворителя;  $\eta_B$  — динамическая вязкость растворителя, мПа с.

Объем жидкости определяется по формуле:

$$V_{\text{ж}} = \pi H \frac{(D-2\delta)^2}{4}; \quad (3.22)$$

объем газа:

$$V_{\text{г}} = V_{\text{р}} - V_{\text{ж}}, \quad (3.23)$$

здесь  $\delta$  — толщина пленки АБ, м;  $D$  — диаметр трубки реактора, м;  $H$  — высота трубки реактора, м,  $V_{\text{реактора}}$  — объем реакционного пространства (трубок реактора).

Далее разработан алгоритм решения системы нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений материального и теплового балансов процесса сульфирования.

### 3.1.3 Алгоритм решения системы нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений материального и теплового балансов процесса сульфирования

Идея основана на вычислении приближённого решения  $y_1$  в узле  $x_0 + h$  в виде линейной комбинации с постоянными коэффициентами [91, 92]:

$$y_1 = y_0 + p_{q1} k_1(h) + p_{q2} k_2(h) + \dots + p_{qq} k_q(h) \quad (3.24)$$

где

$$\begin{cases} k_1(h) = hf(x_0, y_0) \\ k_2(h) = hf(x_0 + \alpha_2 h, y_0 + \beta_{21} k_1(h)) \\ \dots \\ k_q(h) = hf(x_0 + \alpha_q h, y_0 + \beta_{q1} k_1(h) + \dots + \beta_{q,q-1} k_{q-1}(h)) \end{cases} \quad (3.25)$$

Числа  $\alpha_i, \beta_{ij}, p_{qi}$  выбираются так, чтобы разложение выражения (3.25) по степеням  $h$  совпадало с разложением в ряд Тейлора:

$$y(x_1) = y_0 + hy'_0 + \frac{h^2}{2}y''_0 + \dots + \frac{h^s}{s!}y_0^{(s)} + \dots + \frac{h^{s+1}}{(s+1)!}y_0^{(s+1)}\xi \quad (3.26)$$

где  $y_0^{(k)} = y^{(k)}(x_0)$ ,  $h = x_1 - x_0$ ,  $x_0 < \xi < x_1$ .

Это эквивалентно следующему. Если ввести вспомогательную функцию

$$\varphi_q(h) = y(x_0 + h) - y_0 - \sum_{i=1}^q p_{qi}k_i(h) \quad (3.27)$$

то ее разложение по степеням  $h$  должно начинаться с максимальной возможной степени:

$$\varphi_q(h) = \frac{h^{s+1}}{(s+1)!} \varphi_q^{(s+1)}(0) + o(h^{(s+1)}) \quad (3.28)$$

Если можно определить эти постоянные так, чтобы разложение  $\varphi_q(h)$  имело вид (3.21), то говорят, что формула (3.20) с выбранными коэффициентами имеет порядок точности  $s$ .

Величина

$$p_1 = \varphi_q(h) = y(x_0 + h) - y_1 \quad (3.29)$$

называется погрешностью метода на шаге, или локальной погрешностью метода, а первое слагаемое в выражении (3.22)

$$\frac{h^{s+1}}{(s+1)!} \varphi_q^{(s+1)}(0) \quad (3.30)$$

называется главным членом локальной погрешности метода.

Доказано, что если  $q = 1, 2, 3, 4$ , то всегда можно выбрать коэффициенты  $\alpha_i, \beta_{ij}, p_{qi}$  так, чтобы получить метод типа Рунге-Кутты порядка точности  $q$ . При  $q = 5$  невозможно построить метод типа Рунге-Кутты (3.27) пятого порядка точности, необходимо брать в комбинации (3.28) более пяти членов.

Схематично разработанный алгоритм решения системы нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений материального и теплового балансов процесса сульфирования представлен на рисунке 3.2.3.1.

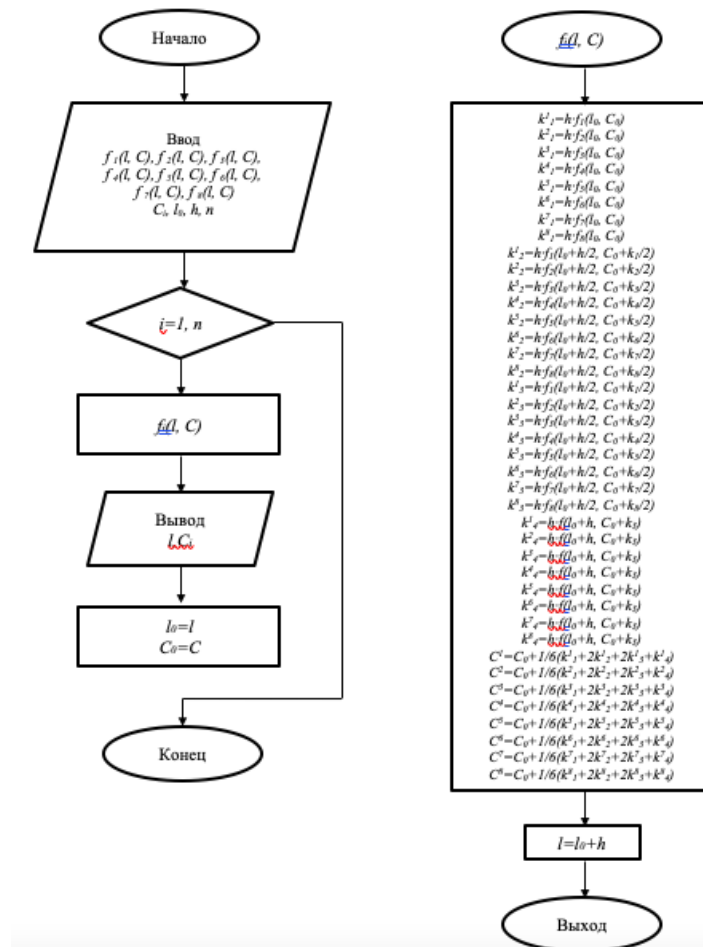


Рисунок 3.1.3.1 – Алгоритм решения системы нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений материального и теплового балансов процесса сульфирования

Выполнена программная реализация данного алгоритма. Далее для оценки параметров модели – констант скоростей реакций, протекающих в реакторе сульфирования, выполнено решение обратной кинетической задачи.

### 3.1.4 Решение обратной кинетической задачи

В условиях, когда отсутствует возможность проведения эксперимента на промышленной установке, для определения необходимых параметров при создании математической модели  $E_a$  и  $k_0$ , наиболее подходящим и достаточно эффективным вариантом является решение обратной кинетической задачи [93].

В данном случае необходимо знать значения концентраций веществ на входе и на выходе из реактора при различных значениях времени контакта и

температур. При этом, минимизируя отклонения расчетных данных от значений эксперимента, можно произвести оценку кинетических параметров реакций. При решении данной задачи многомерного поиска оптимума производится обработка большого количества экспериментальных данных, а также поиск параметров с узким интервалом значений. Для определения приблизительных значений используются данные из литературных источников. В конечном итоге получают значения  $E_a$  и  $k_0$  для каждой группы реакций, при этом сумма квадратов разностей экспериментальных и расчетных показателей сводится к минимуму.

Таким образом, константы скорости реакций получены решением обратной кинетической задачи. Имелись данные о входных и выходных параметрах с установки сульфирования алкилбензолов серным ангидридом, а константы скорости для всех групп реакций установлены с учетом наилучшей оценки минимума функционала:

$$(K(x, t)) = \sum_i (C(x, t) - z_i(x, t))^2 \quad (3.31)$$

где  $z_1(x, t)$  – функция распределения состава продукта, наблюдаемая в 1 эксперименте;  $C(x, t)$  – распределение концентраций углеводородов в момент времени  $t$ , рассчитанное по уравнениям модели;  $x$  – порядковый номер углеводорода;  $t$  – время.

Полученные значения констант отличаются от истинных и называются эффективными, так как учитывают процессы торможения.

### 3.1.5 Учет процесса массообмена

Уравнение диффузионной модели реактора с учетом массопереноса через границу раздела фаз для жидкой фазы:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial l} + D_R \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\beta F \Delta C}{V_{\text{ж}}} + \sum W_i \quad (3.32)$$

Для стационарного процесса уравнение примет вид:

$$u \frac{\partial C}{\partial l} = D_R \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\beta F \Delta C}{V_{\text{ж}}} + \sum W_i \quad (3.33)$$

При этом величины, входящие в данное уравнение имеют следующий порядок:

$$D_R \sim 10^{-9}$$

$$r \sim 10^{-3}$$

$$\beta \sim 10^{-4}$$

$$V_{\text{ж}} \sim 10^{-2}$$

$$F \sim 10^0$$

$$\sum W_i \sim 10^2 C$$

$$u/l \sim 10^{-1}$$

Таким образом слагаемые,  $D_R \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right)$  имеют порядок величины (-5) и (-3), что значительно меньше величины остальных членов уравнения, следовательно, ими пренебрегаем.

Изменение концентрации SO<sub>3</sub> в жидкой фазе:

$$u \frac{\partial C_{\text{SO}_3^{\text{ж}}}}{\partial l} = \sum w_i + \frac{\beta F \Delta C}{V_{\text{ж}}}, \quad (3.34)$$

Изменение концентрации SO<sub>3</sub> в газовой фазе:

$$u \frac{\partial C_{\text{SO}_3^{\text{г}}}}{\partial l} = - \frac{\beta F \Delta C}{V_{\text{г}}}; \quad (3.35)$$

здесь  $F$  – поверхность контакта фаз, м<sup>2</sup>;  $\Delta C$  – разность концентраций, моль/л;  $V_{\text{г}}$  и  $V_{\text{ж}}$  – объемы газовой и жидкой фазы в реакционном пространстве, м<sup>3</sup>.

$$F = \pi \cdot (D - 2\delta) \cdot H, \quad (3.36)$$

$$V_{\text{ж}} = \pi \cdot H \cdot \frac{(D-2\delta)^2}{4}, \quad (3.37)$$

$$V_{\text{г}} = V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}, \quad (3.38)$$

где  $V_{\text{п}}$  – объем реакционного пространства (трубки), м<sup>3</sup>.

Для нахождения разницы между фактической и равновесной концентраций ( $\Delta C$ ) использовалась формула Вильсона [95] для нахождения константы фазового равновесия, значения справочных величин приведены в табл. 3.2.5.1:

$$K_i = \frac{p_{ci}}{p} \exp \left( 5.31(1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right), \quad (3.39)$$

где  $K_i$  – константа равновесия,  $p$  – давление в растворе,  $T$  – температура. Для расчета  $i$ -го компонента используются следующие справочные данные:  $p_{ci}$  – критическое давление,  $T_{ci}$  – критическая температура,  $\omega_i$  – ацентрический фактор (таблица 3.2.5.1).

Таблица 3.2.5.1 – Значения справочных величин для расчета константы фазового равновесия по формуле Вильсона [96]

Ацентрический фактор, $\omega_i$	0,5101
Критическое давление, $p_{ci}$ , кг/см <sup>2</sup>	91.85
Критическая температура, $T_{ci}$ , К	491.4

Для  $N$ -компонентного раствора с полной молярной концентрацией  $z_i$  константы фазового равновесия являются функциями давления, температуры и состава  $K_i = K_i(p, T, z_1, z_2, \dots, z_N)$ .  $K_i$  определяются как отношение концентраций  $i$ -го компонента в газовой и жидкой фазе:

$$K = \frac{y_i}{x_i}, \quad (3.40)$$

Отсюда:

$$x_i = \frac{y_i}{K}, \quad (3.41)$$

где  $y_i$  и  $x_i$  – мольные доли вещества в газовой и жидкой фазе соответственно.

Зная мольную долю и концентрации веществ в жидкой фазе, находим равновесную концентрацию  $SO_3$  в жидкой фазе:

$$C_{\text{равн}} = x_{SO_3} \cdot \sum C_i, \quad (3.42)$$

где  $\sum C_i$  – концентрации всех веществ в жидкой фазе:

$$G_{\text{газ}}^{p_i} = G_{\text{газ}} \frac{p}{p_i}, \quad (3.43)$$

где  $G_{\text{газ}}^{p_i}$  – объемный расход газа при давлении  $p_i$  внутри реактора, м<sup>3</sup>/с;  $p$  – атмосферное давление, Па;  $p_i$  – давление в реакторе.

Конечный вид математической модели процесса сульфирования алкилбензолов в стационарном режиме примет следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} u_{\text{жид}} \frac{\partial C_1}{\partial l} = -k_0 C_1 C_2 - k_1 C_1 C_3 \\ u_{\text{жид}} \frac{\partial C_2^{\text{жид}}}{\partial l} = -k_0 C_1 C_2 - k_2 C_3 C_2^2 + \frac{\beta F \Delta C}{V_{\text{жид}}} \\ u_{\text{газ}} \frac{\partial C_2^{\text{газ}}}{\partial l} = -\frac{\beta F \Delta C}{V_{\text{газ}}} \\ u_{\text{жид}} \frac{\partial C_3}{\partial l} = k_0 C_1 C_2 - k_1 C_1 C_3 - 2k_2 C_3 C_2^2 + 2k_3 C_4 C_5 \\ u_{\text{жид}} \frac{\partial C_4}{\partial l} = k_2 C_3 C_2^2 - k_3 C_4 C_5 \\ u_{\text{жид}} \frac{\partial C_5}{\partial l} = k_1 C_1 C_3 - k_3 C_4 C_5 \\ u_{\text{жид}} \frac{\partial C_6}{\partial l} = k_1 C_1 C_3 \\ u_{\text{жид}} \frac{\partial C_7}{\partial l} = k_2 C_3 C_2^2 \\ u_{\text{жид}} \frac{\partial T}{\partial l} = \frac{1}{C_p} (Q_0 k_0 C_1 C_2 + Q_1 k_1 C_1 C_3 + Q_2 k_2 C_3 C_2^2 + Q_3 k_3 C_4 C_5) \end{array} \right. \quad (3.44)$$

при  $l = 0, C_i = C_i^0, T = T^0,$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента, моль/л (1 – алкилбензолы с углеводородным заместителем  $C_{10} - C_{13}$ ; 2 – серный ангидрид; 3 – алкилбензолсульфокислоты с углеводородным заместителем  $C_{10} - C_{13}$ ; 4 – ангидрид сульфоновой кислоты; 5 – вода; 6 – несulfированные соединения (сульфоны и тетралины); 7 – серная кислота);  $C_i^0$  – начальная концентрация  $i$ -го компонента, моль/л;  $T$  – температура, К;  $T_0$  – начальная температура, К;  $l$  – координата по оси трубки реактора, м;  $Q$  – теплота  $j$ -ой реакции, Дж/моль;  $u_{\text{жид}}$  – линейная скорость жидкой фазы, м/с;  $u_{\text{газ}}$  – линейная скорость газовой фазы, м/с;  $i = 1, \dots, 7; j = 0, \dots, 3.$

### 3.2 Проверка математической модели на адекватность

Разработанная математическая модель была реализована при помощи объектно-ориентированного языка программирования Delphi.

Для оценки адекватности разработанной математической модели проводились расчеты и соотносились с экспериментальными данными с эксплуатируемой установки сульфирования алкилбензолов серным ангидридом.

В результате расчетов на математической модели, получены динамики изменения концентраций АБСК и  $H_2SO_4$  в течение межпромывочных циклов (рис 3.2.1 – 3.2.4)

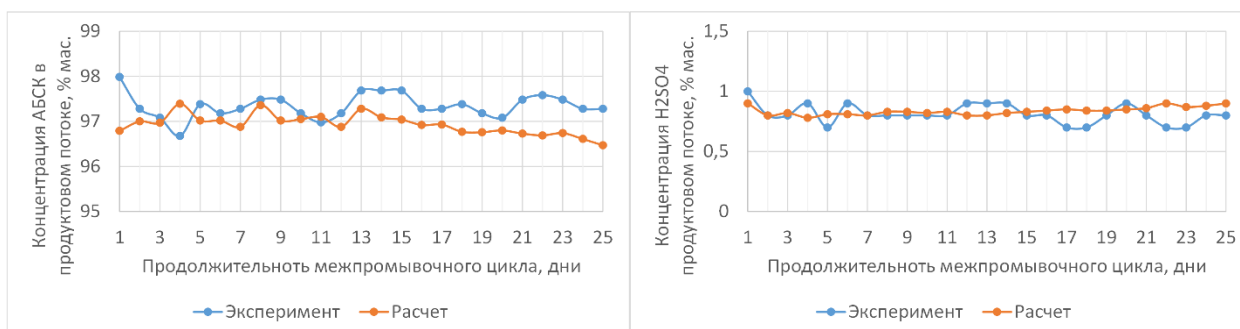


Рисунок 3.2.1 – Изменение экспериментальной и расчетной концентрации алкилбензолсульфоокислот и серной кислоты в течение межпромывочного цикла 27.12.2019 – 25.01.2020

Среднеквадратическое отклонение расчетных величин за данный период составляет  $\sigma_{ASA} = 0,6$  для АБСК и  $\sigma_{H_2SO_4} = 0,1$  для серной кислоты.

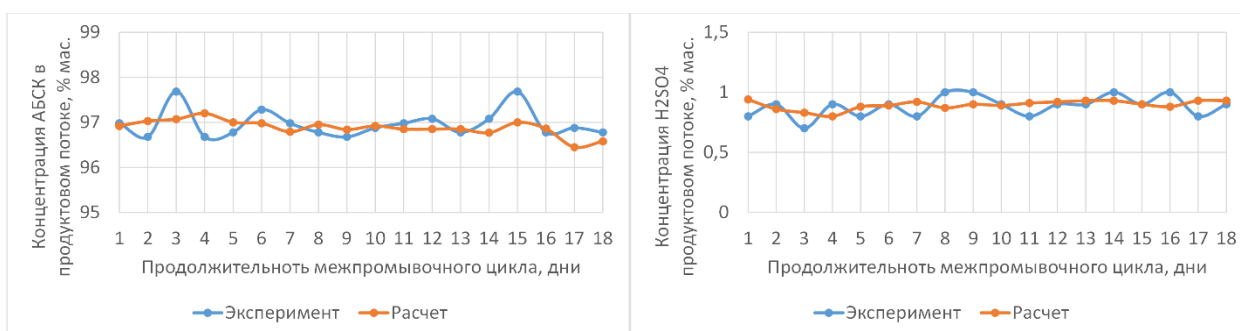


Рисунок 3.2.2 – Изменение экспериментальной и расчетной концентрации алкилбензолсульфоокислот и серной кислоты в течение межпромывочного цикла 03.04.2020 – 20.04.2020

Среднеквадратическое отклонение расчетных величин за данный период составляет  $\sigma_{ASA} = 0,5$  для АБСК и  $\sigma_{H_2SO_4} = 0,2$  для серной кислоты.



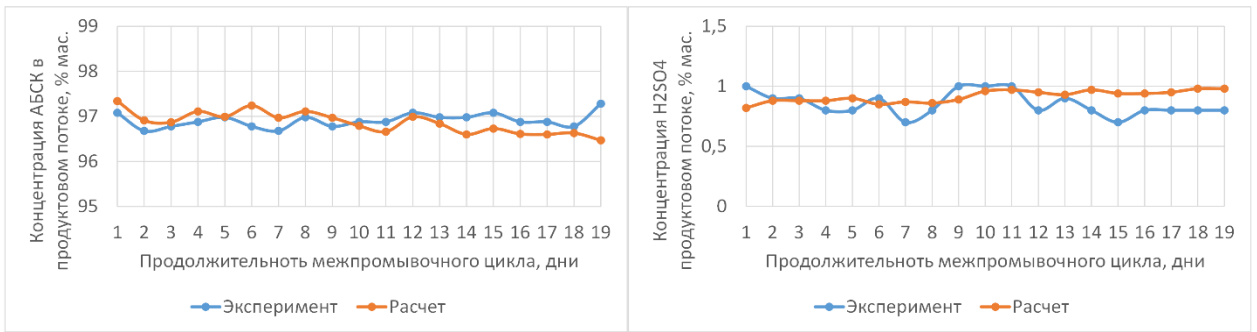


Рисунок 3.2.3 – Изменение экспериментальной и расчетной концентрации алкилбензолсульфонокислот и серной кислоты в течение межпромывочного цикла 24.04.2020 – 12.05.2020

Среднеквадратическое отклонение расчетных величин за данный период составляет  $\sigma_{ASA} = 0,3$  для АБСК и  $\sigma_{H_2SO_4} = 0,1$  для серной кислоты.

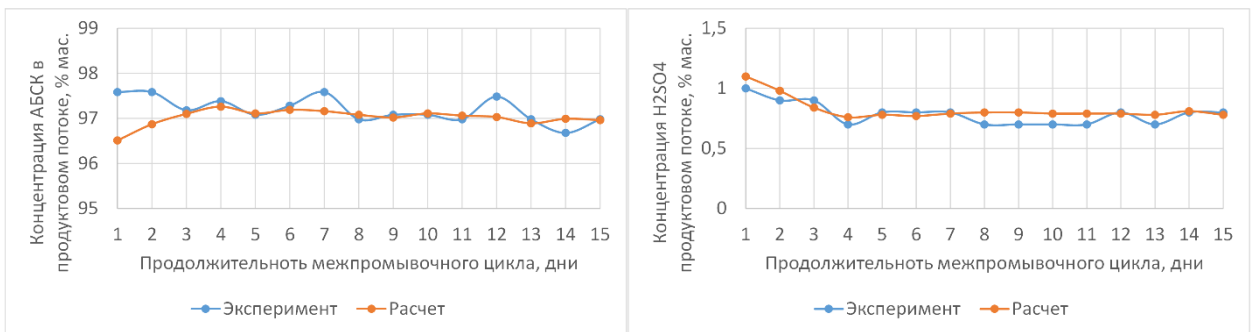


Рисунок 3.2.4 – Изменение экспериментальной и расчетной концентрации алкилбензолсульфонокислот и серной кислоты в течение межпромывочного цикла 13.03.2020 – 27.03.2020

Среднеквадратическое отклонение расчетных величин за данный период составляет  $\sigma_{ASA} = 0,4$  для АБСК и  $\sigma_{H_2SO_4} = 0,1$  для серной кислоты.

Как видно из рисунков 3.2.1 – 3.2.4 среднеквадратическое отклонение расчетных данных от экспериментальных не превышает  $\sigma_{ASA} = 0,6$  для АБСК и  $\sigma_{H_2SO_4} = 0,2$  для серной кислоты. Средняя погрешность расчетов любого из показателей не превышает 10%, что говорит о целесообразности дальнейшего применения данной модели для выполнения численных исследований.

Оценка значимости коэффициентов проводилась по критерию Стьюдента [97]:

$|b_i|$  – абсолютное значение коэффициента регрессии;  $S_{b_i}$  – среднеквадратичное отклонение  $i$ -го коэффициента.

$$S_{b_i} = \frac{S_{\text{воспр}}^2}{N} \quad (3.45)$$

Если  $t_{b_i} > t_{\text{табл}}(q, f)$ ,  $f = N(m - 1)$ , то коэффициент значим.

Для доли АБСК:

$$t_{b_i} = 0,7; t_{\text{табл}}(q, f) = 2,03(p \leq 0,05)$$

Для доли серной кислоты:

$$t_{b_i} = 2,6; t_{\text{табл}}(q, f) = 2,72(p \leq 0,01)$$

Значение рассчитанных критериев меньше табличных, таким образом, можно говорить о том, различия сравниваемых величин статистически не значимы.

Проверка модели на адекватность по критерию Фишера [97]:

$$F = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_{\text{воспр}}^2} < F_T(q, f_1, f_2) \quad (3.46)$$

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum(\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{N-1} \quad (3.47)$$

где  $\bar{y}_i$  – среднее значение выходного параметра по результатам параллельных опытов;  $\hat{y}_i$  – расчетное значение выходного параметра.

Если  $F < F_{\text{табл}}(q, f_1, f_2)$ , то линейное уравнение регрессии адекватно описывает процесс.

Число степеней свободы:

$$f_1 = N - 1; f_2 = N(m - 1)$$

Для доли АБСК:

$$F = 1,4; F_{\text{табл}} = 2,15$$

Для доли серной кислоты:

$$F = 2,0; F_{\text{табл}} = 2,15$$

Значение рассчитанных критериев меньше табличных, следовательно, уравнение регрессии адекватно описывает исследуемый процесс.

### 3.3 Мониторинг работы установки сульфирования алкилбензолов

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

#### 3.3.1 Зависимость выхода алкилбензолсульфокислот и длительности межпромывочного периода от доли легких ароматических углеводородов в сырье

На рисунках 3.3.1.1 – 3.3.1.3 представлена зависимость выхода АБСК от доли легких ароматических соединений в сырье реактора сульфирования.

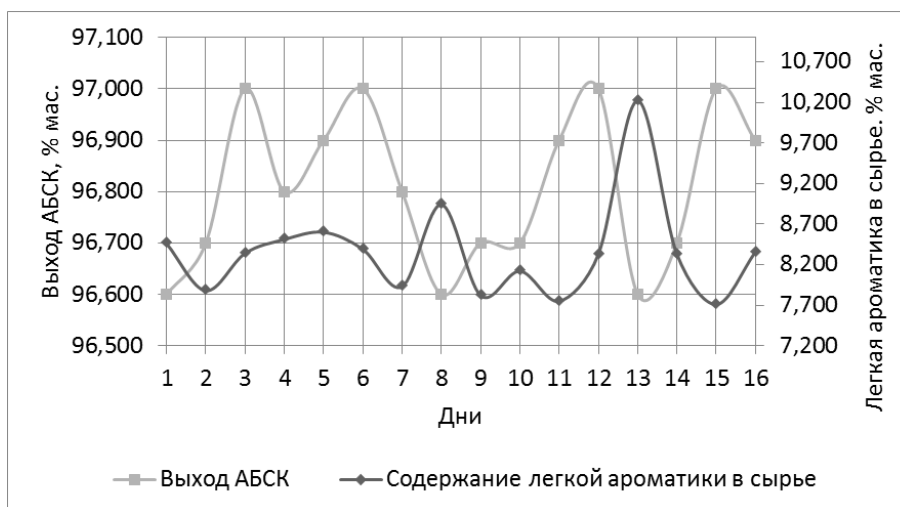


Рисунок 3.3.1.1 – Зависимость выхода алкилбензолсульфокислот от доли легких ароматических углеводородов в сырье за период 23.01.2019 – 08.02.2019



Рисунок 3.3.1.2 – Зависимость выхода алкилбензолсульфокислот от доли легких ароматических углеводородов в сырье за период 09.12.2018 – 26.01.2019



Рисунок 3.3.1.3 – Зависимость выхода алкилбензолсульфокислот от доли легких ароматических углеводородов в сырье за период 27.09.2019 – 17.10.2019

На полученных графиках наблюдается обратная зависимость параметров, что говорит о том, на выход АБСК влияет содержание легких ароматических углеводородов в сырье. Увеличение содержания легких ароматических соединений приводит к снижению выхода АБСК, что объясняется образованием большего количества вязких побочных продуктов.

Также наблюдается зависимость продолжительности длительности межпромывочного цикла от средней доли легких ароматических углеводородов в сырье сульфирования. Так, при среднем содержании легких ароматических соединений 8,4% мас. (рис. 3.3.1.1) продолжительность межпромывочного цикла

составляет 16 дней, при 7,7% мас. (рис. 3.3.1.2) – 17 дней, при 7,6% мас. (рис. 3.3.1.3) – 21 день.

### 3.3.2 Зависимость вязкости алкилбензолсульфокислот от содержания непредельных алкилбензолов в сырье реактора сульфирования

Содержание непредельных ароматических соединений в реакционном потоке реактора сульфирования связано с бромным индексом АБ. Так как непредельные соединения активны в реакциях сульфирования в боковую цепь, то образуется побочный продукт – СК, который относится с несulfулируемому остатку и обладает большей вязкостью, чем целевой продукт (рис. 3.3.2.1 – 3.3.2.3).

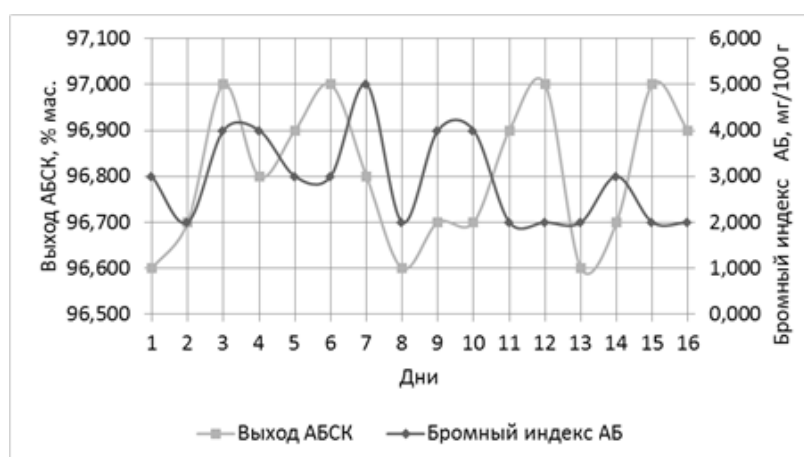


Рисунок 3.3.2.1 – Зависимость выхода алкилбензолсульфокислот от бромного индекса алкилбензолов за период 23.01.2019 – 08.02.2019

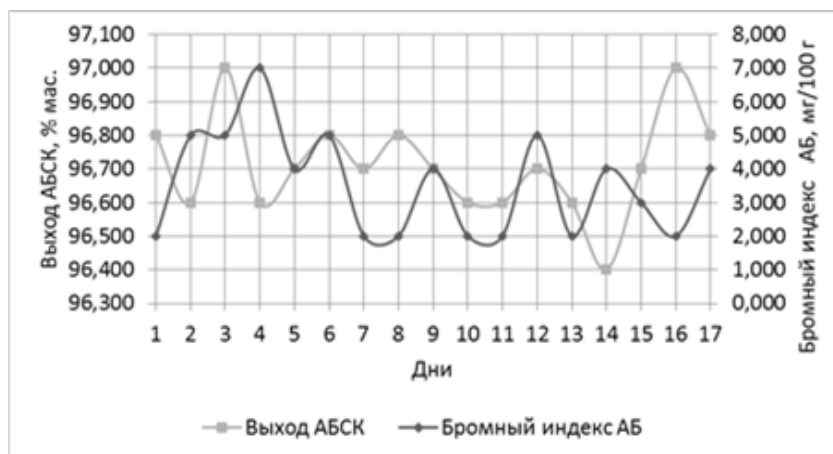


Рисунок 3.3.2.2 – Зависимость выхода алкилбензолсульфокислот от бромного индекса алкилбензолов за период 09.12.2018 – 26.01.2019



Рисунок 3.3.2.3 – Зависимость выхода алкилбензолсульфокислот от бромного индекса алкилбензолов за период 27.09.2019 – 17.10.2019

Таким образом, бромный индекс алкилбензолов оказывает обратное влияние на выход АБСК, однако ввиду незначительной массовой доли непредельных АБ и ДАБ в реакционной смеси (около 0,1%) нельзя говорить о сильном влиянии данного параметра на продолжительность межпромывочных циклов.

Образование несulfированного остатка (сульфирование в боковую цепь) происходит более медленно. За это время изменение структуры реакционной пленки вследствие изменения вязкости не успевает в полной мере сказаться на конверсии.

Происхождение вязкого компонента в реакционной смеси процесса сульфирования можно объяснить протеканием реакций деалкилирования

ароматических соединений с последующей полимеризацией образующихся олефинов до гомологов тетралина.

### Выводы по 3 главе

Таким образом, в результате проведенной работы разработана математическая модель с учетом массообмена.

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

2. Математическая модель процесса сульфирования алкилбензолов составлена с учетом нестационарности процесса путем учета снижения активности реакционной среды вследствие накопления высоковязкого компонента в трубках реактора.

3. Модель процесса сульфирования дополнена коэффициентом массопереноса вещества из газовой фазы в жидкую и учитывает следующие режим течения жидкости в трубчатом реакторе, интенсивность перехода  $SO_3$  в жидкую фазу, выделение тепла в ходе химических реакций, изменение скорости химической реакции.

4. В результате мониторинга работы установки сульфирования алкилбензолов серным ангидридом установлено, что на выход целевого продукта оказывает влияние содержание легких ароматических углеводородов. Увеличение доли легких ароматических соединений в сырье приводит к снижению выработки алкилбензолсульфокислот, как и увеличение бромного индекса алкилбензолов.

## ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА

### 4.1 Исследование влияния технологических параметров на эффективность процесса

Основными параметрами, влияющими на эффективность проведения процесса в многотрубном пленочном реакторе, являются расход сырья в реактор, соотношение алкилбензолов и сульфорирующего агента, состав сырья, а также температура и давление в реакторе.

Рассмотрим влияние основных параметров проведения процесса на продолжительность межпромывочных циклов реактора сульфирования алкилбензолов серным ангидридом с применением математической модели.

#### 4.1.1 Влияние расхода сырья на эффективность процесса сульфирования

На данный момент, средний расход алкилбензолов на входе в реактор на одной линии составляет 3500 кг/час. При этом проектные ограничения на реактор сульфирования составляют 4500 кг/час. При данном расходе время контакта  $\tau = 25$  секунд.

В таблице 4.1.1.1 приведены значения времени контакта и толщины пленки АБ при различных значениях расхода алкилбензолов в реактор сульфирования.

Таблица 4.1.1.1 – Варьирование расхода сырья в реактор сульфирования

G АБ, кг/час	3500	3700	3900	4100	4300	4500
$\tau$ , сек	30,1	29,0	28,0	27,1	26,2	25,4
Вязкость реакционной смеси, сСт на последний день цикла	544,7	544,3	544,8	544,5	545,0	544,6
Длительность межпромывочного цикла, сут	10	10	11	11	12	12



Таким образом, увеличение расхода алкилбензолов на входе в реактор приводит к снижению времени контакта, вследствие чего происходит уменьшение вязкости пленки и нормализации гидродинамического режима течения.

#### 4.1.2 Влияние содержания легких ароматических соединений в сырье на эффективность процесса сульфирования

Помимо расхода алкилбензолов в реактор сульфирования, на вязкость смеси, качество получаемых АБСК и концентрацию ВВК оказывает влияние содержание легких ароматических соединений в сульфируемом сырье, так как они являются источником образования тетралинов [59].

Концентрация ароматических соединений в сырье влияет на продолжительность межпромывочных циклов, что отражается в расчетах на математической модели (рисунок 4.1.2.1).

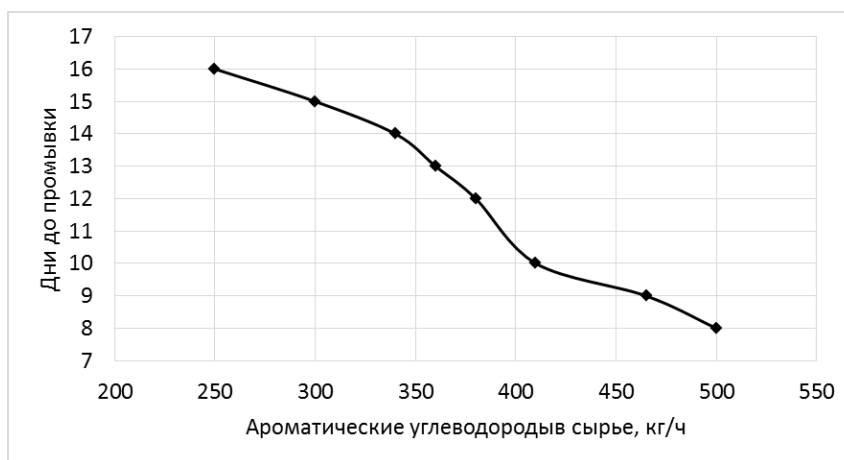


Рисунок 4.1.2.1 – Зависимость продолжительности межпромывочных периодов от концентрации ароматических углеводородов в сырье

Уменьшение содержания ароматических соединений в сырье сульфирования приводит к увеличению продолжительности межпромывочных циклов, так как тетралины и сульфоны, являющиеся побочными продуктами процесса, образуются из ароматических соединений. Расчеты показали, что при максимальном содержании ароматических углеводородов в сырье 498,8 кг/ч длительность цикла составляет 8-9 дней, а при минимальном содержании

ароматических углеводородов – 238,6 кг/ч длительность цикла составляет порядка 15-16 дней.

На рисунке 4.1.2.2 приведены результаты расчета при изменении концентрации легких ароматических соединений в сырье сульфирования и расхода подаваемого в реактор сырья.

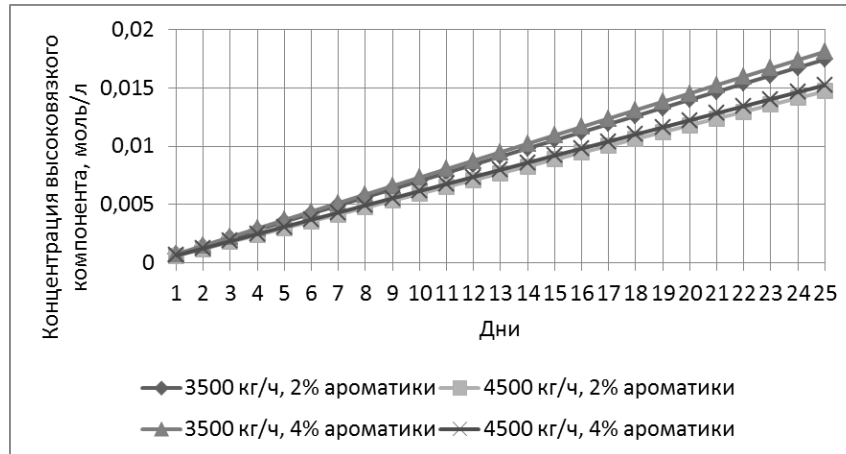


Рисунок 4.1.2.2 – Динамика накопления вязкого компонента при разном расходе и содержании легких ароматических углеводородов в сырье

Увеличение содержания легких ароматических соединений в сырье приводит к росту концентрации ВВК. При этом увеличение расхода сульфлируемого сырья позволяет снизить концентрацию ВВК (рисунок 24) и вязкость смеси (рисунок 4.1.2.3).

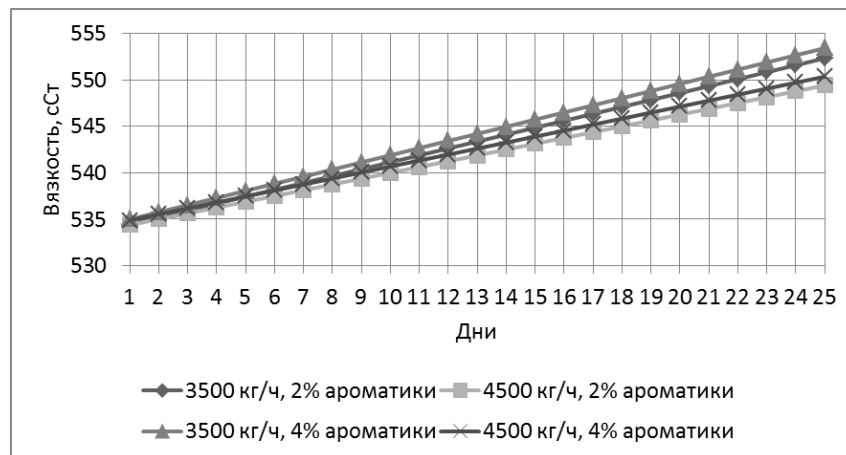


Рисунок 4.1.2.3 – Динамика увеличения вязкости при разном расходе и содержании легких ароматических углеводородов в сырье

В таблице 4.1.2.1 представлены результаты расчёта на модели при использовании в качестве сырья процесса сульфирования алкилбензолов с длиной

боковой цепи  $C_{10}$ - $C_{14}$  с содержанием легких ароматических соединений 2, 4, 6 и 10 % мас. Начальный расход в реактор сульфирования 3500 кг/час, соотношение  $SO_3/AB$  1,08. При расчете на модели принято, что критическая концентрация ВВК равна 0,01 моль/л. при этом вязкость среды составляет примерно 544,9 сСт. При достижении данных значений производится промывка реактора водой. При увеличении расхода алкилбензолов в реактор до 4500 кг/час время контакта реагентов уменьшается с 30,1 до 25,4 секунд, увеличение вязкости смеси замедляется.

Таблица 4.1.2.1 – Варьирование содержания легких ароматических соединений в сырье

Содержание легких ароматических соединений в сырье, % мас.	Продолжительность межпромывочного цикла при расходе 3500 кг/час	Продолжительность межпромывочного цикла при расходе 4500 кг/час
2	15	17
4	14	16
6	10	12
10	2	3

Увеличение расхода сырья позволяет достигнуть увеличения длительности межпромывочных циклов независимо от состава сырья. Однако повышение содержания легких ароматических соединений в сырье приводит к снижению длительности межпромывочных циклов. Это объясняется тем, что легкие ароматические соединения являются источником образования тетралинов.

Расчеты на разработанной математической модели показали, что увеличение расхода сырья, подаваемого в реактор, на 1000 кг/час при постоянном мольном соотношении  $SO_3/AB$  позволяет добиться увеличения длительности межпромывочных циклом в среднем на 2 дня.

Также содержание легких ароматических углеводородов влияет на выход АБСК в продуктивном потоке (рисунок 4.1.2.4). Увеличение количества легких ароматических соединений в сырье приводит к снижению выхода целевого продукта. Установлено, что АБСК максимальной концентрации – 97 % мас. получены из сырья, поступающего в реактор сульфирования алкилбензолов с концентрацией легких ароматических веществ не превышающей 5,9 % мас.

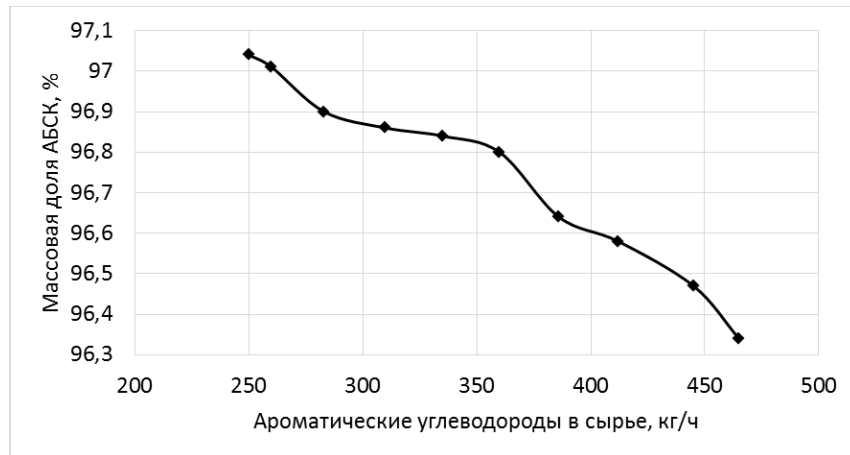


Рисунок 4.1.2.4 – Зависимость выхода алкилбензолсульфокислот от содержания легких ароматических углеводородов в сырье

Содержание легких ароматических углеводородов в сырье влияет на оптимальный расход серы, подаваемой на сжигание (рисунок 4.1.2.5).

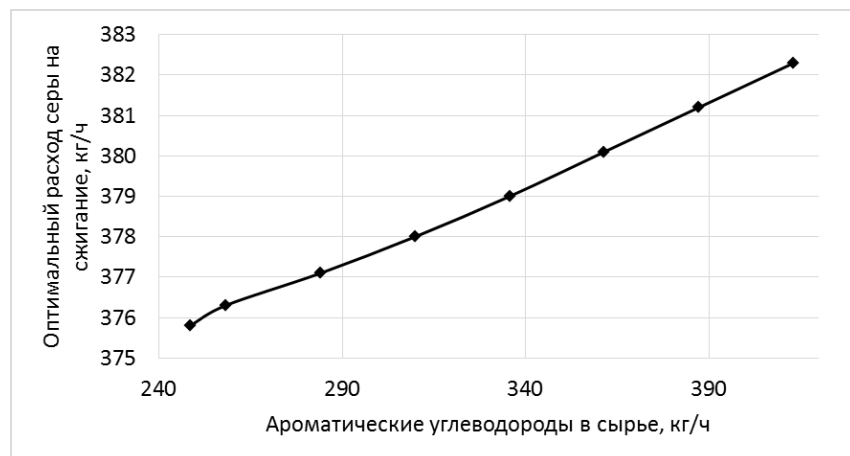


Рисунок 4.1.2.5 – Зависимость оптимального расхода сжигаемой серы от содержания легких ароматических углеводородов в сырье

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

### 4.1.3 Влияние температуры на эффективность процесса сульфирования

Процесс сульфирования может проводиться в интервале температур от 30 до 55°C. Проведены расчеты по изучению влияния температурного режима процесса на концентрацию ВВК. Как видно из рисунка 4.1.3.1, температура процесса сульфирования влияет на концентрацию ВВК. С повышением температуры в реакторе увеличивается концентрация образовавшегося за 1 сутки ВВК. Так, при температуре 10°C за сутки образуется 0,000321 % мас. ВВК, при 30°C - 0,000992 % мас., а при 50°C - 0,00263 % мас.

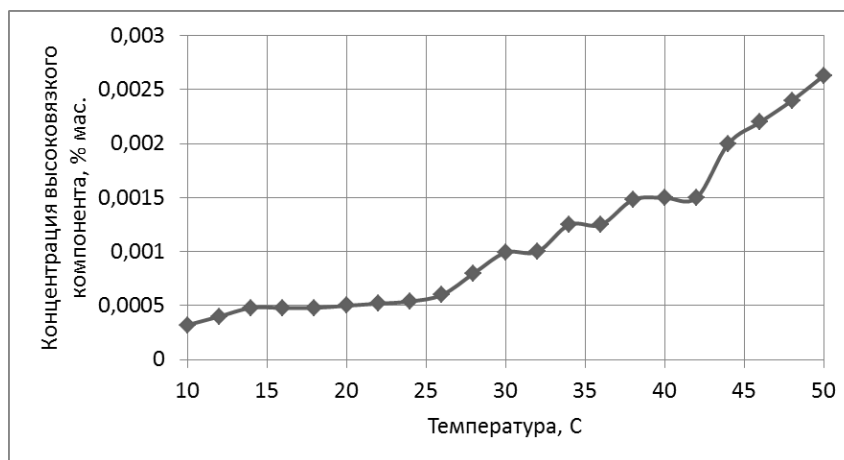


Рисунок 4.1.3.1 – Зависимость концентрации высоковязкого компонента от температуры

Также проведены расчеты выхода АБСК при различных температурах в течение межпромывочного цикла. Результаты расчета представлены на рисунке 4.1.3.2.

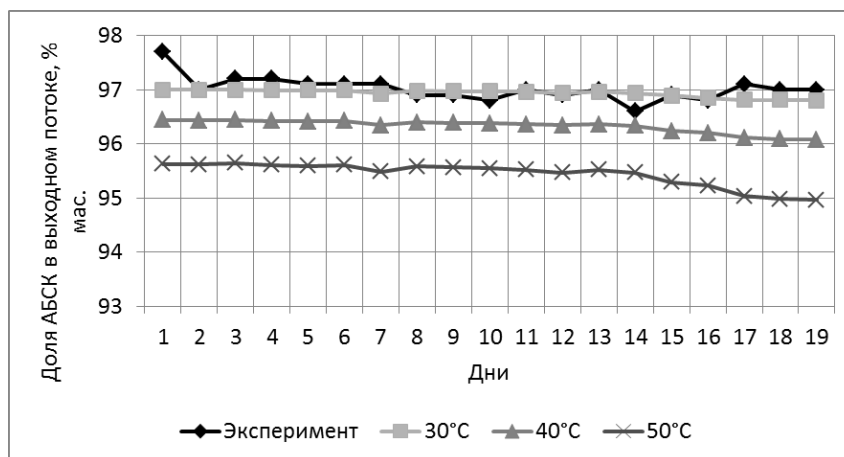


Рисунок 4.1.3.2 – Влияние температуры проведения процесса на выход целевого продукта

Выход целевого продукта процесса – АБСК уменьшается с увеличением температуры. Таким образом, снижение температуры в реакторе положительно влияет на продолжительность межпромывочного цикла, при этом выход АБСК увеличивается при снижении температуры.

#### 4.1.4 Влияние концентрации $\text{SO}_3$ на эффективность процесса сульфирования

Также исследовано влияние концентрации сульфорирующего агента  $\text{SO}_3$  в газовой смеси на степень превращения АБ. Результаты расчетов представлены на рисунке 4.1.4.1.

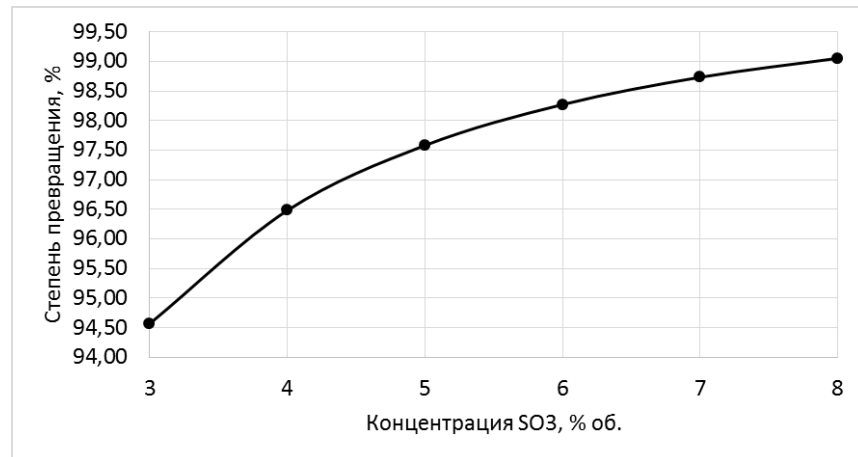


Рисунок 4.1.4.1 – Зависимость степени превращения алкилбензолов от концентрации серного ангидрида в газовой смеси

Таким образом, при увеличении концентрации  $\text{SO}_3$  в газовой смеси увеличивается массоперенос вещества в жидкую фазу и как следствие степень превращения алкилбензолов увеличивается.

#### 4.1.5 Влияние мольного соотношения серный ангидрид:алкилбензолы на эффективность процесса сульфирования

Также произведены расчеты при изменении мольного соотношения сульфорирующего агента к АБ. Регламентные значения для проведения процесса –

мольное соотношение  $\text{SO}_3/\text{АБ}$  не должно превышать 1,08, при увеличении соотношения происходит резкое увеличение скорости образования побочных продуктов – сульфонов, которые в АБСК входят в несulfированную часть. Кроме того, высокая концентрация sulfурирующего агента приводит к dealкилированию алкилбензола с образованием олефинов, которые, полимеризуясь, образуют смолистые соединения, что приводит к ухудшению цвета сульфоновой кислоты.

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

С целью снижения концентрации данных продуктов в выходном потоке произведены расчёты при изменении мольного соотношения реагентов. На рисунке 4.1.5.1 представлена зависимость концентраций серной кислоты и серного ангидрида в газовой фазе на выходе из реактора от мольного соотношения реагентов.

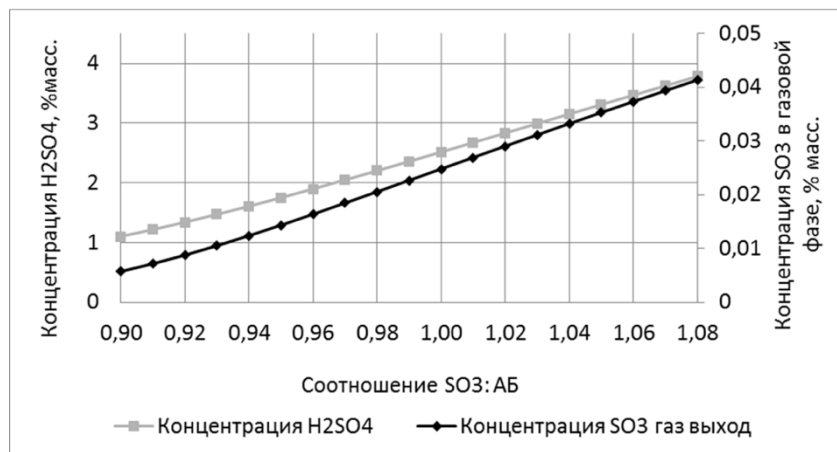


Рисунок 4.1.5.1 – Зависимость концентраций серной кислоты и серного ангидрида на выходе из реактора от мольного соотношения реагентов

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

При этом нормируемым показателем является массовая доля АБСК на выходе из реактора, данное значение не должно быть ниже 96%. Как можно увидеть на рисунке 4.1.5.2, при снижении мольного соотношения не происходит снижение концентрации АБСК ниже данного значения.

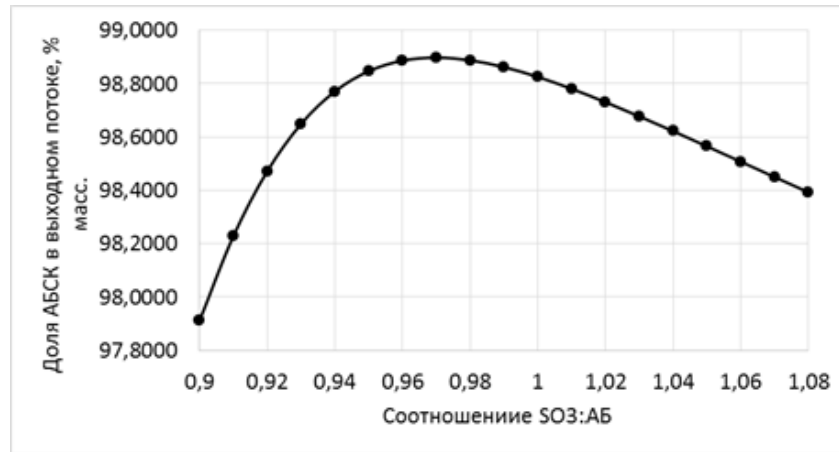


Рисунок 4.1.5.2 – Зависимость выхода целевого продукта от мольного соотношения серный ангидрид/ алкилбензола

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

#### 4.1.6 Влияние давления на эффективность процесса сульфирования

Также произведены расчеты зависимости степени превращения АБ от давления в реакторе сульфирования. Результаты расчета представлены на рисунке 4.1.6.1.



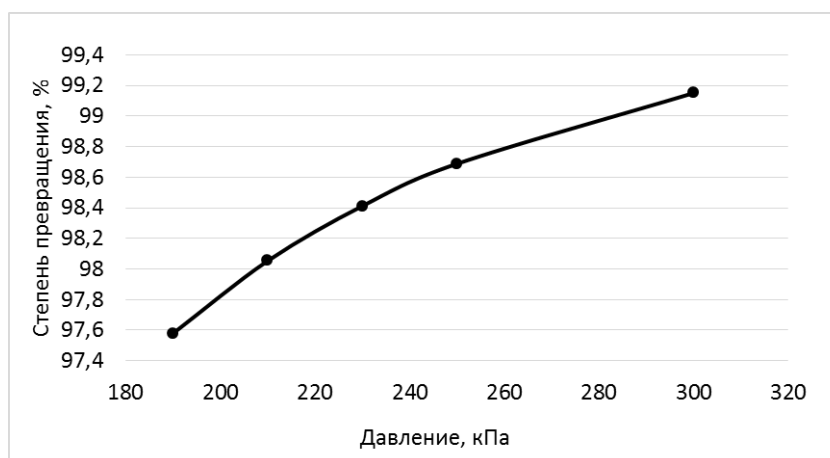


Рисунок 4.1.6.1 – Зависимость степени превращения алкилбензолов от давления в реакторе

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

#### 4.1.7 Влияние содержания тяжелых компонентов в сырье на эффективность процесса сульфирования

В таблице 4.1.7.1 приведена продолжительность межпромывочных циклов, расчетная концентрация ВВК на последний день цикла работы установки, соотношение содержания фенилов с длиной боковой цепи  $C_{10}+C_{11}/C_{12}+C_{13}$  в сырье и средний выход АБСК в продуктивном потоке.

Таблица 4.1.7.1 – Сравнение межпромывочных циклов

Период	Продолжительность межпромывочного цикла, дни	Концентрация вязкого компонента, % масс.	Соотношение фенилов в сырье $C_{10}+C_{11}/C_{12}+C_{13}$ , отн.ед.	Средний выход АБСК, % мас.
13.03.2020 - 27.03.2020	15	0,019	0,72	97,2
03.04.2020 - 20.04.2020	18	0,023	0,74	97,0
24.04.2020 - 12.05.2020	19	0,026	0,75	96,2
27.12.2019 - 25.01.2020	25	0,027	0,75	97,3

Концентрация вязкого компонента в трубках реактора на последний день межпромывочного цикла возрастает по мере увеличения продолжительности

цикла и уменьшения содержания более тяжелых компонентов в сырье (вследствие уменьшения концентрации молекул сульфлируемого сырья в сырьевом потоке).

#### **4.2 Определение оптимальной конструкции реактора сульфирования алкилбензолов серным ангидридом**

Разработанная математическая модель процесса сульфирования алкилбензолов позволяет прогнозировать влияние технологических параметров и состава сырья на объем и качество получаемой продукции.

Как сказано ранее, коэффициент массоотдачи (3.19) определяет интенсивность процесса переноса вещества внутри пленки.

Увеличение коэффициента массоотдачи возможно путем увеличения критерия Рейнольдса пленки жидкости и скорости газа.

Таким образом, увеличения интенсивности процессов тепломассопереноса возможно добиться путем перехода пленочного течения жидкости к более турбулентному режиму (увеличению критерия Рейнольдса стекающей пленки).

В свою очередь критерий Рейнольдса прямо пропорционально зависит от объемного расхода алкилбензолов (3.16).

Таким образом, увеличения коэффициента массоотдачи и критерия Рейнольдса стекающей пленки жидкости можно добиться следующими способами:

1. Изменение конструкции реактора (уменьшение числа трубок с увеличением их диаметра) при сохранении текущей подачи алкилбензолов в реактор сульфирования.

2. Увеличение расхода алкилбензолов при сохранении конструкции реактора.

Таким образом, оба способа ведут к снижению времени контакта реагирующих веществ в реакторе. На рисунке 4.2.1 представлена зависимость выхода АБСК от времени контакта.

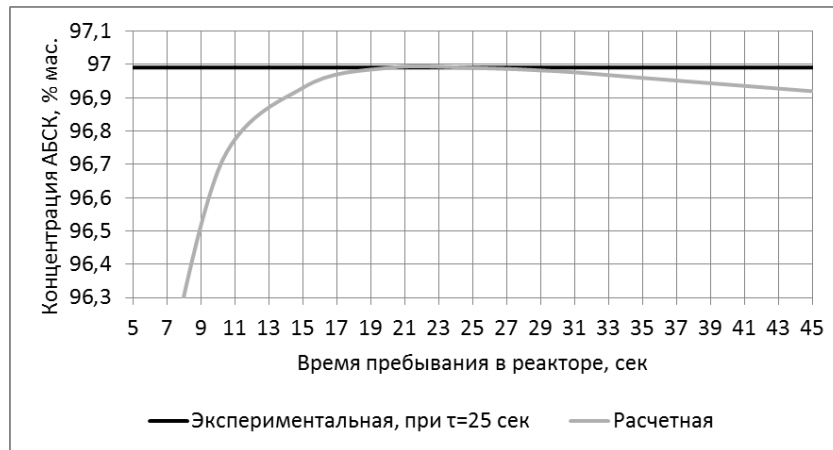


Рисунок 4.2.1 – Зависимость расчетного значения выхода аалкилбензолсульфоокислот от времени контакта

При уменьшении времени контакта с 27 секунд до 19 секунд концентрация АБСК практически не снижается и соответствует значению примерно 97% мас.

Для определения оптимальной конструкции реактора производился расчет при варьировании конструкционных параметров – диаметра реакционных труб и их количества. В таблице 4.2.1 приведены значения времени контакта и критерия Рейнольдса пленки стекающей жидкости для реактора с различным диаметром и количеством трубок, при этом объем трубного пространства остается постоянным.

Таблица 4.2.1 – Варьирование конструкционных параметров реактора сульфирования

Массовый расход АБ, кг/час	3500					
Диаметр трубки, мм	25	27	31	35	43	61
Количество трубок	120	100	80	60	40	20
Суммарный объем всех трубок, м <sup>3</sup>	0,353					
Площадь поверхности, м <sup>2</sup>	56,5	51,6	46,1	40,0	32,6	23,1
Время контакта, сек	27,0	25,4	23,7	21,5	18,9	15,0
Толщина пленки жидкости, мм	0,57	0,59	0,61	0,64	0,69	0,77
Объемный расход АБ на 1 трубку, м <sup>3</sup> /сек · 10 <sup>5</sup>	1,0	1,1	1,4	1,9	2,8	5,7
Скорость течения пленки, м/с	0,22	0,23	0,25	0,27	0,31	0,39
Скорость газа, м/с	78,0					
Re пленки	96	105	117	135	166	235
Re газа · 10 <sup>-5</sup>	1,1	1,2	1,3	1,5	1,9	2,6
Коэффициент массоотдачи, м/с · 10 <sup>2</sup>	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,3

С увеличением диаметра трубок, площадь поверхности контакта уменьшается, и, как следствие, объемный расход жидкости, приходящийся на одну трубку реактора, возрастает, что ведет к увеличению толщины пленки, вследствие чего коэффициент массоотдачи увеличивается.

В результате проведенных расчетов с применением математической модели получена зависимость концентрации АБСК и ВВК в выходном потоке, результаты расчетов представлены в таблице 4.2.2.

Таблица 4.2.2 – Результаты расчета влияния конструкции реактора сульфирования на выход целевого и побочных продуктов процесса

Тип конструкции реактора сульфирования	Концентрация алкилбензол-сульфокислот, % мас.	Концентрация вязкого компонента на последний день цикла, % мас. · 10 <sup>3</sup>	Концентрация несурьфированного остатка, % мас.	Концентрация серной кислоты, % мас.
Фактическое значение при работе однострубногo реактора с d=25 мм, n=120	97,4	–	1,60	0,70
d=25 мм, n=120	97,3	6,0	1,84	0,67
d=27 мм, n=100	97,3	5,6	1,82	0,70
d=31 мм, n= 80	97,3	5,2	1,84	0,67
d=35 мм, n=60	97,3	4,6	1,86	0,65
d=43 мм, n=40	97,3	4,0	1,90	0,61
d=61 мм, n=20	97,3	3,0	1,95	0,56

При увеличении диаметра трубок реактора с 25 мм до 43 мм происходит увеличение концентрации целевого продукта в течение всего межпромывочного цикла, однако при дальнейшем увеличении диаметра, концентрация АБСК уменьшается, так как увеличение толщины пленки приводит к росту концентрации несурьфированного остатка.

При увеличении скорости газа и критерия Рейнольдса происходит рост коэффициента массоотдачи, снижается образование несурьфированного остатка в пользу образования целевого продукта, что способствует снижению накопления ВВК.

Таким образом, уменьшение количества трубок в реакторе до n=40 и увеличении их диаметра до d=43 мм, с сохранением объема реакционного

пространства приводит к снижению концентрации ВВК в реакторе и увеличению продолжительности межпромывочного цикла без потери качества получаемых АБСК. При дальнейшем уменьшении количества трубок происходит снижение концентрации АБСК в выходном потоке в пользу образования несulfированного остатка.

#### 4.2.1 Изменение конструкции реактора

Для анализа выбраны циклы, завершённые в штатном режиме исходя из качества продукта на выходе из реактора. На данных циклах произведены расчеты, которые позволили определить продолжительность цикла в оптимальных условиях. Результаты представлены в таблице 4.2.1.1:

Таблица 4.2.1.1 – Расчеты продолжительности межпромывочного цикла при оптимизации конструкции реактора

№	Цикл	Продолжительность цикла		Увеличение длительности межпромывочного цикла при оптимизации, %	Увеличение выработки алкилбензол-сульфокислот при оптимизации, тонн
		без оптимизации	с оптимизацией по конструкции		
1	23.01.2019 - 08.02.2019	16	23	43,7	554,4
2	17.10.2019 - 03.11.2019	18	25	38,9	554,4
3	17.11.2019 - 09.12.2019	22	32	45,5	792,0

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

Изменение конструкции реактора трудоемкий и дорогостоящий процесс, который, к тому же, подразумевает полную остановку производства на время ремонтных работ. Вариант с увеличением расхода алкилбензолов на вход в реактор более привлекателен, так как позволяет не только добиться оптимального значения времени контакта, но и получить больше качественного целевого продукта, а также не требует полной остановки производства.

#### 4.2.2 Увеличение расхода реагирующих веществ

На данный момент, средний расход алкилбензолов на входе в реактор на одной линии составляет 3500 кг/час. При этом, проектные ограничения на реактор сульфирования составляют 4500 кг/час. При данном расходе время контакта  $\tau = 23$  секунды.

Таблица 4.2.2.1 – Расчеты продолжительности межпромывочного цикла при оптимизации расхода реагирующих веществ

№	Цикл	Продолжительность цикла		Увеличение длительности межпромывочного цикла при оптимизации, %	Количество дополнительно произведенных алкилбензол-сульфокислот после оптимизации, тонн
		без оптимизации	с оптимизацией по расходу		
1	23.01.2019 - 08.02.2019	16	20	25	316,9
2	17.10.2019 - 03.11.2019	18	21	16,7	237,6
3	17.11.2019 - 09.12.2019	22	26	18,2	316,9

При оптимизации по расходу возможно увеличить продолжительность межпромывочных циклов до 25% (табл. 4.2.2.1).

При этом на данный момент на стадии алкилирования расход производимого алкилбензолов составляет в среднем 7000 кг/час. Таким образом, практически все производимые алкилбензолы поступает на стадию сульфирования.

Однако, при введении в работу параллельно двух реакторов при снижении мощности каждого отдельного реактора, возможно добиться увеличения выхода олефинов, что в свою очередь позволит получать больше АБ, и как следствие, увеличить расход входного потока в реактор сульфирования. Расчеты показали, что повышение расхода сырья с  $75 \text{ м}^3/\text{час}$  до  $100 \text{ м}^3/\text{час}$  на один реактор или переход на двухреакторную схему позволяют увеличить производительность установки по целевому продукту – олефинам, и тем самым повысить выпуск алкилбензолов [98].

### **Выводы по 4 главе**

1. В ходе проведенных исследований установлены закономерности, отражающие влияние основных технологических параметров (температура, давление, концентрация серного ангидрида в исходной газовой смеси) на количество и качество получаемых алкилбензолсульфокислот. Данные закономерности получены с использованием разработанной математической модели процесса сульфирования с учетом массопереноса веществ. В результате анализа полученных зависимостей выработаны рекомендации по оптимизации процесса получения алкилбензолсульфокислот в промышленных масштабах. Для получения алкилбензолсульфокислот с долей основного вещества  $98,4\% \text{ мас.}$  рекомендуется поддерживать следующие значения технологического режима работы реактора сульфирования: расход воздуха  $10000 \text{ м}^3/\text{ч}$ , температура  $30^\circ\text{C}$ , давление  $170 \text{ кПа}$ . При данных условиях степень превращения исходного сырья близка к 1.

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

3. Выявлена зависимость продолжительности межпромывочного цикла от конструктивных параметров реактора. Увеличение диаметра труб в

пленочном реакторе сульфирования алкилбензолов положительно влияет на продолжительность межпромывочного цикла, за счет снижения образования высоковязкого компонента, а также выход и качество целевого продукта. При количестве трубок  $n=40$ , диаметр трубок  $d=43$  мм, длина трубок  $L=6$  м отмечается снижение образования высоковязкого компонента без ухудшения качества получаемых алкилбензолсульфокислот вследствие увеличения коэффициента массоотдачи.



## ВЫВОДЫ

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

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

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

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

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

**АБСК** – алкилбензолсульфокислоты

**Ангидрид АБСК** – ангидрид сульфоновой кислоты

**ВВК** – высоковязкий компонент

**АБ** – алкилбензолы

**АБнепр** – непредельные АБ

**АБС** – алкилбензосульфوناتы

**ПАВ** – поверхностно-активные вещества

**ПСК** – пиросульфокислота

**СМС** – синтетические моющие средства

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Всемирная организация здравоохранения. [Электронный ресурс]: официальный сайт. – Режим доступа: [https://www.who.int/ru/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/technical-guidance/naming-the-coronavirus-disease-\(covid-2019\)-and-the-virus-that-causes-it](https://www.who.int/ru/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/technical-guidance/naming-the-coronavirus-disease-(covid-2019)-and-the-virus-that-causes-it), свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус (дата обращения: 21.05.2021).
2. Surfactants Market by Type, Application, Region - Global Forecast to 2025. [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biosurfactants-market-493.html>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус (дата обращения: 21.05.2021).
3. Николаев П.В. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств: учеб. пособие / П. В. Николаев, Н. А. Козлов, С. Н. Петрова; Иван. Гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2007. – 116 с.
4. E.R. van Kouwen, W. Winkenwerder, Z. Brentzel, B. Joyce, T. Pagano, S. Jovic, G. Bargeman, J. van der Schaaf, The mixing sensitivity of toluene and ethylbenzene sulfonation using fuming sulfuric acid studied in a rotor-stator spinning disc reactor, Chem. Eng. Process. - Process Intensif. 160 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108303>.
5. Y. Muramoto, H. Asakura, H. Suzuki, Reinvestigation of the Sulfonation Products of Ethylbenzene by Means of HPLC, Nippon Kagaku Kaishi. 1991 (1991) 312–315. <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1991.312>.
6. Y. Muramoto, H. Asakura, Sulfonation of Ethylbenzene, 4-Nitro- and 4-Aminoethylbenzene, and Analyses of the Products by NMR Spectra, Nippon KAGAKU KAISHI. 1975 (1975) 1953–1957. <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1975.1953>.
7. H. Cerfontain, A. Telder, L. Vollbracht, Aromatic sulfonation XI: Sulfonation of benzene and toluene with sulfur trioxide; sulfone formation and sulfonic acid isomer distribution., Recl. Des Trav. Chim. Des Pays-Bas. 83 (1964). <https://doi.org/10.1002/recl.19640831102>.

8. A. Koeberg-Telder, H. Cerfontain, Aromatic sulfonation 28: Degree of ortho-substitution in the sulfonation of toluene with sulfur trioxide, methanepyrosulfonic acid and fuming sulfuric acid. A mechanistic picture, *Recl. Des Trav. Chim. Des Pays-Bas.* 90 (1971). <https://doi.org/10.1002/recl.19710900209>.

9. J.O. Morley, D.W. Roberts, Molecular Modeling Studies on Aromatic Sulfonation. 1. Intermediates Formed in the Sulfonation of Toluene, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 7358–7363. <https://doi.org/10.1021/jo970908g>.

10. Y.Q. Chen, M. Han, F.J. Jiao, Y.C. Zhao, G.W. Chen, Study on the sulfonation of toluene with SO<sub>3</sub> in microreactor, *Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi/Chemical React. Eng. Technol.* 29 (2013) 253–259.

11. B.H. Bakker, H. Cerfontain, Aliphatic sulfonation, 16: Sulfonation of alkenes by chlorosulfuric acid, acetyl sulfate, and trifluoroacetyl sulfate, *European J. Org. Chem.* (1999) 91–96. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-0690\(199901\)1999:1<91::aid-ejoc91>3.0.co;2-j](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0690(199901)1999:1<91::aid-ejoc91>3.0.co;2-j).

12. N. V. Zyk, E.K. Beloglazkina, V.S. Tyurin, N.S. Zefirov, Convenient method of alkenes sulfonation via substitution, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 344 (1995) 492–493.

13. F.M. Cordero, M. Cacciarini, F. Machetti, F. De Sarlo, Amino-sulfonation of alkenes in a three-component reaction, *European J. Org. Chem.* (2002) 1407–1411. [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200204\)2002:8<1407::AID-EJOC1407>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200204)2002:8<1407::AID-EJOC1407>3.0.CO;2-I).

14. X. Yang, J. Yang, K. Yan, H. Qin, W. Dong, J. Wen, H. Wang, A Naphthalimide-Based ND-O-EAc Photocatalyst for Sulfonation of Alkenes to Access  $\beta$ -Ketosulfones Under Visible Light, *European J. Org. Chem.* 2020 (2020) 3456–3461. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202000423>.

15. J. Wen, X. Yang, Z. Sun, J. Yang, P. Han, Q. Liu, H. Dong, M. Gu, L. Huang, H. Wang, Biomimetic photocatalytic sulfonation of alkenes to access  $\beta$ -ketosulfones with single-atom iron site, *Green Chem.* 22 (2020) 230–237. <https://doi.org/10.1039/c9gc03580j>.

16. S. Tomiyama, M. Takao, A. Mori, H. Sekiguchi, New household detergent based on AOS, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 46 (1969) 208–212. <https://doi.org/10.1007/BF02632507>.

17. A. Beheshti, H.M. Shiri, H. Farahani, A. Mohajeri, Quantitative structure–reactivity study on sulfonation of amines, alcohols and phenols, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S2659–S2667. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.009>.
18. T.A. Zaid, K. Benmaza, C.E. Chitour, Sulfonation of linear alkyl benzene (LAB) in a corrugated wall falling film reactor, *Chem. Eng. J.* 76 (2000) 99–102. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(99\)00107-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(99)00107-2).
19. D.W. Roberts, Optimisation of the linear alkyl benzene sulfonation process for surfactant manufacture, *Org. Process Res. Dev.* 7 (2003) 172–184. <https://doi.org/10.1021/op020088w>.
20. Z. Weng, P.-Y. Zhang, G.-W. Chu, H.-K. Zou, W. Wang, J. Yun, J.-F. Chen, Sulfonation of linear alkylbenzene in rotating packed bed with dilute liquid sulfur trioxide, *J. Chem. Eng. Japan.* 48 (2015) 127–132. <https://doi.org/10.1252/jcej.13we348>.
21. N.A. Gómez Mendoza, I. Dobrosz-Gómez, M.Á. Gómez García, Modeling and simulation of an industrial falling film reactor using the method of lines with adaptive mesh. Study case: Industrial sulfonation of tridecylbenzene, *Comput. Chem. Eng.* 68 (2014) 241. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.05.023>.
22. J.A. Torres Ortega, Sulfonation/Sulfation Processing Technology for Anionic Surfactant Manufacture, in: *Adv. Chem. Eng.*, 2012: pp. 27–295. <https://doi.org/10.5772/32077>.
23. M.B. Attar, Production of Linear Alkybenzene Sulfonic Acid ( LAS ) at High Pressure in Supercritical Carbon Dioxide Medium, 2010.
24. B. Dabir, M.R. Riazi, H.R. Davoudirad, Modelling of falling film reactors, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 2553–2558. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00113-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00113-3).
25. G.R. Johnson, B.L. Crynes, Modeling of a Thin-Film Sulfur Trioxide Sulfonation Reactor, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 13 (1974) 6–14. <https://doi.org/10.1021/i260049a002>.
26. Akanksha, K.K. Pant, V.K. Srivastava, Modeling of sulphonation of tridecylbenzene in a falling film reactor, *Math. Comput. Model.* 46 (2007) 1332–1344. <https://doi.org/10.1016/j.mcm.2007.01.007>.

27. I. Yamane, Recent findings and experiences with alpha olefin sulfonates, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55 (1978) 81–86. <https://doi.org/10.1007/BF02673394>.
28. D.M. Marquis, S.H. Sharman, R. House, W.A. Sweeney, Alpha olefin sulfonates from a commercial SO<sub>3</sub>-Air reactor, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 43 (1966) 607–614. <https://doi.org/10.1007/BF02640797>.
29. W. Li, Z. Wang, B. Li, Study on synthesis technology of long chain alkylbenzene sulfonate, *Pet. Process. Petrochemicals.* 51 (2020) 24–27.
30. Herman De Groot W. Sulphonation technology in the detergent industry. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991. 283 p.
31. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1981 г. – 608 с.
32. <https://www.360researchreports.com/thankyou/request-sample/18719221>
33. Nigar Kantarcia, Fahir Borakb, Kutlu O. Ulgena, Bubble column reactors *Process Biochemistry* 40 (2005) 2263–2283
34. Baochang Sun, Liangliang Zhang, Zhan Weng, Lili Zhanga, Guangwen Chua, Haikui Zoua, Jianfeng Chen. Sulfonation of alkylbenzene using liquid sulfonating agent in rotating packed bed: Experimental and numerical study. / *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification.* – 2017 – Vol. 119. – pp. 93–100.
35. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0255270116305165>
36. Roberts D. Optimisation of the Linear Alkyl Benzene Sulfonation Process for Surfactant Manufacture / *Organic Process Research & Development.* – 2003 – № 7. – pp.172–184.
37. Jesus Alfonso Torres Ortega. Sulfonation/Sulfation Processing Technology for Anionic Surfactant Manufacture – *Advances in Chemical Engineering*, Dr Zeeshan Nawaz (Ed.) 269 – 294, 2012
38. J.E. Kircher, E.L. Miller, P.E. Geiser, Sulfonation of Detergent Alkylates, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1925–1930. <https://doi.org/10.1021/ie50537a044>.
39. Stepan's sulfonation process results in purer surfactants, *Chem. Eng. News.* 40 (1962)
40. Patent US2008/0306295A1

41. UK patent GB2043067 B. “Ballestra film sulfonation in a multitubular reactor”, 1983
42. U.S.Patent No.3,931,273 “Method for sulphonatizing and sulphatizing organic compounds with sulphur trioxide and apparatus therefor”
43. Patent DE2138038 “LION T-O”
44. G. Dado, R. Bernhardt, Sulfonation and Sulfation, in: Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., John Wiley & Sons, Inc., 2017: pp. 1–30.
45. Патент US4183897A
46. Патент US-A-3169142
47. Патент US 2865958
48. Патент CN101961625A
49. S.A.A. Alkhadher, M.P. Zakaria, F.M. Yusoff, N. Kannan, S. Suratman, M. Keshavarzifard, S.M. Magam, N. Masood, V. Vaezzadeh, M.S.A. Sani, Baseline distribution and sources of linear alkyl benzenes (LABs) in surface sediments from Brunei Bay, Brunei, Mar. Pollut. Bull. 101 (2015) 397–403. doi:10.1016/j.marpolbul.2015.10.011.
50. J. Ancheyta, G.F. Froment, International symposium on advances in hydroprocessing of oil fractions (ISAHOF 2015), Catal. Today. 271 (2016) 1–3. doi:10.1016/j.cattod.2016.04.018.
51. A. Alvarez, L.C. Castañeda, J. Ancheyta, On the application of petroleum feedstock modeling techniques for developing molecule-based models of hydrocarbon conversion processes, in: Catal. Today, 2014. doi:10.1016/j.cattod.2013.04.009.
52. D.W. Roberts, Sulfonation Technology for Anionic Surfactant Manufacture, Org. Process Res. Dev. 2 (1998) 194–202. doi:10.1021/op9700439.
53. R.L. Burns, E.P. Duliba, Hydrotropic and surfactant properties of novel diisopropyl naphthalene sulfonates, J. Surfactants Deterg. 3 (2000) 361–368. doi:10.1007/s11743-000-0140-1.
54. D.A. Patterson, I.S. Metcalfe, F. Xiong, A.G. Livingston, Wet air oxidation of linear alkylbenzene sulfonate 1. Effect of temperature and pressure, in: Ind. Eng. Chem. Res., 2001: pp. 5507–5516. doi:10.1021/ie010293k.

55. Akanksha, K.K. Pant, V.K. Srivastava, Modeling of sulphonation of tridecylbenzene in a falling film reactor, *Math. Comput. Model.* 46 (2007) 1332–1344. doi:10.1016/j.mcm.2007.01.007.
56. N.A. Gómez Mendoza, I. Dobrosz-Gómez, M.Á. Gómez García, Modeling and simulation of an industrial falling film reactor using the method of lines with adaptive mesh. Study case: Industrial sulfonation of tridecylbenzene, *Comput. Chem. Eng.* 68 (2014) 233–241. doi:10.1016/j.compchemeng.2014.05.023.
57. J. Gutiérrez-González, C. Mans-Teixidó, J. Costa-López, Improved Mathematical Model for a Falling Film Sulfonation Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1701–1707. doi:10.1021/ie00081a023.
58. A. Shukla, S. Arnipally, M. Dagaonkar, Y.M. Joshi, Two-step yielding in surfactant suspension pastes, *Rheol. Acta.* 54 (2015) 353–364. doi:10.1007/s00397-015-0845-z.
59. Dolganova, E. Ivanchina, I. Dolganov, E. Ivashkina, A. Solopova, Modeling the multistage process of the linear alkylbenzene sulfonic acid manufacturing, *Chem. Eng. Res. Des.* 147 (2019) 510–519. doi:10.1016/j.cherd.2019.05.044.
60. E. Ivanchina, E. Ivashkina, I. Dolganova, E. Frantsina, I. Dolganov, Influence of alkylaromatic hydrocarbons on the efficiency of linear alkylbenzene sulfonic acid synthesis, *Chem. Eng. J.* 329 (2017) 250–261. doi:10.1016/j.cej.2017.06.032.
61. I. Dolganova, I. Dolganov, E. Ivanchina, E. Ivashkina, Alkylaromatics in Detergents Manufacture: Modeling and Optimizing Linear Alkylbenzene Sulfonation, *J. Surfactants Deterg.* 21 (2018) 175–184. doi:10.1002/jsde.12009.
62. Johnson, G. R., and Crynes, B. L., Modelling of a thin-film sulfur trioxide sulfonation reactor, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 13, pp. 6-14, 1974.
63. Davis, J. E., Van Ouwkerk, M. and Venkatesh, S., An analysis of the falling film gas-liquid reactor, *Chem. Eng. Sci.*, 34, pp. 539-550, 1979.
64. Gutiérrez, G. J., Mans, T. C. and Costa, L. J., Improved mathematical model for a falling sulfonation reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, pp. 1701-1707, 1988.
65. Dabir, B., Riazi, M. R. and Davoudirad, H. R., Modelling of falling film reactors, *Chem. Eng. Sci.*, 51, pp. 2553-2558, 1996.



66. Talens, F. I., The modelling of falling film chemical reactor, Chem. Eng. Sci., 54, pp. 1871-1881, 1999.

67. J.A. Torres Ortega, G. Morales Medina, O.Y. Suarez Palacios, F.J. Sanchez Castellanos, Mathematical model of a falling film reactor for methyl ester sulfonation, Chem. Prod. Proc. Mod. 4 (2009) 1–18.

68. V. Russo, A. Milicia, M. D. Serio, R. Tesser, Falling film reactor modelling for sulfonation reactions, Chemical Engineering Journal (2018)

69. Пчелинцева И.В., Иванчина Э.Д., Чернякова Е.С. Анализ эффективности снижения давления на установке риформинга методом математического моделирования // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2018 - № 4. - С. 24-28.

70. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Назарова Г.Ю., Стебенева В.И., Шафран Т.А., Киселева С.В., Храпов Д.В., Короткова Н.В., Есипенко Р.В. Разработка кинетической модели процесса каталитического крекинга // Катализ в промышленности. - 2017 - № 6. - С. 477-486.

71. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Нурмаканова А.Е., Бойченко С.С., Храпов Д.В., Короткова Н.В., Есипенко Р.В. Использование математической модели процесса алкилирования изобутана олефинами для мониторинга работы промышленной установки и тренинга технологического персонала в ооо "Газпромнефть - Омский НПЗ" // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2016 - № 2. - С. 33-43.

72. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Козлов И.А., Андреев А.Б., Платонов В.В., Глик П.А. Мониторинг работы установки получения олефинов в условиях пониженного мольного соотношения водород/сырьё с использованием математической модели // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2016 - № 4. - С. 17-22.

73. Robert A. Meyers Handbook of Petroleum Refining Processes. 3rd ed. 2003. 900 p. (Russ. Ed.: Глаголева О. Ф., Лыков О. П. Основные процессы нефтепереработки. СПб, «Профессия», 2011. 944 с.)

74. 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 C<sub>9</sub>–C<sub>14</sub> Olefins. *Petroleum Chemistry*, 2014, Vol. 54, no. 6, p. 445.

75. Roberts D.W. Optimisation of the Linear Alkyl Benzene Sulfonation Process for Surfactant Manufacture. Unilever Research and Development. 2003, no. 7 (2), p. 172.

76. Attar M. B. Production of Linear Alkybenzene Sulfonic Acid (LAS) at High Pressure in Supercritical Carbon Dioxide Medium: the University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 2010, 115 p.

77. Русаков Ю.Ю., Кривдин Л.Б. Современные квантово-химические методы расчета контакта спин-спинового взаимодействия: теоретические основы и структурные приложения в химии // *Успехи химии*. – 2013. – №82. – Р 99 – 130

78. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 145 с.

79. Блатов В.А., А.П. Шевченко, Е.В. Пересыпкина. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии. Самара. - изд. «Универ-групп», 2005 – 32 с.

80. Ивашкина, Е.Н. Создание и применение моделирующих систем многостадийных нефтехимических процессов в промышленных реакторах: Автореф. дис. докт. техн. наук:— Томск. – 2012. — 45 с.

81. Францина, Е.В. Прогнозирование работы промышленного реактора дегидрирования высших алканов с использованием нестационарной кинетической модели: Автореф. дис. канд. техн. наук:— Томск. – 2011. — 22 с.

82. Юрьев, Е.М. Повышение эффективности процесса гидрирования высших алкадиенов C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub> методом математического моделирования: Автореф. дис. канд. техн. наук:— Томск. – 2008. — 22 с.

83. Романовский, Р.В. Совершенствование процессов получения моноолефинов C<sub>9</sub>–C<sub>14</sub> в реакторах с неподвижным слоем катализатора: Автореф. дис. канд. техн. наук:— Томск. – 2008. — 21 с.

84. Фетисова, В.А. Повышение эффективности процесса алкилирования бензола высшими олефинами с использованием метода математического моделирования: Автореф. дис. канд. техн. наук:— Томск. – 2012. — 21 с.

85.

[http://window.edu.ru/resource/186/78186/files/serba\\_p\\_v\\_blinov\\_yu\\_f\\_miroshnichenko\\_s\\_p\\_kvantovo\\_himicheski.pdf](http://window.edu.ru/resource/186/78186/files/serba_p_v_blinov_yu_f_miroshnichenko_s_p_kvantovo_himicheski.pdf)

86. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 145 с.

87. Lanteri A. Sulfonation and Sulfation Technology // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1978. – no. 55. – pp. 128-133.

88. Соколов В.Н. Газожидкостные реакторы: учебник / В.Н. Соколов, И.В. Доманский. - Л., «Машиностроение» (Ленингр. отд-ние). - 1976. – 216 с.

89. Закгейм, А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. / А.Ю. Закгейм – М.: Химия, – 1982. – 288 с.

90. Кравцов А.В. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие: учебное пособи / А.В. Кравцов, Н.В. Ушева, Е.А. Кузьменко, А.Ф. Федоров; Томский политехнический университет. – 4-е изд. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 136 с.

91. Мойзес О.Е., Коваль П.И., Баженов Д.А., Кузьменко Е.А. Информатика: учебное пособие. В 2-х ч. – Томск, 1999. – 150 с.

92. Турчак Л.И. Основы численных методов. – М.: Наука, 1987. – 320 с.

93. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.

94. Колдоба Е.В. Метод построения констант фазового равновесия многокомпонентных растворов / Е. В. Колдоба. – Текст; электронный // Матем. моделирование. – 2018. - том 30, № 4. – С. 84–96.

95. Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей. ВНИПИНефть, Термодинамический Центр В/О «Нефтехим», М., «Химия», 1974. 248 с.

96. Рейтц К. Автостопом по Python. / К. Рейтц, Т. Шлюссер. — СПб.: Питер, 2017. — 336 с.

97. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. — 816 с.

## Приложение А

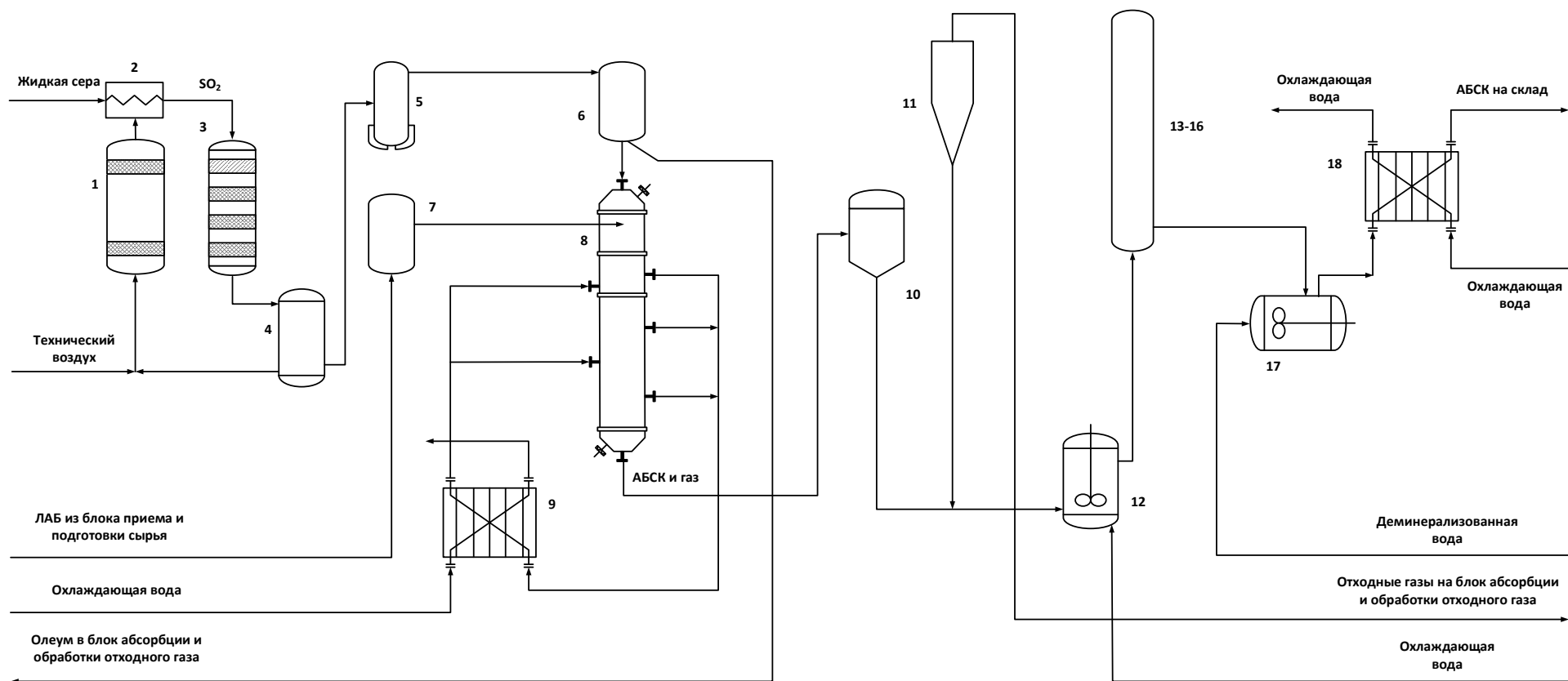


Рисунок А1 – Технологическая схема блока сульфирования алкилбензолов серным ангидридом

1 – колонна-осушитель воздуха; 2 – печь, 3 – конвертер SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>; 4 – теплообменник; 5 – каплеуловитель; 6 – сепаратор; 7 – емкость постоянного уровня АБСК; 8 – многотрубный пленочный реактор сульфирования; 9, 18 – холодильники; 10 – циклон для сепарации газовой и жидкой фазы; 11 – циклон доочистки отходящего реакционного газа от капельного АБСК; 12 – емкость выдерживания АБСК; 13-16 – колонны стабилизации; 17 – миксер АБСК

## Приложение Б

Таблица Б1

Проверка адекватности математической модели процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом за период 11.10.2018-24.10.2018

Дата	Доля несulfированного остатка, % мас.		Среднеквадратическое отклонение	Доля АБСК, % мас.		Среднеквадратическое отклонение	Доля серной кислоты, % мас.		Среднеквадратическое отклонение
	Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.	
11.10.2018	1,70	1,87	0,03	97,1	97,1	0,00	0,50	0,91	0,17
11.10.2018	1,70	1,85	0,02	97,1	97,2	0,00	0,50	0,89	0,15
12.10.2018	1,30	1,77	0,22	97,4	97,5	0,00	0,60	0,65	0,00
13.10.2018	2,00	1,69	0,10	96,6	97,8	1,37	0,60	0,35	0,06
14.10.2018	1,80	1,71	0,01	96,6	97,8	1,32	0,60	0,35	0,06
15.10.2018	1,90	1,72	0,03	96,6	97,7	1,30	0,70	0,35	0,12
16.10.2018	1,80	1,72	0,01	96,7	97,7	1,00	0,60	0,38	0,05
17.10.2018	1,90	1,73	0,03	96,4	97,7	1,64	0,70	0,38	0,10
18.10.2018	1,80	1,73	0,00	96,7	97,7	0,98	0,60	0,38	0,05
19.10.2018	1,80	1,73	0,00	97,1	97,7	0,35	0,60	0,37	0,05
20.10.2018	1,80	1,70	0,01	97,0	97,7	0,53	0,50	0,34	0,03
21.10.2018	1,80	1,70	0,01	96,9	97,8	0,72	0,60	0,32	0,08
22.10.2018	1,60	1,70	0,01	97,3	97,7	0,19	0,50	0,33	0,03
23.10.2018	1,60	1,67	0,00	96,8	97,8	1,06	0,70	0,25	0,20
24.10.2018	1,70	1,74	0,00	96,9	97,7	0,71	0,50	0,27	0,05
Среднее значение погрешности за период			0,03			0,75			0,08

Проверка адекватности математической модели процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом за период 25.10.2018-07.11.2018

Дата	Доля несulfированного остатка, % мас.		Среднеквадратическое отклонение	Доля АБСК, % мас.		Среднеквадратическое отклонение	Доля серной кислоты, % мас.		Среднеквадратическое отклонение
	Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.	
25.10.2018	1,50	1,95	0,20	97,4	97,0	0,18	0,70	0,98	0,08
26.10.2018	1,60	1,71	0,01	96,9	97,6	0,49	0,80	0,54	0,07
27.10.2018	1,60	1,68	0,01	97,1	97,8	0,48	0,50	0,34	0,03
28.10.2018	1,80	1,68	0,01	97,0	97,8	0,56	0,50	0,38	0,01
29.10.2018	1,90	1,68	0,05	96,8	97,8	0,92	0,50	0,37	0,02
30.10.2018	1,50	1,83	0,11	97,2	97,2	0,00	0,60	0,81	0,04
31.10.2018	1,80	1,79	0,00	97,1	97,3	0,05	0,60	0,74	0,02
01.11.2018	1,70	1,69	0,00	97,2	97,7	0,23	0,50	0,44	0,00
02.11.2018	1,80	1,69	0,01	97,0	97,7	0,46	0,60	0,43	0,03
03.11.2018	1,70	1,69	0,00	97,2	97,7	0,24	0,60	0,42	0,03
04.11.2018	1,80	1,68	0,01	97,1	97,7	0,37	0,60	0,39	0,04
05.11.2018	2,00	1,68	0,10	96,7	97,7	1,04	0,60	0,38	0,05
06.11.2018	1,90	1,69	0,04	96,8	97,7	0,81	0,60	0,39	0,04
07.11.2018	1,70	1,66	0,00	97,2	97,8	0,30	0,50	0,35	0,02
Среднее значение погрешности			0,04			0,44			0,04

Проверка адекватности математической модели процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом за период 23.01.2019-07.02-2019

Дата	Доля несulfированного остатка, % мас.		Среднеквадратическое отклонение	Доля АБСК, % мас.		Среднеквадратическое отклонение	Доля серной кислоты, % мас.		Среднеквадратическое отклонение
	Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.	
23.01.2019	1,90	1,79	0,01	96,6	97,2	0,37	0,50	0,90	0,16
24.01.2019	1,90	1,87	0,00	96,7	97,1	0,18	0,60	0,91	0,10
25.01.2019	1,60	1,66	0,00	97,0	97,5	0,28	0,60	0,68	0,01
26.01.2019	1,90	1,97	0,00	96,8	97,2	0,14	0,60	0,73	0,02
27.01.2019	1,80	2,04	0,06	96,9	97,1	0,04	0,50	0,73	0,05
28.01.2019	1,80	1,98	0,03	97,0	97,1	0,02	0,50	0,74	0,06
29.01.2019	1,90	1,97	0,00	96,8	97,2	0,12	0,60	0,73	0,02
30.01.2019	2,10	2,04	0,00	96,6	97,0	0,14	0,60	0,83	0,05
31.01.2019	1,90	1,97	0,00	96,7	97,0	0,12	0,60	0,84	0,06
01.02.2019	1,90	1,99	0,01	96,7	97,0	0,12	0,60	0,81	0,04
02.02.2019	1,90	2,05	0,02	96,9	96,9	0,00	0,60	0,86	0,07
03.02.2019	1,90	1,82	0,01	97,0	97,2	0,03	0,60	0,83	0,05
04.02.2019	1,90	1,93	0,00	96,6	97,0	0,18	0,70	0,87	0,03
05.02.2019	2,00	2,34	0,12	96,7	96,5	0,03	0,50	0,96	0,21
06.02.2019	1,60	2,14	0,29	97,0	96,8	0,05	0,80	0,91	0,01
07.02.2019	2,00	2,03	0,00	96,9	96,9	0,00	0,60	0,89	0,08
Среднее значение погрешности			0,04			0,11			0,06



Проверка адекватности математической модели процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом за период 17.10.2019-03.11.2019

Дата	Доля несulfированного остатка, % мас.		Среднеквадратическое отклонение	Доля АБСК, % мас.		Среднеквадратическое отклонение	Доля серной кислоты, % мас.		Среднеквадратическое отклонение
	Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.	
17.10.2019	1,80	1,78	0,00	96,9	97,4	0,20	0,70	0,75	0,00
18.10.2019	1,50	1,79	0,08	97,0	97,4	0,12	0,60	0,75	0,02
19.10.2019	1,70	1,85	0,02	96,8	97,3	0,24	0,80	0,74	0,00
20.10.2019	1,80	1,82	0,00	96,8	97,3	0,25	0,70	0,76	0,00
21.10.2019	1,70	1,80	0,01	96,9	97,3	0,18	0,60	0,75	0,02
22.10.2019	1,70	1,97	0,07	96,9	97,1	0,05	0,60	0,76	0,03
23.10.2019	2,00	1,78	0,05	96,5	97,3	0,69	0,60	0,75	0,02
24.10.2019	2,10	1,73	0,14	96,5	97,3	0,67	0,80	0,81	0,00
25.10.2019	1,90	1,75	0,02	96,9	97,3	0,12	0,70	0,86	0,03
26.10.2019	1,70	1,80	0,01	97,0	97,3	0,06	0,70	0,80	0,01
27.10.2019	1,60	1,96	0,13	96,9	97,1	0,03	0,80	0,82	0,00
28.10.2019	1,70	1,86	0,03	96,9	97,2	0,08	0,80	0,80	0,00
29.10.2019	1,80	2,01	0,04	96,9	97,0	0,01	0,80	0,83	0,00
30.10.2019	2,00	2,00	0,00	96,5	97,0	0,26	0,70	0,84	0,02
31.10.2019	2,00	2,08	0,01	96,4	96,9	0,28	0,70	0,82	0,01
01.11.2019	2,00	2,23	0,05	96,6	96,7	0,01	0,60	0,91	0,10
02.11.2019	1,90	2,10	0,04	96,8	96,9	0,01	0,70	0,85	0,02
03.11.2019	1,70	2,10	0,16	96,7	96,9	0,03	0,70	0,87	0,03
Среднее значение погрешности			0,05			0,18			0,02