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

На правах рукописи

ДОЛГАНОВА ИРЭНА ОЛЕГОВНА

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА АЛКИЛБЕНЗОСУЛЬФОКИСЛОТ В УСЛОВИЯХ ДЕЗАКТИВАЦИИ РЕАКЦИОННЫХ СРЕД В ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРАХ

Специальность

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор Ивашкина Е.Н.

оглавление

введенин	Ξ	6
1. СОВРЕ ВЕЩЕСТВ	ЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ1	7
1.1. Poj	ть и значение технологии ПАВ и CMC 1	7
1.2. Co	временное состояние рынка синтетических моющих средств	1
1.3. Стр	ооение и классификация ПАВ	.5
1.3.1.	Анионактивные ПАВ	8
1.3.2.	Катионактивные ПАВ	0
1.3.3.	Амфолитные ПАВ	1
1.3.4.	Неионогенные ПАВ	2
1.4. Tex	кнологические оформление и математические модели процессов алкилирования	
углеводој	родов	3
1.4.1.	Классификация и назначение процессов алкилирования	3
1.4.2.	Технологии алкилирования ароматических углеводородов	5
1.4.3.	Математические модели процессов алкилирования углеводородов 4	7
1.5. Тех углеводој	кнологические оформление и математические модели процессов сульфирования родов	4
1.5.1.	Виды используемого сырья и области применения продуктов сульфирования 5	4
1.5.2.	Продукты процессов сульфирования 5	6
1.5.3.	Типы и конструкционные особенности реакторов сульфирования 5	8
1.5.4. сульфи	Принципиальные технологические схемы и технологические параметры процессопрования ароматических соединений	в 4
1.5.5. прикла	Мировой опыт моделирования и оптимизации процессов сульфирования. Решение дных задач с применением математических моделей реакторов сульфирования 6	; 7
2. XAPAI	КТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 7	3
2.1. Оп	исание технологической схемы производства АБСК 7	3
2.1.1.	Принципиальная технологическая схема блока алкилирования бензола олефинами 80	[
2.1.2.	Принципиальная технологическая схема блока сульфирования АБ 8	4
2.2. Coo	ставы сырья и продуктов основных процессов технологии синтеза АБСК 9	0
2.2.1. парафи	Экспериментальные исследования образцов десорбата, сырья дегидрирования и ино-олефиновой смеси методом хромато-масс-спектрометрии	1
2.2.2.	Экспериментальные исследования образцов АБ 9	4
2.2.3.	Экспериментальные исследования образцов АБСК 9	8
2.3. Хи	мизм основных процессов технологии синтеза АБСК 10	6
2.3.1.	Химизм процесса дегидрирования парафинов10	6
2.3.2.	Химизм процесса гидрирования диолефинов10	8

2.3.3.	Химизм процесса алкилирования бензола олефинами 109
2.3.4.	Химизм реакций, протекающих в кубе колонны регенерации НF 111
2.3.5.	Химизм процесса сульфирования алкилбензолов
2.3.6. олефин	Происхождение дезактивирующих компонентов стадий алкилирования бензола нами и сульфирования алкилбензолов 115
Выводы по	главе 2
3. METO MATEMAT	ДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОСТРОЕНИЯ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ОСНОВНЫХ СТАДИЙ ПРОИЗВОДСТВА АБСК 118
3.1. Oc	обенности разработки математических моделей реакционных процессов
перерабо	тки углеводородного сырья в многостадийных технологиях 119
3.1.1.	Описание структуры математической модели 119
3.1.2. химиче	Иерархическая структура математического описания процессов и аппаратов еской технологии
3.1.3. химиче	Элементарные акты химического превращения вещества в процессах и аппаратах еских производств
3.1.4.	Математическое описание гидродинамической структуры потоков 123
3.1.5.	Моделирование кинетики химических реакций 127
3.1.6. произв	Учет факторов нестационарности промышленных процессов, вовлеченных в юдство алкилбензосульфокислот
3.2. Pas	вработка математической модели реактора алкилирования бензола олефинами 129
3.2.1.	Математическое описание реактора алкилирования бензола олефинами 129
3.2.2. олефин	Оценка адекватности математического описания реактора алкилирования бензола нами
3.3. Раз алкилиро	зработка математической модели куба колонны регенерации НF-катализатора рвания
3.3.1.	Причины нарушений режимов работы колонны регенерации HF 139
3.3.2.	Математическое описание работы куба колонны регенерации HF 144
3.3.3.	Оценка адекватности математического описания регенератора HF 146
3.4. Paz 148	зработка математической модели процесса сульфирования линейных алкилбензолов 8
3.4.1.	Методика расчета вязкости реакционной смеси 148
3.4.2.	Методика расчета толщины пленки и времени контакта 150
3.4.3.	Математическое описание работы реактора сульфирования АБ 152
3.4.4. алкилб	Оценка адекватности математического описания работы реактора сульфирования бензолов
3.5. Фу производ	икциональные возможности компьютерной моделирующей системы комплекса ства АБСК
3.5.1.	Модуль расчета блоков дегидрирования парафинов и гидрирования диолефинов 162

	3.5.2. АБ	Модуль расчета блоков алкилирования бензола, регенерации HF и сульфировани 164
Выв	олы по	главе 3
4. ОЛН	ПОВЫ ЕФИНА 169	ШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ БЛОКА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА МИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМ
4.	1. 3ai	сономерности функционирования блока алкилирования бензола олефинами
	4.1.1. режим	Зависимость показателей процесса алкилирования бензола олефинами от основн ных параметров
	4.1.1.1	Влияние температуры процесса
	4.1.1.2	Влияние соотношения бензол/олефины в сырье
	4.1.1.3	Влияние расхода катализатора
	4.1.1.4	Влияние содержания диолефинов в сырье
	4.1.2. в пери	Закономерности работы сопряженных аппаратов химико-технологической систе од нарушения режимов стабильной работы колонны регенерации HF
4. ал	2. Вл ікилиро	ияние содержания ароматических соединений в составе сырья на стадию вания
4.	3. 3ai	сономерности изменения оптимальных параметров процесса алкилирования
	4.3.1. процес	Исследование взаимосвязи активности фтористоводородного катализатора са алкилирования от состава парафинов на входе в реактор дегидрирования
	4.3.2. высши	Установление влияния соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования х парафинов на оптимальные параметры процесса алкилирования
	4.3.3. работь	Зависимость оптимальной активности процесса алкилирования от длительности катализатора дегидрирования
4. H	4. Пр F с исп	огнозирование неконтролируемого роста температуры в кубе колонны регенераци ользованием математической модели
4.	5. On	ределение оптимальных режимов совместной работы системы «реактор-
pe	егенера	гор» установки алкилирования бензола олефинами с использованием
M		ческой модели
5. АЛН СИС	ПОВЫ КИЛБЕ СТЕМЬ	ШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ БЛОКА СУЛЬФИРОВАНИЯ НЗОЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ [
5. pe	1. Зан ежимны	зисимость показателей эффективности процесса сульфирования алкилбензолов от іх параметров и состава перерабатываемого сырья
	5.1.1.	Зависимость вязкости АБСК от режимов работы реактора сульфирования
	5.1.2. режим	Зависимость доли алкилбензосульфокислоты в продуктовом потоке реактора от ов работы реактора сульфирования
	5.1.3.	Влияние содержания воды в реакционной смеси
	514	Влияние мольного соотношения волорол/сырье в реакторе легилрирования

5.1.5.	Закономерности изменения цветности алкилбензосульфокислоты				
5.1.6.	Закономерности изменения давления рецикла алкилбензосульфокислоты	226			
5.2. Оп	гимизация параметров процесса сульфирования алкилбензолов	230			
5.2.1.	Анализ показателей процесса сульфирования в течение межпромывочных цикло 230	ЭВ			
5.2.2.	Оптимизация мольного соотношения SO ₃ /алкилбензолы с использованием				
матема	тической модели	232			
5.2.3.	Оптимизация расхода сырья с использованием математической модели	237			
5.2.4.	Оптимизация конструкционных характеристик реактора сульфирования				
алкилбо	ензолов	240			
Выводы по	главе 5	244			
ЗАКЛЮЧЕ	НИЕ	246			
ОСНОВНЫ	Е ВЫВОДЫ	248			
СОКРАЩЕ	НИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	251			
СПИСОК И	СПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	255			
Приложение производств	е А. Экспериментальные данные, полученные на промышленной установке за АБСК	276			
Приложение высшими ол	е Б. Принципиальная технологическая схема установки алкилирования бензола пефинами	278			
Приложени	е В. Принципиальная технологическая схема блока сульфирования алкилбензоло	в 279			
Приложение	е Г. Проверка адекватности математических моделей	280			
Приложение	е Д. Копии полученных патентов и авторских свидетельств	289			

введение

Современное состояние отечественной нефтеперерабатывающей и нефтехимической отрасли характеризуется наличием тренда на развитие собственных технологий, снижение доли импорта в технологиях и катализаторах, повышение энерго- и ресурсоэффективности производства. В этой связи особую актуальность приобретает оптимизация функционирования действующих промышленных установок.

Особое место среди промышленных процессов химической технологии занимают каталитические и некаталитические процессы, протекающие в жидкой фазе [1–5]. Реакторы жидкофазных процессов обладают рядом преимуществ: простота разделения продуктов; возможность использования внутренних и наружных теплообменников; возможность применения механических средств для успешной гомогенизации смесей.

В связи с тем, что для жидкофазных процессов химического синтеза наиболее важным фактором является однородность состава и свойств реакционной смеси во всем объеме аппарата, для ускорения реакций необходимо интенсифицировать процессы перемешивания и диспергирования реакционной массы с целью увеличения поверхности раздела каталитической и углеводородной фаз [6]. Нарушение гомогенности реакционной среды влечет за собой снижение интенсивности химических и тепловых процессов [7,8].

Основным свойством каталитических и некаталитических жидких реакционных сред является активность (или концентрация), которая уменьшается при наличии вредных примесей. Эти примеси могут как присутствовать в исходном сырье, так и образовываться в ходе протекания побочных реакций, обуславливая дезактивацию катализатора и реакционной среды. Они изменяют физико-химические свойства реакционных сред, нарушая равномерность распределения компонентов и затрудняя взаимную диффузию, что особенно ярко выражено при образовании компонентов с вязкостью более высокой, чем у остальных компонентов сырьевой и продуктовой смеси [9,10]. В случае катализа могут образовываться вещества, связывающие катализатор в каталитически неактивный комплекс и уменьшающие количество катализатора, доступного для активирования реакции. Примером таких веществ могут служить кислоторастворимые масла в кислотном катализе [11,12].

Характерным образцом технологии, сочетающей каталитические и некаталитические жидкофазные реакционные процессы, является производство алкилбензосульфокислот (АБСК) как полуфабрикатов синтетических моющих средств с хорошими моющими характеристиками и высокой биологической разлагаемостью [13]. Процесс производства АБСК является многостадийным, включает протекающие в жидкой фазе каталитический процесс HF-

6

алкилирования бензола олефинами C₉-C₁₄ и некаталитический процесс сульфирования алкилбензолов (АБ) в пленочном реакторе.

Современная концепция совершенствования жидкофазных процессов производства АБСК базируется на применении реакторов, обеспечивающих максимальную однородность реакционных сред. Таковыми являются реакторы с мешалками или аппараты колонного типа с распределительными тарелками для процессов алкилирования и аппараты пленочного типа для процессов сульфирования.

Однако задачу комплексного повышения эффективности производства АБСК невозможно решить исключительно совершенствованием конструкции реакторных устройств, так как реализованные в мировой практике технологии имеют свою специфику. Применяются агрессивные и токсичные агенты, такие как HF, SO₃, затрудняющие проведение промышленного эксперимента. При этом происходит изменение активности реакционных сред вследствие протекания процессов образования дезактивирующих веществ, нарушающих равномерность распределения компонентов реакционной смеси.

До настоящего времени не установлены закономерности дезактивации реакционных сред в жидкофазных процессах алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ. По этой причине не предложено надежных способов повышения эффективности жидкофазных процессов получения АБСК в промышленных реакторах. Поэтому разработка научных основ и технологических принципов эффективной технологии синтеза АБСК в условиях дезактивации реакционных сред в реакторах жидкофазных процессов является актуальной проблемой.

Степень разработанности темы:

Направление интенсификации промышленных процессов в жидкофазных средах активно развивается в течение нескольких десятилетий. Традиционными способами повышения эффективности жидкофазных процессов является применение различного типа мешалок, турбулизаторов потоков, относительно новыми – применение ультразвука, вибраций, пульсаций, импульсов подачи сред. Среди исследователей, внесших значительный вклад в развитие эти перспективных технологий, можно выделить А.М. Гинстлинга [14], Р.Ф. Ганиева [14,15], Г.А. Кардешева [16], С.М. Карпачеву [17], В.А. Носова [18], Б.Г. Новицкого [19], Р.Ш. Абиева [20] и др.

Совершенствованию конструкции реакторов алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ посвящены исследования Е. Кнэггса, А. Лантери, В. Мея, заключающиеся в реконструкции распределительных устройств. Помимо этого, учеными Е. Гилбертом и С. Аланом предпринимались попытки ингибирования образования ВВК в реакторе сульфирования путем введения неорганических сульфатов и органических оксигенированных соединений, однако данные подходы оказались неприменимы для крупнотоннажных процессов.

В России пик развития научного направления повышения синтеза АБСК пришелся на послевоенный период. Многие ученые изучали промышленное производства и механизм действия водорастворимых сульфонатов. Среди российских ученых П.А. Ребиндер [21], И.Ф Благовидов [22], И.С. Иоффе [23], Н.Ф. Неволин [24], П.В. Науменко [24] и др. Одно из сделанных ими заключений: минимально допустимая молярная масса сульфонатов составляет не менее 400 г/моль.

Важнейшие открытия в 1990-2005 г. были сделаны учеными А.С. Беренблюмом [11,12] и Д. Робертсом [25,26], которые описали подтвердили факт образования и негативного влияния дезактивирующих соединений (кислоторастворимых маслел при алкилировании и сульфонов при сульфировании).

Инструментом, позволяющим выбирать наилучшие технологические решения и максимально использующие материальные и энергетические ресурсы, является метод математического моделирования, основы которого были описаны в классических работах академика РАН Г.К. Борескова и член-корреспондента РАН М.Г. Слинько в 1960-1970 годах в Институте катализа СО РАН [27,28].

Дальнейшему развитию по созданию теории каталитических реакций, процессов и реакторов посвящены работы М.Г.Слинько [29–38], Г.К.Борескова [39,40]. Заметный вклад в развитие математического моделирования химических процессов и реакторов внесли ученики М.Г.Слинько: В.С.Бесков [41,42], Ю.Ш.Матрос [43,44], Г.С.Яблонский [45,46], известные российские ученые: Д.А.Франк-Каменецкий [47], В.В.Кафаров [48], И.И.Иоффе и Л.М.Письмен [49], зарубежные исследователи: Р.Арис [50], О.Левеншпиль [51,52], Ч. Сеттерфилд [53], Г.Ф. Фромент [54]. Описываемые реакционные системы имеют сложное многоуровневое строение, начиная с квантового до масштаба каталитического реактора. Несмотря на многообразие веществ и условий их получения, химико-технологические процессы и их математические модели отличаются общностью протекания процессов с физической и химической точек зрения.

В 70-е г. за рубежом начинается разработка первых математических моделей сначала процессов сульфирования алкилбензолов учеными Г. Джонсоном, Э. Дэвисом, Г. Гонсалесом, Д. Торресом-Ортега [9,55–58], а затем и процессов алкилирования учеными А. Чианезе, Ц. Эрканом, А. Корма, Х.Э. Харлампиди, С. Аль-Захрани [59–63].

Дальнейший этап развития научного направления посвящен совершенствованию математических моделей [64–71], которые несмотря на учет явлений тепло-массопереноса, диффузионных осложнений, гидродинамических особенностей процессов, продолжают иметь низкую применимость в связи с тем что разрабатываются чаще всего для всего для

индивидуальных компонентов, не учитывают дезактивации реакционных сред, не учитывают связь с сопряженными аппаратами технологической схемы.

Моделированию процесса дезактивации катализаторов и реакционных сред посвящено немало работ. В процессах риформинга [72,73], изомеризации [74], дегидрирования дезактивация катализатора сопровождается его саморегенерацией под воздействием компонентов смеси (водород, вода и т.д.) [75,76]. Показано, что уровень стационарной (оптимальной) активности устанавливается, когда скорости дезактивации и саморегенерации сравниваются.

В ТПУ более 40 лет развивается направление по математическому моделированию многокомпонентных каталитических процессов, основанное профессорами Кравцовым А.В. и Иванчиной Э.Д. Научной школой по математическому моделированию ТПУ получен ряд результатов по оптимизации режимов работы технологически связанных аппаратов.

Повышению эффективности синтеза алкилбензолов на основе парафинов фракции C₉-C₁₄ посвящен ряд диссертационных исследований: в работах [77–81] описывается разработка математических моделей для совершенствования технологических режимов стадий дегидрирования парафинов и гидрирования диолефинов. В исследованиях [82,83] описан подход к разработке нестационарной математической модели процесса алкилирования бензола олефинами C₉-C₁₄.

В диссертации Ивашкиной Е.Н. предложен подход к математическому моделированию комплексной технологии углубленной переработки нефтяного сырья в полуфабрикаты синтетических моющих средств. В рамках данной работы была разработана и внедрена методика оценки оптимального расхода воды в реактор дегидрирования высших парафинов, основанная на расчете термодинамического равновесия реакции коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения; создана методика количественного расчета оптимального режима осернения никельсодержащего катализатора гидрирования побочных продуктов производства линейных алкилбензолов; предложены варианты совершенствоания промышленной установки дегидрирования парафинов, основанные на переходе на двухреакторную схему работы и реконструкции теплообменного оборудования.

Как развитие работ в данном направлении следует считать исследования, проведенные в отношении жидкофазных процессов HF-алкилирования алкилирования бензола высшими олефинами и сульфирования линейного алкилбензола в технологии синтеза АБСК. Основной задачей при этом является теоретическое обоснование существования оптимальных условий для эксплуатации реакторов жидкофазных процессов HF-алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ серным ангидридом, а также выработка рекомендаций по поддержанию

9

оптимальных режимов работы сопряженного оборудования для обеспечения стабильной работы химико-технологической системы производства АБСК.

В соответствии с вышеизложенным была поставлена *цель* работы, которая заключается в разработке научной концепции совершенствования жидкофазных процессов получения алкилбензосульфокислот в промышленных реакторах в условиях дезактивации реакционных сред.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование состава сырья и продуктов процессов получения моноолефинов, алкилбензолов, алкилбензосульфокислот, регенерации НF-катализатора алкилирования.

2. Установление природы дезактивирующих компонентов и закономерностей дезактивации реакционных сред в жидкофазных процессах алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов.

3. Установление термодинамических и кинетических закономерностей процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов.

4. Разработка нестационарных математических моделей реакторов жидкофазных процессов алкилирования и сульфирования, их верификация и апробация.

5. Установление закономерностей влияния режимов работы оборудования сопряженных стадий синтеза алкилбензосульфокислот на выработку целевого продукта.

6. Разработка комплекса технических решений, направленных на повышение производительности установки синтеза алкилбензосульфокислоты и стабильности работы оборудования.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Впервые установлены закономерности дезактивации реакционных сред жидкофазных процессов HF-алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов SO₃, заключающиеся в снижении скоростей химических реакций при связывании молекулами тяжелых ароматических соединений с непредельной боковой цепью HF-катализатора алкилирования в каталитически-неактивный комплекс и при образовании высоковязких компонентов в реакторе сульфирования.

На основании установленных закономерностей при обоснованных допущениях созданы математические модели реакторов жидкофазных процессов получения алкилбензосульфокислот, обладающие прогнозирующей способностью в отношении длительности стабильной работы промышленных аппаратов.

При этом:

1. Установлено, что значение оптимальной активности НF-катализатора жидкофазного процесса алкилирования бензола олефинами, при которой наблюдается равновесие обратимой реакции образования тяжелых ароматических соединений с непредельной боковой цепью из алкилбензолов, зависит от содержания диолефинов в сырье. При содержании 0,46 (0,57) %мас. диолефинов в сырье реактора алкилирования оптимальная активность HF составляет 0,52 (0,5) отн.ед.

2. Установлено, что тяжелые ароматические соединения с непредельной боковой цепью, образующиеся в реакторе алкилирования бензола олефинами, подвергаются гидрофторированию в кубе колонны регенерации НF-катализатора, образуя слой фторидов с высокой вязкостью (72,60 мм²/с), препятствующий испарению HF.

3. Впервые установлены закономерности изменения активности реакционной среды процесса сульфирования алкилбензолов SO₃ при образовании высоковязких компонентов – тетралинов (вязкость 726,1 сСт) и сульфонов (вязкость 520 сСт). Повышение содержания этих компонентов в реакционной смеси до 0,024 % мас. увеличивает значение вязкости алкилбензосульфокислоты до 175 сСт.

4. Впервые установлено, что скорость образования высоковязких компонентов в реакторе сульфирования алкилбензолов серным ангидридом зависит от содержания легких ароматических соединений в сырье. Для сырья, содержащего 4 (6) %мас. легких ароматических соединений, минимальная скорость образования высоковязких компонентов достигается при мольном соотношении SO₃/AБ, равном 0,998 (1,023) моль/моль и при содержание воды в реакционной смеси, равном 0,023 (0,027) %мас.

5. Установлены закономерности изменения коэффициента массоотдачи, толщины пленки и доли алкилбензосульфокислоты в продуктовом потоке при изменении конструкционных характеристик пленочного реактора сульфирования алкилбензолов. При увеличении диаметра реакционных трубок с 25 до 43 мм. и уменьшении их количества со 120 до 40 коэффициент массоотдачи возрастает с 1,73·10⁻² до 2,08·10⁻² м/с, толщина пленки жидкости возрастает с 0,57 до 0,69 мм.

Теоретическая значимость работы заключается в следующем:

Расширены научные представления о физико-химических закономерностях протекания жидкофазных процессов HF-алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов SO₃ в условиях дезактивации реакционных сред в промышленных реакторах.

Разработано математическое описание процессов тепло-и массопереноса в реакторах алкилирования и сульфирования с учетом изменения физико-химических свойств реакционных сред при образовании дезактивирующих компонентов. Количественно описана зависимость активности реакционных сред жидкофазных процессов алкилирования и сульфирования от состава сырья и режимов работы реакторов.

С использованием математических моделей, обладающих высокой прогнозирующей способностью, предложен усовершенствованный способ производства алкилбензосульфокислот, основанный на обеспечении условий минимизации скоростей образования дезактивирующих компонентов в жидкофазных процессах HF-алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов SO₃.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

Разработан комплекс компьютерных моделирующих систем для мониторинга, оптимизации и прогнозирования работы реакторов жидкофазных процессов в технологии синтеза АБСК (свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2011617783, 2014612370, 2014661066, 2017662955, 2016663654, 2016663489, 2021664679, 2022683649, 2023664126), с помощью которого установлены диапазоны изменения режимных параметров, при которых достигается максимальная выработка и качество целевого продукта.

Разработаны импортозамещающие научно-технические решения для повышения эффективности процесса получения АБСК в условиях дезактивации жидких реакционных сред процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов серным ангидридом, основанные на применении компьютерных моделирующих систем, позволяющих рассчитывать оптимальную активность HF- катализатора алкилирования и оптимальное соотношение SO3/AБ в реакторе сульфирования (Акт апробации компьютерной моделирующей системы процессов алкилирования бензола высшими олефинами и сульфирования алкилбензолов серным ангидридом в цехе 50 по производству ЛАБ-ЛАБС ООО «Киришинефтеоргсинтез», 2023 г.).

Разработан и внедрен способ предотвращения нештатных ситуаций при работе колонны регенерации HF-катализатора алкилирования, основанный на расчете температуры в кубе колонны и прогнозировании даты профилактического дренирования (Акт о внедрении компьютерной моделирующей системы производства синтетических моющих средств, включающая стадии дегидрирования, гидрирования и алкилирования на ООО «Киришинефтеоргсинтез», 2010 г.). Это дает возможность получения экономического эффекта около 36 млн. руб. в год.

Предложен график изменения расхода HF на регенерацию для регулирования активности HF-катализатора в зависимости от режимов работы аппаратов на предыдущих стадиях синтеза AECK (мольного соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования, расхода сырья в реактор дегидрирования, концентрации кокса на катализаторе дегидрирования, массового соотношения углеводородов в сырье дегидрирования). Поддержание оптимальной активности HF-катализатора алкилирования и оптимального расхода HF в регенератор способствует повышению выработки AБ в среднем на 2 – 2,5 т/сут.

Разработан и запатентован высокоэффективный способ сульфирования АБ с различным содержанием побочных легких ароматических соединений серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе, заключающийся в регулировании соотношения SO3/AБ путем изменения расхода АБ по мере изменения концентрации высоковязкого компонента (Долганова И.О., Долганов И.М., Ивашкина Е.Н., Зыкова А.А. Способ сульфирования линейных алкилбензолов // Патент на изобретение RU 2799198 C1, 04.07.2023). Эффект от применения данного способа заключается в увеличении длительности межпромывочного цикла работы реактора сульфирования АБ на 21,4 %.

Разработаны технические решения по модернизации конструкции многотрубного пленочного реактора сульфирования АБ, предполагающий увеличение диаметра реакционных трубок с 25 до 43 мм и уменьшения их количества со 120 до 40. При этом эффект от повышения коэффициента массоотдачи выражается в увеличении межпромывочного цикла работы реактора сульфирования до 45% и увеличении выработки АБСК за этот период до 792,0 тонн.

Результаты работы используются в научно-образовательных целях в ООО «РТСИМ», г. Томск, а также в учебном процессе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и ФГБОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники».

Методология и методы диссертационного исследования:

При выполнении диссертационной работы сочетались экспериментальные и численные методы исследования жидкофазных процессов HF-алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов SO₃. Для определения состава сырья и продуктов основных стадий промышленного производства АБСК использовались методы ИК-спектроскопии и ГХМС. Учет химизма и механизма реакций осуществлялся путем применения методов агрегирования и формализации схемы превращений.

Основным применяемым методом являлся метод математического моделирования, базирующийся на стратегии системного анализа. При проведении численных исследований использованы следующие методы:

• квантово-химические методы расчета термодинамических и кинетических параметров химических реакций, протекающих в реакторах жидкофазных процессов синтеза алкилбензосульфокислот;

13

• численные методы решения нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений материального и теплового балансов в математической модели процесса сульфирования;

• методы математической статистики для обработки результатов экспериментальных исследований.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химические закономерности образования веществ, приводящих к дезактивации НF-катализатора процесса алкилирования бензола олефинами и реакционной среды в процессе сульфирования алкилбензолов SO₃.

2. Методологические основы построения математических моделей, учитывающих нестационарный характер протекания жидкофазных процессов HF-алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов SO₃ в промышленных реакторах.

3. Методики определения оптимальной активности HF-катализатора алкилирования бензола олефинами и прогнозирования длительности стабильной работы оборудования в технологии синтеза АБСК.

4. Эффективный с точки зрения выработки алкилбензола и повышения стабильности работы системы «реактор алкилирования-регенератор» способ жидкофазного алкилирования бензола олефинами, основанный на поддержании оптимальной активности HF-катализатора алкилирования.

5. Эффективный с точки зрения длительности межпромывочного цикла способ сульфирования алкилбензола SO₃ в пленочном реакторе, основанный на поддержании условий, обеспечивающих минимально возможную скорость образования BBK.

Достоверность результатов исследования:

Установленные в работе закономерности и выводы не противоречат основным законам химии и физики. Лабораторные анализы сырья и продуктов основных аппаратов в технологии синтеза АБСК выполнены с применением современных аналитических методов. Достоверность результатов, полученных при численном моделировании реакторов жидкофазных процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов SO3, подтверждена их высокой сходимостью с промышленными данными, полученными на действующем производстве АБСК за широкий временной период.

Личный вклад:

Состоит в выборе направления научного исследования; постановке задач оптимизации и прогнозирования процессов жидкофазных нестационарных процессов в технологии синтеза

алкилбензосульфокислоты; выборе методов и разработке алгоритмов решения поставленных задач; обработке массива экспериментальных данных по работе комплекса производства алкилбензосульфокислоты; установлении закономерностей взаимного влияния технологических параметров основных аппаратов технологической схемы; термодинамическом анализе вероятности протекания реакций при условиях ведения процесса; разработке схемы превращений целевых и побочных компонентов в реакторах алкилирования и сульфирования; разработке методики учета дезактивации катализаторов и реакционных сред для жидкофазных реакторных процессов; решении обратной кинетической задачи; верификации разработанных нестационарных математических моделей; проведении численного эксперимента; разработке комплекса технических решений по увеличению ресурсоэффективности и стабильности работы установки синтеза алкилбензосульфокислоты; обобщении полученных результатов; формулировании положений и выводов по диссертационной работе.

Апробация работы:

Основные положения и результаты диссертации докладывались и обсуждались на научно-технических конференциях всероссийского и международного уровня: «Химия и химическая технология в XXI веке», 2010-2023 гг., г. Томск; «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: V школасеминар молодых ученых», 2011 г., г. Иваново; «Технические науки: современные проблемы и перспективы развития: I Международная научно -практическая конференция «Технические науки: современные проблемы и перспективы развития», 2012 г., г. Йошкар-Ола; «Проблемы геологии и освоения недр: Международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, 2012-2018 гг., г. Томск; XIV Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и техники-2021», 2021 г., г. Уфа; II национальная научная конференции «Наука XXI века: технологии, управление, безопасность», 2022 г., г. Курган; 73 Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ - 2019», 2019 г., г. Москва; Международная научно-практическая конференция «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», 2021-2023 г., г. Томск; Международная конференция по химическим реакторам «СНЕМREACTOR», 2012–2022 гг.; Научно-технологический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы», 2021 г., г. Новосибирск; Х Международной конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», 2023 г., г. Екатеринбург.

Опубликована монография «Совершенствование технологий алкилирования углеводородов с использованием компьютерных моделирующих систем», 2021 г.

Получены 9 свидетельств об официальной регистрации программы для ЭВМ, 1 патент на изобретение. Получены акты о внедрении технологической системы моделирования основных

15

стадий процесса синтеза АБСК в образовательном процессе Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томского университета систем управления и радиоэлектроники.

Публикации:

По результатам диссертационного исследования опубликовано более 120 работ, из них 1 монография, 17 статей в журналах, рекомендованных ВАК для публикации научных результатов диссертации на соискание ученой степени доктора наук, 27 статей в журналах, индексируемых в базах данных Scopus / Web of Science (из них 9 в журналах с Q1, Q2).

Структура и объём диссертации:

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, приложений. Работа изложена на 304 страницах машинного текста, содержит 139 рисунков, 63 таблицы, библиография включает 261 наименований.

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ

1.1. Роль и значение технологии ПАВ и СМС

Использование синтетических компонентов в стиральных порошках является результатом исторически сложившейся инновации. Первые моющие средства на основе синтетических веществ были разработаны в Германии в период Первой мировой войны из-за нехватки пищевых жиров. После войны промышленность синтетических моющих средств активно развивалась в США, Японии и ряде европейских стран. Этот процесс развития был сильно определяем ограничивающими факторами, такими как доступность сырья. В различных странах использовались различные исходные компоненты для производства синтетических моющих средств. Например, в США широко использовалась натриевая соль олеилтаурида, в то время как в Германии предпочтение отдавалось алифатическим сульфатам (сульфатам жирных спиртов). В Соединенном Королевстве применялся вторичный олефинсульфат, который производился в Англии из нефтехимического сырья.

До Первой мировой войны люди для при стирке одежды использовало мыло, полученное путем омыления жиры и масла в соли жирных кислот. В 1931 году Дрефт впервые представил миру порошок как синтетическое моющее средство в США. В 1946 году компания Р&G стала известна за счет появления нового моющего средства Tide на основе фосфатов. В 1988 году эта же компания впервые произвела в истории моющих средств, жидкое моющее средство с отбеливателем, сохраняющим цвет. Десятилетиями порошковые и жидкие стиральные порошки, содержащие линейные алкилбензолсульфонаты, сульфат лаурилового эфира натрия, додецилсульфат натрия, сульфаты эфиров и этоксилаты спиртов в качестве поверхностноактивных веществ, наряду с модификаторами, ферментами, полимерами в качестве дополнительных активных ингредиентов были использованы для удовлетворения бытовых нужд прачечных. Эти составы были разработаны для работы с различными типами грязи и пятен в зависимости от условий воды в разных странах и городах [84].

В последнее время были предприняты значительные усилия для разработки поверхностно-активных веществ, которые будут использоваться в индустрии моющих средств. В коммерческом применение некоторые из поверхностно-активных веществ, такие как α-сульфометил сложные эфиры и алкилполиглюкозиды известны как новые материалы. Наиболее часто используемыми ПАВ, которые используются промышленностью в порошковых моющих средствах, считаются линейные алкилбензолсульфонаты [85].

Согласно отчету, полученному компанией «Хенкель» в 1989 г., составы моющих средств различаются в США, Японии и Западной Европе. 1967 году исследователь Августин провел важное исследование, касающееся водного полиоксиалкилена и его взаимодействия с различными добавками. В ходе своих экспериментов он изучил концентраты эфирных моющих средств и неорганические модифицирующие добавки, что дало возможность глубже понять процессы, происходящие в водных растворах. Одним из ключевых аспектов работы Августина стало определение влияния водорастворимых алкилсульфатов на осаждение эфиров полиоксиалкиленгликоля [86].

В 1981 г. Обрайен и Бенджамин сообщили о жидких моющих композициях. которые обеспечивают превосходное удаление белков и углеводов загрязнения в процессе мытья посуды вручную. Предложенные составы, содержали несколько ключевых компонентов, каждый из которых выполнял свою уникальную функцию: 15-50 % мас. ПАВ для снижения поверхностного натяжения воды; 2,5-10 % мас.; аминов и их производных для повышения моющих свойств и стабилизации формулы; 2-25 %мас. восстанавливающих агентов, которые помогают разбивать молекулы загрязняющих веществ, облегчая их удаление; 2-20 %масс. денатурирующего белка для разрушения белковых молекул; 20-88,5 %мас. воды для обеспечения необходимой консистенции. Значение pH составляло 9,5.

Авторами [87] исследовался лаурилалкилсульфат калия (KLaS), натрий лаурилалкилсульфат (NaLaS) и др. Гоффинет представил запатентованные жидкие моющие композиции в 1983 году. Его изобретение связано с водными моющими композициями, которые подходят для использования в качестве бытовых чистящих средств общего назначения. В этом отчете он описал изобретение следующим образом: синтетическое поверхностно-активное вещество (анионное, неионогенное, амфотерное или цвиттерионное) или смесь из них 1% - 20% по весу; моно- или сесквитерпен или смесь; полярный растворитель (0,2% -10% по весу), обладающий растворимостью в воде от 0,5 до 10% при 25 °C. [88].

В 2002 году Хинтон провел исследование, которое значительно повлияло на понимание состава и эффективности моющих средств. Он пришел к выводу, что качественное моющее средство должно содержать по меньшей мере один ингредиент ИЗ группы алкилбензосульфонатов, лаурилсульфат натрия, карбонат натрия, отдушки, смачивающее средство с низким пенообразованием, а также пигменты и ферменты [89]. Показано, что в этой методике описан подходящий способ производства средства для стирки белья или для мытья посуды бытового назначения. Воздействие на окружающую среду составов моющих средств неизбежны. Замора и Альварес исследовали эти воздействия на окружающую среду [90]. Выбирались лаборатории для изучения воздействия моющих средств на окружающую среду, а также других загрязняющих веществ чье химическое поведение аналогично моющим

средствам. Это исследование показало, что основная часть используемых моющих средств в США изготовлена на основе АБ.

Сандху и др. в 2018 г. сообщили о процессе изменения внутренней структуры агломератов ПАВ с помощью электромагнитного нагревания для получения конечного продукта с более низкой насыпной плотностью. Они нагревали агломераты в аппликаторе для микроволнового волновода мощностью 1.8 кВт в диапазоне 2450 МГц. Они заметили, что плотность агломератов значительно снижалась во время воздействия электромагнитных полей большой мощности. Также исследователи пришли к выводу, что, применяя микроволновое нагревание можно значительно увеличить пористость материалов, не влияя на их химические свойства [91].

Несмотря на разнообразие моющих композиций, особенности молекулярной структуры ПАВ определяет два основных свойства: адсорбцию из объема раствора на поверхности раздела фаз и образование крупных агрегатов (мицелл) в растворе. Благодаря этим свойствам ПАВ находят применение практически во всех отраслях промышленности, сельского хозяйства, транспорта и используются при решении экологических проблем [85].

На текущий момент выделяют три группы отраслей промышленности, связанных с использованием ПАВ:

- создание текстильно-вспомогательных веществ и эмульгаторов для полимерных смол, каучуков и латексов. Эта отрасль требует постоянного обновления и расширения ассортимента;
- 2) топливно-энергетическая, машиностроительная и химико-лесная отрасль;
- быстроразвивающиеся и наукоемкие отрасли (биотехнология, электроника, средства биозащиты и др.) [92]

Развитие отрасли ПАВ начато в 1954 г. Началось оно пуском установки получения алкилсульфатов методом сульфатирования спиртов кашалотового жира. В 1960 г. Объем производства ПАВ составлял несколько тысяч тонн, увеличившись в 30 раз к 1970 г., еще в 2 раза за последующие 15 лет, и темпы производства в настоящее время стабильно увеличиваются ежегодно. Применение ПАВ в различных областях является сейчас одним из главных, а нередко и единственным способом интенсификации технологических процессов и повышения производительности труда, улучшения качества продукции и экономии ресурсов.

В средствах для стирки включаются как синтетические моющие средства (СМС), так и обычное мыло, а также другие добавки, которые помогают усилить их действие: отбеливатели, кондиционеры, соли для стирки, средства для сохранения цвета, средства для замачивания и удаления пятен. Основное предназначение СМС заключается в удалении различных видов загрязнений с предметов, поверхностей, изделий из ткани и нетканых материалов.

Моющие средства (детергенты), известные как СМС, имеют сложные составы и могут иметь форму жидкости, пасты или порошка. Они включают в себя поверхностно-активные вещества (ПАВ), а также другие органические и неорганические компоненты, которые улучшают их эффективность.

СМС обладают множеством преимуществ:

1. Производство СМС базируется на доступных и дешевых сырьевых компонентах, таких как продукты переработки нефти и газа. Расчеты показывают, что затраты на производство СМС составляют не более 65-70% от затрат на производство 47%-ного хозяйственного мыла. Широкая программа производства синтетических моющих средств позволяет освободить значительные ресурсы пищевых жиров.

2. СМС не реагируют с солями жесткой воды или, в случае реакции, образуют легко удаляемые соединения на ткани. Многие из них эффективно работают как в мягкой, так и в жесткой воде, а некоторые могут использоваться в морской.

3. В зависимости от состава, СМС способны отмывать ткани в щелочной, нейтральной и кислой средах.

4. СМС проявляют свои моющие свойства не только в горячей воде, но также в воде с относительно низкой температурой. Это особенно важно при стирке изделий из химических волокон и других материалов [93].

Вместе с тем, у синтетических моющих средств также есть ряд недостатков: не всегда обеспечивается достаточное моющее действие; они обладают более низкой устойчивостью к пене; их биологическая разлагаемость может быть затруднена; при стирке они могут вызывать сухость кожи рук.

Первоначально в качестве детергентов использовались мыла, получаемые из природных источников и проявляющие моющие свойства исключительно в щелочной среде, что требует контроля уровня pH. В жесткой воде, содержащей высокие концентрации кальция и магния, такие СМС реагируют с этими минералами, образуя липкие и нерастворимые соли, которые приводят к загрязнению одежды. Это является дополнительным вызовом для производителей, обуславливая необходимость поиска альтернативные источников сырья для СМС.

Современная промышленность сталкивается с задачей не только расширения ассортимента и повышения качества своей продукции, но и поиска путей для увеличения экономической эффективности и экологичности производства. Ключевую роль в этом процессе играет поиск новых и модификация существующих ПАВ и СМС, особенно в форме жидких и пастообразных составов. Это также включает разработку эффективных процессов синтеза, а также поиск путей для радикального усовершенствования и реконструкции существующих производств [24].

1.2. Современное состояние рынка синтетических моющих средств

СМС играют важную роль в удовлетворении потребностей людей и широко используются в различных отраслях промышленности. В настоящее время, в связи с развитием производства и повышением уровня жизни, спрос на товары бытовой химии и производство синтетических моющих средств растут быстрыми темпами. С каждым годом товарный ассортимент розничной торговли СМС увеличивается. Новые виды товаров как отечественного, так и зарубежного производства регулярно появляются на рынке. Более эффективные безопасные для здоровья потребителей продукты вытесняют менее эффективные. Эти изменения касаются не только внешнего вида продуктов, но также их названий, состава и технологии производства [94].

Пандемия 2020-2021 годов оказала значительное влияние на спрос на мыло и моющие средства. В условиях усиления рыночной конкуренции и растущего внимания к экологической устойчивости, производители мыла активно расширяют свои линейки экологически чистых продуктов. Эти изменения будут оставаться значимыми как в среднесрочной, так и в долгосрочной перспективе [95].

Пандемия привела к увеличенному вниманию к вопросам личной гигиены и уборке, как в домашних условиях, так и в общественных местах. Это способствовало росту спроса на мыло и СМС, приводя к значительному увеличению объема рынка, который, согласно оценкам IndexBox, достиг приблизительно 132 миллиардов долларов США в 2020 году. В новых рыночных условиях производители столкнулись с усиленной конкуренцией, в то время как многие предприятия переключились на производство чистящих средств, чтобы адаптироваться к ограничениям, связанным с пандемией [96].

В современном мире основным трендом является производство экологически чистых и безопасных СМС. На фоне этой тенденции, а также увеличения населения, быстрого роста урбанизации и увеличения внимания к гигиене в развивающихся странах, ожидается, что рынок моющих средств достигнет приблизительно 150 миллиардов долларов США к 2030 году [95].

Мировое потребление мыла

Китай остается страной с наибольшим объемом потребления мыла и моющих средств, достигая 20 миллионов тонн, что составляет 22% от общего объема рынка. Потребление в Китае в два раза превышает показатель второго по величине потребителя - США, который составляет 10 миллионов тонн. На третьем месте находится Индия с объемом в 7,6 миллионов тонн, что составляет 8.2% от общего объема рынка. В Китае потребление мыла и моющих средств увеличивалось в среднем на 2.3% в год в период с 2012 по 2019 годы. В других странах среднегодовые темпы прироста были следующими: США – 1,7% и Индия – 2,0%. По

стоимости, крупнейшими мировыми рынками мыла и моющих средств являются США (\$23.5 млрд), Китай (\$20,4 млрд) и Индия (\$10,3 млрд), в совокупности занимающие 42% мирового объема рынка. За ними следуют ряд стран, включая Бразилию, Японию, Индонезию, Мексику, Нигерию, Иран, Турцию, Россию, Испанию и Вьетнам, которые вместе составляют еще 25%. Странами с самым высоким уровнем потребления мыла и моющих средств на душу населения в 2019 году являлись Турция (37 кг на человека), Испания (34 кг на человека) и США (30 кг на человека) [95].

Мировой импорт мыла

В 2019 году мировой объем импорта мыла и моющих средств составил около 24 миллионов тонн, что на 2,6% больше, чем в 2018 году. С 2012 по 2019 годы общий объем импорта увеличивался в среднем на 4.0% в год, хотя наблюдались заметные колебания в отдельные годы. В стоимостном выражении импорт мыла и моющих средств достиг 38.3 миллиарда долларов США в 2019 году по оценкам IndexBox. В том же году основными мыла и моющих средств были Германия, Китай, Франция, импортерами США, Великобритания, Нидерланды, Канада, Бельгия, Польша, Италия, Россия и Испания. Эти страны вместе составляли 44% общего объема импорта. По стоимости, Германия, США и Китай были странами с самым высоким уровнем поставок, при этом совокупно они занимали 18% мирового объема импорта. За рассматриваемый период Китай продемонстрировал самые высокие темпы прироста поставок среди основных стран-импортеров, в то время как поставки других стран-лидеров росли более умеренно. В 2019 году средняя импортная цена мыла и СМС составила 1587 долларов США за тонну, примерно соответствующая уровню предыдущего года. В ходе рассматриваемого периода импортная цена незначительно снизилась. Самый заметный рост цен был зафиксирован в 2018 году, когда они увеличились на 3,5% год к году. В период с 2012 по 2019 годы средние импортные цены достигли максимума в 2014 году, составив 1717 долларов США за тонну, но с тех пор оставались на более низком уровне. Между основными странами-импортерами существовали значительные различия в средних ценах. В 2019 году наивысшая цена зафиксирована в США (2150 долларов США за тонну), в то время как Ирак имел относительно низкие цены (929 долларов США за тонну). С 2012 по 2019 год наиболее заметный рост цен наблюдался в Китае, в то время как другие страны-лидеры имели более умеренные темпы роста [95].

Рынок СМС в Российской Федерации в основном снабжается иностранными производителями или отечественными предприятиями с иностранным капиталом, которые составляют около 64% продаж. В настоящее время потребители ориентируются преимущественно на цену, выбирая только необходимые товары, в то время как ранее бренд

играл ключевую роль при выборе. Этот сдвиг способствовал появлению на рынке новых участников, а также позволил российским производителям увеличить свою долю.

Емкость рынка на 2020 г., составляет, согласно методу «сверху-вниз» 1300 млрд. руб. Российские бренды в области чистящих и моющих средств продолжают развиваться не только в базовом экономическом сегменте, но и в более сложных категориях, предлагая дополнительные преимущества, такие как экстрабезопасность, улучшенная эффективность, применение современных технологий, а также нестандартный дизайн и упаковка. Это помогает им привлекать внимание потребителей и укреплять свои позиции на рынке (рис. 1).



Доля игроков на рынке

Рисунок 1 – Доля игроков на российском рынке моющих средств

На российском рынке совокупная доля этих марок составляет более 60% в физическом выражении и 70% — в стоимостном [97].

Рынок бытовой химии в России показывает стабильный рост. Производство отечественной бытовой химии в период 2017-2020 годов показало рост на 14,7%. Лидерами в структуре производства по регионам в рамках рассматриваемого периода 2021 года традиционно выступают Приволжский федеральный округ – 41,2% и Центральный федеральный округ – 32,2% от всего объема выпуска бытовой химии.

Согласно исследованию, проведенному маркетинговым агентством ROIF Expert в 2021 году, увеличение объемов экспорта на 1,8% в 2021 году является значительным достижением, особенно на фоне глобальных экономических вызовов, таких как пандемия COVID-19 и изменения в международной торговле. Это свидетельствует о стабильном спросе на российскую бытовую химию на международных рынках.

¹ При таком методе финансовые аналитики вначале делают прогнозы для экономики в целом, затем для отдельных отраслей и, наконец, для конкретных компаний. Прогнозы для отраслей основываются на прогнозах для экономики в целом, а прогнозы для компаний в свою очередь основываются на тех и других прогнозах.

В таблице 1 представлена динамика производства СМС с 2016 по 2023 годы.

Показатель	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Объем производства, млн. тонн	1106	1525	1488	1519	1542	1432	1545	1553
Темпы роста, %		137	99	102	101	101	102	102
Объем производства, млрд. руб.	25,3	36,3	36,2	46,5	58,4	63,3	64,1	63,9
Темпы роста, %		144	99	128	126	120	125	127

Таблица 1 – Объем производства моющих средств в РФ за период с 2016 по 2023 гг.

В третьем квартале 2017 года наибольший объем производства СМС был зарегистрирован в Центральном федеральном округе, где было произведено 208 тыс. тонн, что составляет 45% от общего объема производства в России. Приволжский федеральный округ занимает второе место с долей 35,5%, а Сибирский федеральный округ – третье место с долей 9,6%. Вместе эти федеральные округа дают 90,1% от общего объема производства СМС в России за третий квартал 2017 года. В сравнении с первым кварталом 2017 года доля производства СМС в этих федеральных округах увеличилась с 88,6% до 90,1%. Структура производства СМС по федеральным округам РФ в 1-3 квартал 2017 года, отражена на рис. 2 [98].



Рисунок 2 – Структура производства моющих средств по федеральным округам РФ в 1-3 кв. 2017 г. (%)

Ключевыми зарубежными потребителями российских продуктов бытовой химии выступают Казахстан, Беларусь и Украина, на их долю приходится 64,8% от всех поставок в натуральном выражении за рубеж [99].

Современные лидеры на рынке бытовой химии сейчас отказываются от использования фосфатов в стиральных порошках или существенно сокращают их применение. С 2017 года в

Европе запрещено использование фосфатов в средствах для посудомоечных машин. Запрос на экологичность продуктов становится все более ощутимым в последние годы, и это становится неотъемлемой частью рынка.

С 2014 года в России проводится политика импортозамещения продуктов бытовой химии, что является одним из факторов развития российского производства в этой отрасли. Также осуществляется содействие экспорту бытовой химии российского производства.

1.3.Строение и классификация ПАВ

ПАВ представляют собой уникальные химические соединения, которые обладают способностью изменять свойства жидкостей, в которых они растворены или диспергированы. Это происходит благодаря их способности избирательно адсорбироваться на границах раздела фаз, что, в свою очередь, влияет на физико-химические и химические характеристики этих систем. Эти свойства ПАВ имеют огромное практическое значение в различных отраслях, включая моющую, косметическую и фармацевтическую. Одним из ключевых свойств ПАВ является их способность снижать поверхностное и межфазное натяжение. Это происходит в основном за счёт адсорбции молекул ПАВ на границе между двумя фазами. Это свойство особенно важно в процессе мытья и очистки, так как оно способствует лучшему взаимодействию моющего средства с загрязнениями. При увеличении концентрации ПАВ в растворе происходит образование мицелл – структур, состоящих из агрегатов молекул ПАВ. Это явление объясняется снижением свободной энергии системы, что делает процесс термодинамически выгодным. Мицеллы способны захватывать и удерживать нерастворимые в воде вещества, что называется солюбилизацией [2]. Это свойство широко используется в моющих средствах, позволяя эффективно удалять жиры и масла, которые иначе не растворились бы в воде [24].

Евразийский экономический союз разработал комплексную классификацию моющих средств, которая помогает систематизировать различные типы ПАВ и их применение (рис. 3) [100].



Рисунок 3 – Комплексная классификация синтетических моющих средств

Структура молекул ПАВ также играет важную роль в их функциях. Они состоят из гидрофильной (водоотталкивающей) и гидрофобной (водоотталкивающей) частей. Гидрофильная часть может содержать такие функциональные группы, как карбоксильные (СОО–), сульфатные (—OSO₃⁻) и сульфонатные (SO₃⁻), а также различные углеводородные остатки. Гидрофобная часть обычно представлена длинными углеводородными цепями, которые могут варьироваться от 10 до 18 атомов углерода. Эти цепи могут быть прямыми или разветвленными, а также могут содержать ароматические кольца, такие как бензол или нафталин, что значительно влияет на свойства ПАВ.

Термины "гидрофильный" и "гидрофобный" описывают взаимодействие ПАВ с водой. Однако в современном контексте, когда ПАВ применяются не только в водных средах, эти термины становятся недостаточными, так как они учитывают взаимодействие только с водой. На IV Международном конгрессе по ПАВ были предложены более универсальные термины: "эндофильный" и "экзофильный" [5]. Эндофильность должна соответствовать случаю, когда взаимодействие всей или части молекулы вещества с молекулами рассматриваемой фазы более сильное, чем взаимодействие между молекулами (или частью их) вещества. Экзофильность же должна соответствовать случаю, когда взаимодействие между молекулами (или частью их) вещества более сильное, чем соответствующее взаимодействие с элементами молекул рассматриваемой фазы. Все синтетические ПАВ в зависимости от свойств, которые они проявляют при растворении в воде, делят на анионактивные, катионактивные, амфолитные (амфотерные) и неионогенные [101].

Анионактивные вещества – это ПАВ, которые, ионизируясь в водных растворах, образуют анионы. Эти анионы обеспечивают поверхностную активность раствора, что делает анионактивные вещества незаменимыми в производстве моющих средств. Основная функция анионактивных ПАВ заключается в снижении поверхностного натяжения воды. Это позволяет воде легче проникать в загрязнения, что значительно облегчает процесс их удаления. Примеры анионактивных веществ включают сульфаты, сульфосукцинаты. Кроме того, анионактивные вещества обладают хорошими пенящими свойствами, что делает их популярными в производстве пенообразующих средсв. Однако стоит отметить, что их растворимость и эффективность могут существенно зависеть от присутствия катионов в растворе. Например, ионы кальция и магния могут образовывать нерастворимые соли с анионактивными веществами, что снижает их активность.

Катионактивные вещества ионизируются в водных растворах, образуя положительно заряженные ионы. Эти вещества обладают рядом уникальных свойств, которые делают их особенно полезными в косметической и фармацевтической промышленности. Одним из ключевых преимуществ катионактивных ПАВ является их антисептическое действие. Это свойство позволяет использовать их в дезинфицирующих средствах и антисептиках, что особенно актуально в условиях повышенных требований к гигиене. Катионактивные вещества также применяются для обработки тканей. Они улучшают такие характеристики, как водоотталкивающие и антистатические свойства.

Амфифильными называют поверхностно-активные вещества, обладающие одной или несколькими функциональными группами, которые могут ионизироваться в водных растворах в зависимости от условий окружающей среды. В кислой среде они ведут себя как катионактивные, а в щелочной – как анионактивные. Эта способность делает амфифильные вещества универсальными и широко используемыми в различных областях, включая биохимию и фармацевтику.

Неионогенными ПАВ в водном растворе не образуют ионов. Растворимость их в воде обусловлена функциональными группами, имеющими сильное сродство к ней. Эти вещества часто применяются в ситуациях, когда требуется низкая токсичность и высокая биосовместимость, например, в производстве косметики и бытовой химии. К этим классам ПАВ принадлежат следующие основные химические соединения [102].

Соли сернокислых эфиров (сульфаты)
первичные алкилсульфаты ROS₃Me
вторичные алкилсульфаты
$$R_4$$

Сульфаты жирных кислот
Соли истинных сульфокислот (сульфонаты)
первичные алкилсульфонаты RS₃Me
вторичные алкилсульфонаты RS₃Me
вторичные алкилсульфонаты RS₃Me
Сульфонаты жирных кислот
R(**HR**'COOMe
сульфонаты жирных кислот
R(**HR**'COOMe
сульфонаты жирных кислот
R(**HR**'COOMe
сульфонаты жирных кислот
R(**H**)
R(

н₂ссоок нссоок₁ диалкиловый эфир

• Азотсодержащие ПАВ: амидосульфонаты, амиды сульфокарбоновых кислот, амидосульфаты, амидокарбоксидаты.

1.3.1. Анионактивные ПАВ

•

•

 Соединения с другими гидрофобными и гидрофильными группами - соли перфорированных карбоновых кислот, перфорированных сульфатов.
 Катионом в анионных ПАВ может быть водород, металл [-COO(H,Me)].

Анионактивные ПАВ, а среди них - алкиларилсульфонаты, составляют большую часть мирового производства ПАВ. Для получения натриевых или триэтаноламиновых солей карбоновых кислот применяют чаще всего следующие кокосовое, касторовое, льняное, подсолнечное, соевое, хлопковое масло, а такэе бараний, говяжий, конский, свиной жиры. Выход карбоновых кислот составляет 94-95% на расщепленные жиры и масла. Выбор источника жира или масла может существенно повлиять на свойства получаемых ПАВ. Например, использование более насыщенных жиров может привести к созданию более стабильных эмульсий, в то время как ненасыщенные масла могут обеспечить лучшую растворимость и активность в водных растворах.

Ненасыщенные жирные кислоты: каприноолеиновая, лауринолеиновая, миристиновая, пальмитоленовая, олеиновая и др. Насыщенные жирные кислоты: лауриновая (C₁₂), миристиновая (C₁₄), пальмитиновая (C₁₆), стеариновая (C₁₈).

Парафины, как углеводороды, представляют собой насыщенные алканы и являются основным сырьем для получения карбоновых кислот. Процесс окисления парафинов включает в себя их взаимодействие с кислородом, что приводит к образованию карбоновых кислот различной длины углеродной цепи. Этот метод позволяет получать кислоты в больших объемах и с высокой чистотой. При окислении парафинов образуются как короткоцепочечные (например, C_5 - C_6), так и длинноцепочечные (C_{25} - C_{26} и выше) карбоновые кислоты. Кислоты разделяются на фракции при ректификации.

Алкиларилсульфонаты – продукты сульфирования алкилароматических углеводородов. Эти соединения обладают несколькими важными характеристиками, такими как термическая стойкость, что делает их пригодными для использования в условиях высокой температуры. Кроме того, они имеют низкую гигроскопичность, что особенно важно для сохранения стабильности формул, в которых они используются. Одним из значительных преимуществ алкилбензолсульфонатов является их хорошие коллоидно-химические свойства, позволяющие эффективно взаимодействовать с различными загрязнениями, улучшая качество очистки при использовании в моющих средствах. Для их производства применяют доступное сырье. В производстве алкилбензолсульфонатов используется доступное сырье, что делает их одним из экономически выгодных компонентов в СМС. Также получили развитие самых алкилнафталипсульфонаты, применяемые в качестве эмульгаторов.

Моющая способность алкилбензолсульфонатов зависит от длины, строения и числа углеродных атомов в алкильной цепи. У алкилбензолсульфонатов, содержащих прямоцепочный

радикал, моющая способность начинает проявляться с нонилбензолсульфоната и повышается с увеличением длины цепи. Начиная с додецилбенолсульфоната нормальной цепью понижается растворимость, и для проявления максимального моющего эффекта требуется повышенная температура. Умеренное разветвление алкильного радикала улучшает моющие свойства, а значительное разветвление ухудшает [103].

Синтез алкилбензолсульфонатов представляет собой сложный и многоступенчатый процесс. Прекурсором являются АБ, которые наиболее часто синтезируют путем алкилирования бензола высшими олефинами и алкилхлоридами. Алкилирование бензола высшими олефинами обычно проходит в присутствии катализатора и приводит к образованию АБ с различными длинами цепи. Данный метод позволяет получать продукты с высокой селективностью и минимальными побочными реакциями. Алкилирование бензола алкилхлоридами также является катализируемой реакции, которая приводит к образованию АБ. Следующий этап – сульфирование алкилароматических углеводородов.

Сульфирование олеумом позволяет получить продукт с хорошими показателями по цвету и выходу. Недостаток способа - получение большого количества разбавленной (60-70%) серной кислоты, которую трудно перевозить и использовать. Сульфирование хлорсульфоновой кислотой не получило распространения вследствие дефицитности кислоты, необходимости применять ее в большом избытке Сульфирование газообразным триоксидом дает продукт темного цвета. Для сульфирования наибольшее применение получили 20%-й олеум и раствор триоксида серы в диоксиде серы, однако более предпочтительным является второй способ.

Азотсодержащие анионные ПАВ – это главным образом ПАВ с амидной и сульфоамидной группами: вещества с сульфогруппой; карбамилсульфонаты; вещества с сульфоэфирной группой; сульфаты алканоламидов жирных кислот; вещества с карбоксильной группой (амидокарбоксилаты или карбомилкарбоксилаты); вещества о сульфогруппой и карбоксильной группой; ПАВ, содержащие в молекуле амидную, карбоксильную и сульфогруппу представлены, в первую очередь, эфирами алканоламидов жирных кислот и сульфогруппу, в первую очередь представлены эфирами алканоламидов жирных кислот и сульфогруппу, в первую очередь представлены эфирами алканоламидов жирных кислот и сульфогруппу, в первую очередь представлены эфирами алканоламидов жирных кислот и сульфогруппу, в первую очередь представлены эфирами алканоламидов жирных кислот и сульфогруппу, в первую очередь представлены эфирами алканоламидов жирных кислот и сульфогруппу, в первую очередь представлены эфирами алканоламидов жирных кислот и

1.3.2. Катионактивные ПАВ

• Соли аминов

первичных

вторичных
$$\begin{bmatrix} R \\ R_{a} - N - H \\ H \end{bmatrix}^{+} A a^{-1}$$

третичных $\begin{bmatrix} R\\ R_1 - N - R_2 \end{bmatrix}^+ Au^-$

- Четвертичные аммониевые соли $[R N (R_1 R_2 R_3)]^+ Au^-$
- Сульфониевые соединения [R S (R₁R₂)]⁺ Au⁻
- Фосфониевые соединения $[R P(R_1R_2R_3)]^+ Au^-$
- Алкилпиридиниевые соли ^{R-N-A}

Исходным сырьем для синтеза катионных ПАВ являются первичные, вторичные и третичные амины, получаемые из жирных кислот, спиртов, алкилфенолов. Для производства катионных ПАВ типа солей четвертичных аммониевых основанийпервостепенное значение имеют процессы получения несимметричных жирных аминов. Превращение третичных аминов в четвертичные соли аммониевых оснований обычно проводят при помощи метилхлорида, бензилхлорида.

1.3.3. Амфолитные ПАВ

- Соединения, содержащие одновременно карбоксильную и аминогруппу;
- Соединения, содержащие одновременно сульфоэфирную и аминогруппу;
- Соединения, содержащие одновременно сульфонатную и аминогруппу.

В структуре ПАВ часто присутствуют как основные, так и кислотные функциональные группы,

Эти вещества могут проявлять как анионные, так и катионные свойства в зависимости от pH среды. Например, лецитины и некоторые аминокислоты, содержащие как карбоксильные, так и аминогруппы, могут адаптироваться к условиям среды, что делает их универсальными в применении.

Выпуск амфолитных ПАВ в настоящее время незначителен. Их стоимость в 5-6 раз выше стоимости неионогенных. Основные преимущетства амфолитных ПАВ перед традиционными связаны с их низкой токсичностью, слабым раздражающим действием на кожу, высокой биоразлагаемостью, диспергирующей способностью, в результате чего они могут являться частичными заменителями ПАВ в составе моющих средств. Амфолитные ПАВ найдут применение в тех областях, где эффект от их применения себя оправдает по экономическим и экологическим соображениям.

1.3.4. Неионогенные ПАВ

Полиэтиленгликолевые эфиры:

жирных кислот $\overset{\parallel}{\text{RCO}}(C_2H_4)_n$ Н жирных спиртов RCO (C₂H₄O)_nH жирных аминов RNH (C2H4O)nH меркаптанов RS $(C_2H_4O)_nH$ полипропиленгликолей $^{H}(C_{2}H_{4}O)_{a}(C_{3}H_{6}O)_{6}(C_{2}H_{4}O)_{B}OH$ алкилфенолов $\bigcap^{R} O^{-(C_2H_4O)_n} H$

Неионогенные ПАВ – это один из классов ПАВ, молекулы которых не диссоциируют в воде с образованием заряженных ионов. Производство неионогенных ПАВ в нашей стране организовано для применения в текстильной промышленности, а также в качестве деэмульгаторов при обезвоживании нефти. В настоящее время неионогенные ПАВ под техническим названием синтанол ДС-10 и синтамид-5 применяются при выпуске порошкообразных СМС с пониженным пенообразованием, а также пастообразных и жидких CMC.

Неионогенные ПАВ получают оксиэтилированием высших жирных спиртов, кислот, амидов и алкилфенолов. Побочные продукты – полиэтиленгликоли – обладают хорошей растворимостью, но низкой моющей способностью. В целях снижения образования полиэтиленгликолей исходные спирты высушивают до содержания влаги 0,2 – 0,5 %мас. Оксиэтилирование производится периодическим способом в реакторах, оборудованных мешалками и барботером для подачи жидкого или газообразного этиленоксида. В качестве катализатора применяется порошкообразный КОН или NaOH в количестве 0,5% от массы осушенных спиртов [24].

Рассмотрим роль жидкофазных процессов алкилирования и сульфирования в технологи производства ПАВ.

1.4. Технологические оформление и математические модели процессов алкилирования углеводородов

1.4.1. Классификация и назначение процессов алкилирования

Алкилирование ароматических соединений – это один из важнейших процессов в химической технологии, который позволяет модифицировать молекулы путем добавления к ним алкильных групп. Алкилирование ароматических соединений приводит к образованию множества важных химических продуктов.

Для проведения процесса алкилирования могут использоваться различные алкилирующие агенты. К ним относятся спирты (часто применяются для получения АБ, обеспечивают высокую реакционную способность и позволяют получать качественные продукты); олефины (имеют высокую реакционную способность); простые эфиры и кислоты (могут быть использованы для создания более сложных структур, что расширяет возможности синтеза); сложные эфиры и кетоны (используются для получения специфических производных ароматических соединений, которые имеют уникальные свойства); галогенированные производные

Различают несколько типов катализаторов алкилирования:

- кислоты Бренстеда (H₂SO₄, H₃PO₄, HF);
- кислоты Льюиса (AlCl₃, галогениды металлов);
- твердые кислоты (оксид алюминия, оксиды кремния): проявляют свойства кислот как Бренстеда, так и Льюиса, могут катализировать реакции алкилирования благодаря своей способности взаимодействовать с реагентами на поверхности.

Катализаторы для селективного получения желаемых алкилированных соединений включают широкий спектр микропористых алюмосиликатных цеолитов, которые благодаря размеру и геометрии пор способны к высоэффективному специфическому производству целевых алкилированных ароматических соединений, вплоть до прямого получение одного изомера такого вида [104,105].

Непрерывный рост производства алкилароматических углеводородов связан с растущим спросом на продукты, изготовленные из них. Среди различных процессов органического и нефтехимического синтеза каталитическое алкилирование бензола олефинами занимает важное место.

Процессы алкилирования можно классифицировать по типу образуемой связи.

Одним из наиболее распространенных типов алкилирования является С-алкилирование, которое находит широкое применение в реакции Фриделя-Крафтса. При этом ароматическое соединение реагирует с алкилгалогенидами (например, хлористыми или бромистыми производными алканов) в присутствии катализатора, в результате чего формируются новые С-С связи. Результатом этой реакции является образование алкилароматического соединения. Этот метод позволяет синтезировать широкий спектр ароматических соединений с различными алкильными группами, что делает его важным инструментом в органическом синтезе. Другим типом алкилирования является О- и S-алкилирование, которое часто используется в производстве сложных эфиров и тиоэфиров. Эти реакции являются основными для получения органических соединений, используемых в различных отраслях, сложных включая фармацевтику и производство полимеров. N-алкилирование – это процесс, при котором алкильные группы замещают атомы водорода в аминах или аммиаке. Этот тип реакции также имеет важное значение в синтезе разнообразных органических соединений, включая лекарственные препараты. N-алкилирование может происходить через реакцию амина с алкилгалогенидами или через более сложные механизмы, такие как использование карбокатионов. Важно отметить, что выбор метода алкилирования может существенно повлиять на свойства конечного продукта, включая его стабильность и реакционную способность. Кроме вышеперечисленных типов, существует также алкилирование по гетероатому (Si, Al, Pb). Эти реакции могут быть использованы для модификации органических соединений, содержащих гетероатомы, что открывает новые возможности для синтеза функционализированных материалов.

Классификация реакций алкилирования может быть основана на структурных характеристиках вводимых алкильных групп. Одним из основных типов является циклоалкилирование, которое происходит при введении циклической алкильной группы. При этом ароматические кольца и двойные связи, находящиеся в алкильной группе, при достаточном удалении от реакционного центра оказывают незначительное влияние на сам процесс алкилирования. Винилирование, процесс введения винильной группы, чаще всего осуществляется с использованием ацетилена, однако алкильные группы могут содержать функциональные группы, такие как атомы хлора, карбокси-, гидрокси- или сульфокислотные группы.

Алкилирующие агенты и катализаторы

Алкилирующие агенты представляют собой химические соединения, которые используются для введения алкил-групп в молекулы других веществ, что приводит к изменению их свойств и структуры. Классификация алкилирующих агентов может осуществляться по типу разрываемых связей.

34

Наиболее распространенным типом алкилирующих агентов для парафинов и ароматических соединений считаются олефины.

Для ненасыщенных соединений, таких как олефины и ацетилен, характерен разрыв связи между атомами углерода. При использовании в качестве алкилирующих агентов спиртов, эфиров и оксидов олефинов характерен связи С-О. При использовании хлорпроизводных подвижный атомом хлора может замещать другую функциональную группу.

Алкилирование олефинами, как правило, происходит по ионному механизму. Способностью образовывать карбокатионы определяет реакционную активность олефинов в реакциях алкилирования и повышается с увеличением длины и степени разветвленности углеродной цепи. Различные олефины имеют схожую реакционную способность в таких реакциях.

В отличие от олефинов, которые могут участвовать в реакциях алкилирования благодаря своей двойной связи, хлорпроизводные требуют специфических условий и катализаторов. Такими веществами являются хлориды алюминия и железа. Эти соединения активируют хлорпроизводные, способствуя образованию карбокатионов, которые затем могут реагировать с другими веществами, приводя к образованию алкильных производных. Спирты и простые эфиры также могут участвовать в реакциях алкилирования.

Свободно-радикальный механизм является распространенным механизмом во многих алкилирующих процессах с участием хлорпроизводных. Особенно значимую роль он играет в синтезе элементо- и металлорганических соединений. При взаимодействии хлорпроизводных с металлами образуются свободные радикалы [106].

1.4.2. Технологии алкилирования ароматических углеводородов

Алкилирование ароматических соединений — это ключевая реакция в органической химии, которая позволяет синтезировать широкий спектр ценных производных. К числу получаемых соединений относятся такие важные продукты, как этилбензол, кумол, изооктан и высшие АБ, примененяемые в различных сферах промышленности, включая производство пластиков, синтетического каучука, моющих средств и фармацевтике.

Этилбензол (C₆H₅–C₂H₅) это бесцветная жидкость с характерным сладковатым запахом, температура кипения которой составляет 136 °C. Этилбензол является основным прекурсором для синтеза стирола, который, в свою очередь, используется для производства полистирола. Полистирол – это термопластичный полимер, обладающий отличными механическими свойствами, легкостью и устойчивостью к воздействию влаги. Благодаря этим характеристикам полистирол находит широкое применение в различных отраслях, включая упаковку, теплоизоляцию, а также в производстве бытовых товаров, таких как контейнеры, игрушки и строительные материалы.

Изопропилбензол (кумол) (C₆H₅–CH(CH₃)₂) служит важным промежуточным продуктом в производстве фенола и ацетона, которые, в свою очередь, используются в производстве пластмасс, синтетических волокон, красителей и других химических соединений.

Диэтилбензол (C₆H₄(CH₂C₂H₅)₂) является ключевым компонентом в синтезе ионообменных смол, которые используются в водоочистке. Эти смолы играют важную роль в процессах адсорбции и разделения, что делает их незаменимыми в производстве медицинских препаратов, а также в химической и нефтехимической промышленности.

Длинноцепочечные АБ представляют собой важные полупродукты в производстве ПАВ и СМС. Они используются для получения сульфонатов натрия, которые, в свою очередь, образуются в результате сульфирования АБ и последующей нейтрализации.

Таким образом, алкилирование ароматических соединений не только способствует получению важных химических соединений, но и играет ключевую роль в производственном процессе, обеспечивая создание разнообразной продукции, используемой в повседневной жизни и в различных отраслях промышленности. Этот процесс продолжает оставаться предметом активных исследований и разработок, направленных на улучшение технологий и увеличение выхода целевых продуктов.

1.4.2.1. Процессы алкилирования бензола этиленом и изопропиленом

Исходные вещества

Для процесса алкилирования технический бензол и другие ароматические углеводороды подвергают предварительному обезвоживанию с помощью азеотропной дистилляции. В качестве вспомогательного компонента используется другой ароматический углеводород, такой как бензол или толуол. Этот метод позволяет эффективно снизить содержание воды в исходном сырье до 0,002 %мас. Обезвоживание является критически важным этапом, поскольку наличие даже небольшого количества влаги может негативно сказаться на эффективности алкилирования. Влага может реагировать с катализаторами, снижая их активность и увеличивая вероятность образования нежелательных побочных продуктов. Кроме того, если в реакционной смеси присутствуют примеси, это может привести к увеличению расхода реагентов и катализаторов, что в свою очередь увеличивает затраты на процесс.

Жидкофазный процесс алкилирования наиболее часто осуществляется с использованием в качестве каталитического комплекса AlCl₃. Этот катализатор играет ключевую роль в реакциях, обеспечивая высокую реакционную способность и селективность. В процессе
алкилирования он образует комплекс с органическими веществами. Для получения этого каталитического комплекса используют реактора с мешалками, процесс проводят при умеренном наргевании, смешивая AlCl₃ и диэтилбензол или смеси бензола с диалкилбензолами.

Для повышения эффективности катализатора часто добавляют небольшое количество хлорсодержащих веществ, таких как хлорэтан, или иногда воду. Эти добавки помогают активировать алюминий и способствуют образованию более эффективного каталитического комплекса. Кроме того, в качестве альтернативных источников для получения AlCl₃ можно использовать отходы алюминия и безводный HCl:

 $2Al + 6ArH + 7HCl \rightarrow (ArH)_6 \cdot Al_2Cl_6 \cdot HCl$

Реакционный узел

Ключевыми элементами реактора алкилирования являются мешалка (обеспечивает равномерное смешивание реагентов), охлаждающая оболочка (необходима для контроля температуры внутри реактора), спиральный змеевик (используется для оптимизации теплообмена и может быть задействован как для нагрева, так и для охлаждения реакционной смеси; спиральная форма змеевика способствует увеличению площади поверхности, что улучшает эффективность теплообмена). Обычно в реакционную смесь загружается от 10 до 20% объемного содержания каталитического комплекса. В реактор подают жидкие олефины или хлорпроизводные при обеспечении необходимой температуры и степени перемешивания. Алкилирование углеводородов с использованием алкилирующих жидких агентов осуществляют одним из следующих методов.

Первый метод предполагает использование трубчатого реактора, который оснащен мощным смесителем в нижней части (рис. 4(а)). Образующаяся эмульсия охлаждается с помощью воды, циркулирующей в межтрубном пространстве, что предотвращает перегрев и способствует более эффективному протеканию реакции. Важно, чтобы время пребывания смеси в реакторе было достаточным для завершения всех химических процессов. По завершении реакции в сепараторе происходит разделение продуктовой смеси на углеводородный слой и каталитический комплекс.

Второй метод предполагает использование каскада из двух или четырех последовательно расположенных реакторов с перемешивающими устройствами (рис. 4(б)). Процесс осуществляется в течение 50 минут при температуре 40–60 °C. Для отделения побочных продуктов алкилирования используют сепаратор, после которого очищенная реакционная смесь переливается через боковой слив во следующий реактор, где продолжается процесс алкилирования. Такой подход обеспечивает рецикл каталитического комплекса, что позволяет

использовать его повторно и тем самым снижать затраты на производство. Каскадное использование реакторов также позволяет более точно контролировать условия реакции.

Следующий метод алкилирования предполагает использование специализированных барботажных колоннах, которые имеют защиту от внутренней коррозии (рис. 4(в)). Внутри колонны находится жидкая реакционная среда, состоящая из AlCl₃, который составляет 20-40% от общего объема. Бензол и олефины попадают в колонну, происходит их взаимодействие под действием катализатора. В результате реакции образуется алкилат, который имеет более высокое октановое число и может использоваться в качестве качественного компонента бензинов. Кроме того, в процессе реакции образуются пары бензола. Эти пары, поднимаясь вверх по колонне, смешиваются с отходящими газами. После завершения реакции алкилат направляется на сепарацию. В этом процессе более тяжелый каталитический комплекс оседает на дно сепаратора, что позволяет отделить его от целевого продукта. Отходящие газы, содержащие пары бензола, направляются в обратный холодильник, где происходит их конденсация.





а – трубчатый реактор; б – каскад реакторов с мешалками; в – реактор колонного типа

При работе с разбавленными фракциями олефинов для упрощения улавливания бензола из отходящих газов часто применяют давление в диапазоне 0,5–0,6 МПа. Это позволяет улучшить эффективность конденсации бензола и снизить потери этого ценного реагента. При температуре процесса в диапазоне 130–140 °C существует риск увеличенного образования смол, что может привести к дезактивации катализатора, используемого в реакциях

алкилирования. При поддержании оптимальных условий процесса (температура 100 °С, давление 0,15–0,20 Мпа) скорость дезактивации катализатора снижается.

На рис. 5 представлена схема производства этил- или изопропилбензола путем алкилирования бензола олефинами в присутствии катализатора AlCl₃. Свежий и очищенный бензол поступают в колонну *3* для осушки методом азеотропной ректификации. После нагрева в теплообменник *2* бензол поступает в сборник 8, а затем в алкилатор *9*.



Рисунок 5 – Технологическая схема производства этил- или изопропилбензола

1 – насос; 2 – теплообменник; 3 – колонна осушки бензола; 4, 10 – конденсаторы; 5 – сепаратор; 6 – аппарат для получения каталитического комплекса; 7 – кипятильник; 8 – сборник; 9 – реактор алкилирования; 11 – газоотделитель; 12, 16 – сепараторы; 13 – абсорбер; 14 – водяной скруббер; 15 – холодильник; 17, 18 – промывные колонны

Ключевым этапом является подготовка каталитического комплекса, который обеспечивает эффективное проведение реакций. Одним из основных аппаратов, используемых для этой цели, является аппарат 6, который сочетает в себе функции смешивания и нагрева реагентов. В процессе подготовки каталитического комплекса в аппарат загружают ПАБ или ПАБ в смеси с в соотношении 1:1. После загрузки ПАБ, в аппарат поступает предварительно нагретое и перемешанное хлорпроизводное.

Следующий этап включает подачу бензола из резервуара 8 и конденсата из конденсатора 10 в нижнюю часть алкилатора 9. После завершения реакции, полученные газы проходят через абсорбер, где происходит их очистка. На этом этапе в скруббере 14 газы промываются водой, что позволяет удалить нежелательные побочные продукты. Раствор бензола в ПАБ поступает обратно в реактор 9 для переалкилирования.

Выход целевого продукта на 1 тонну АБ достигает 95 % при использовании от 5 до 10 кг AlCl₃. Данная технология алкилирования постоянно совершенствуется. Объем сточных вод может быть значительно уменьшен. Это достигается за счет разложения кислотного алкилата с добавлением небольшого количества воды. Кроме того, в рамках оптимизации процесса алкилирования и переалкилирования ПАБ предлагается проводить эти реакции с различной скоростью в разных аппаратах. Использование минимально возможного избытка бензола по отношению к олефинам также является важным аспектом, поскольку это позволяет сократить расход сырья и повысить общую эффективность процесса.

Один из современных и более эффективных методов алкилирования предполагает применение небольшого количества каталитического комплекса, растворяемого в алкилате (рис.), что делает процесс более экономичным и экологически чистым. При гомогенном алкилировании температура процесса составляет 160–200 °C. Давление должно быть достаточным для поддержания смеси в жидкой фазе.



Рисунок 6 – Схема гомогенного алкилирования бензола

1 – алкилатор; 2 – переалкилатор; 3 – сепаратор; 4 – конденсатор; 5 – холодильник; 6 – дроссельный вентиль

Тепло экзотермического процесса алкилирования эффективно отводится с помощью кипящего водяного конденсата. В стандартных технологиях это выделенное тепло часто не используется, однако в современных подходах существует возможность его утилизации для повышения общей энергоэффективности процесса. После первой стадии алкилирования полученный алкилат направляется в переалкилатор 2. После охлаждения и нейтрализации

алкилат направляется на дальнейшее разделение, где происходит окончательная очистка и выделение целевого продукта [106].

1.4.2.2. Процессы алкилирования парафинов

Алкилирование парафинов олефинами является равновесным экзотермическим процессом, обратным крекингу углеводородов [107]:

 $RH + CH_2 = CHR' \Leftrightarrow RR'CHCH_3$

При температуре ниже 100 °C равновесие смещается вправо и процесс алкилирования парафинов олефинами практически становится необратимым. Наиболее распространенными катализаторами являются AlCl₃, безводный HF и H₂SO₄ (наиболее распространенный вариант). Эти катализаторы способствуют активации олефинов и парафинов, позволяя им реагировать друг с другом. Вступать в реакции алкилирования могут только изопарафины, имеющие третичный атом углерода. Это связано с тем, что такие структуры более реакционноспособны и способны образовывать стабильные карбкатионы, которые являются промежуточными продуктами в ходе реакции. Например, изобутан, будучи изопарафином, легко поддается алкилированию, в то время как н-парафины, такие как н-бутан, не проявляют такой активности. В качестве олефинов могут использоваться различные соединения, включая этилен, однако наиболее широко применяют н-бутены.

При взаимодействии н-бутилена с изобутаном происходит образование смеси различных изомеров, таких как 2,2,4-, 2,3,4- и 2,3,3-триметилпентан. Это разнообразие продуктов является следствием не только самой реакции, но и процессов изомеризации. Вторичный карбокатион более подвержен реакциям, таким как обмен гидрид-иона с изопарафином.

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 + (CH_3)_3 CH \Longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 + (CH_3)_3 C$$

Образующийся трет-бутилкатион взаимодействует далее с исходным олефином

$$(CH_3)_3C^+ + CH_3-CH=CH-CH_3 \longrightarrow H_3-C-CH-CH-CH_3$$

 $(CH_3)_3C^+ + CH_3-CH=CH-CH_3 \longrightarrow H_3-CH-CH_3$

Образующийся карбокатион склонен к процессам внутримолекулярной перегруппировки, включающим миграцию водородных и метильных групп:



При взаимодействуют карбокатионов с изобутаном происходит образование углеводорода C₈H₁₈, а также трет-бутилкатиона.

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ CH_3 - C - CH - CH & + & (CH_3)_3 CH & \longrightarrow & CH_3 - C_3^+, & CH_2 - CH_3 + & (CH_3)_3 C_3^+ \\ CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \end{array}$$

Изооктилкатионы также могут реагировать с олефинами:

$$C_8 H_{17}^+ + C_4 H_8 \rightarrow C_{12} H_{25}^+ \xrightarrow{+(CH_3)_3 CH} C_{12} H_{26} + (CH_3)_3 C^+.$$

Для минимизации образования более сложных углеводородов необходимо поддерживать избыток изобутана по отношению к олефинам. Продукты алкилирования могут содержать как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные парафины. Количество атомов углерода в алкилонах может значительно отличаться от исходных реагентов. Это связано с тем, что в процессе алкилирования происходит не только добавление алкил-групп, но и возможные реакции, приводящие к образованию более сложных структур.

$$2C_4H_8 \xrightarrow{H^+} C_8H_{16} \xrightarrow{+C_4H_8} C_{12}H_{24}$$

Использование избытка изопарафина в процессе алкилирования является важным аспектом, так как он эффективно подавляет побочные реакции. Оптимальное мольное соотношение изопарафина к олефину в исходной смеси составляет от 4:1 до 6:1. Оптимальная температура процесса зависит от типа катализатора и составляет от 0 до 10 °C при использовании H_2SO_4 , 20–30 °C при использовании безводной HF и 50–60 °C при использовании AlCl₃ [106].

Технологическая схема процесса

В промышленности наиболее распространенным объектом для алкилирования является изобутан, а в некоторых случаях – изопентан. Главными алкилирующими агентами являются нбутены и бутан-бутиленовая фракция. В реакторе объемное соотношение кислоты к углеводородам обычно поддерживается на уровне 1:1. Реакционная смесь эмульгируется с использованием мешалок или насосов. Лучшие показатели процесса алкилирования достигаются при использовании H₂SO₄ концентрации 98–100 %.

Применяется два метода отвода тепла, выделяющегося в ходе реакции: охлаждение с помощью аммиака или пропана; отвод тепла за счет испарения избыточного изобутана (рис. 7) [107].



Рисунок 7 – Технологическая схема алкилирования изобутана н-бутеном [107] 1 – компрессор; 2 – емкость; 3 – конденсатор; 4 – реактор; 5 – дроссельные вентили; 6 – депропанизатор; 7, 9 – сепараторы, 8 – нейтрализатор; 10 – дебутанизатор; 11 – теплообменники; 12 – конденсаторы-дефлегматоры; 13 – кипятильники

В первую секцию алкилатора 4 подаются жидкий изобутан, рециркулирующая и свежая серная кислота. Жидкий н-бутен подается в каждую секцию. Пары изобутана направляются в резервуар 2, который служит одновременно как газо-жидкостный сепаратор и как ресивер продуктов реакции. Газ из резервуара 2 сжимается до давления 0,6 МПа в компрессор 1 и направляется в водяной холодильник 3.

Разделение компонентов газа по их летучести происходит в депропанизаторе *6*. После очистки изобутан подвергается дросселированию. Этот процесс позволяет контролировать давление и температуру, способствует его возвращению в резервуар, тем самым обеспечивая замкнутый цикл работы установки. На выходе из последней секции алкилатора образуется сложная смесь, которая включает в себя избыток количество изобутана, а также октаны и углеводороды с количеством атомов углерода C₅-C₇₊.

После разделения в сепараторе 7 и нейтрализации, смесь углеводородов направляется на ректификацию для удаления избыточного изобутана. Товарный алкилат отбирается из куба колонны 10.

Одним из ключевых направлений является селективное получение АБ, преимущественно 2-фениалканов. Для этого используются описанные ниже технологии.

Алкилирование бензола додеценом с использованием AICl3 - катализатора

Рассмотрим технологическую схему процесс алкилирования бензола олефинами (рис. 8).



Рисунок 8 – Технологическая схема алкилирования бензола тетрамером пропилена [107]

1 - аппарат с мешалкой для приготовления катализирующего комплекса; 2 - емкость для свежего полимера (тетрамера); 3, 5, 8, 13, 14, 17, 23, 29 - насосы; 4 - емкость для бензола; 6, 9 - реакторалкилатор первой и второй ступени; 7 - промежуточный бачок для приема к насосу циркулирующих продуктов; 10 - отстойник комплекса; 11 - смеситель; 12 - отстойник щелочи; 15, 21,27 - конденсаторы; 16, 22, 28 - емкости для орошения; 18 - бензольная колонна; 19 - теплообменник; 20, 25, 30 - подогреватели; 24 - колонна для отгона циркулирующей фракции тетрамера; 26 - вакуумная колонна для вторичной перегонки целевой фракции додецилбензола; 31 - холодильник.
Потоки: I - AICI₃; II - свежий полимер; III - свежий бензол; IV - фракция 140-260°С на приготовление комплекса; V - избыток фракции 140-260°С; VI - циркулирующий бензол; VII - комплекс на разложение;

VIII - к вакуум-насосу; IX - целевая фракция; X - тяжелый остаток

Приготовленный в аппарате 1 катализирующий комплекс непрерывно подается в реактор-алкилатор 6, куда так же поступает тетрамер пропилена и смесь свежего и циркулирующего бензола. Смесь сырья и катализатора интенсивно перемешивается мешалкой.

Допускается небольшое избыточное давление в пределах давления насыщенных паров реагирующих компонентов. Оптимальное мольное соотношение бензол: тетрамер составляет

6:1 моль/моль. Оптимальная длительность процесса составляет около 60 минут, а температура 40°С. Для более равномерного течения процесса разработана двухступенчатая система, позволяющая более равномерно распределить нагрузку на реакторы и обеспечить более эффективное использование реагентов. Реакторы 6 и 9 снабжены водяными рубашками для снятия избытка тепла, выделяемого в процессе алкилирования.

Из реактора первой ступени 6 в реактор второй ступени 9 реагирующие компоненты переходят самотеком, после чего направляются на ректификацию. В первой по ходу бензольной колонне 18 отделяется избыток бензола. Колонна 24 предназначена для отбора фракции АБ, выкипающих в диапазоне температур от 140 до 240°С. Частичный возврат продуктов реакции первой ступени осуществляется через промежуточный отстойник 7.

С верха колонны 26, работающей под вакуумом, отбирается целевая фракция додецилбензола. Тяжелый остаток, выводимый с установки, используется в качестве топлива.

Алкилирование бензола додеценом с использованием HF - катализатора

Также известен процесс фтористоводородного алкилирования бензола олефинами (рис. 9) [83].



Рисунок 9 – Принципиальная технологическая схема установки алкилирования бензола додеценом

I - бензол из парка; II - Смесь парафинов и олефинов додекана с установки гидирования; III - осушенны бензол; IV - рециркулирующий бензол; V - кислый бензол; VI - рециркулирующий фтороводород;
 VII - фтороводород с регенерации; VIII - углеводороды додекана из отстойника; IX – тяжелые ароматические соединений на нейтрализацию; X - фтороводород на рецикл; XI - некондиция; XII - рециркулирующий парафины на установку дегидрирования; XIII - тяжелый алкилат на склад; XIV - додецилбензол в парк; XV - додецилбензол на установку сульфирования

При дегидрировании парафинов и последующем гидрировании диолефинов при температуре не выше 158 °C образуется парафино-олефиновая, которая охлаждается до температуры 102 °C, а затем вместе с бензолом охлаждается до 60°C в холодильнике. В статикмиксере происходит интенсивное смешение этого потока со свежим и регенерированным HF.

Реактор алкилирования оснащен ситчатыми тарелками, обеспечивающими хорошее распределение реагирующих компонентов и создающими оптимальные условия для взаимодействия веществ. После завершения реакции в реакторе образуется смесь, содержащая HF-кислоту и углеводороды. Так как наличие HF-кислоты в углеводородной фракции может негативно сказаться на дальнейшей переработке, смесь направляется в сепаратор. Основная часть отделенной HF направляется на прием насоса, который обеспечивает ее транспортировку к смесителю. Часть катализатора алкилирования направляется на в регенератор с целью очистки от TAP.

Смесь ТАР и НF обладает высокой коррозионной активностью. Необходимо тщательно подходить к мониторнигу и регулированию уровней ТАР и HF во избежание повреждения оборудования и экологических рисков.

Значительным недостатков схем производства АБ, использующих гомогенные катализаторы, является высокая коррозионная активность этих веществ. Это приводит к быстрому износу оборудования и необходимости частой его замены, что, в свою очередь, увеличивает затраты на производство. Кроме того, такие процессы генерируют большое количество отходов, которые могут негативно сказываться на окружающей среде. Использование цеолитных катализаторов позволяет не только значительно уменьшить количество отходов, но и повысить селективность реакции, поэтому это направление активно развивается. К примеру, в работе [108] описан процесс алкилирования бензола на цеолите с имеющем микро-мезопористой структурой.

Алкилирование бензола додеценом с использованием цеолитного катализатора

Существенным недостатком цеолитов является наличие диффузионных ограничений, которые затрудняют транспорт крупных молекул внутри их пористой структуры. Это приводит не только к снижению эффективности катализатора, но и к блокировке пор продуктов реакции, что, в свою очередь, вызывает быструю дезактивацию катализатора. Одним из способов минимизации этих ограничений является создание транспортных пор внутри цеолитных кристаллов. Одной из наиболее перспективных областей в этой сфере является разработка катализаторов с комбинированной микро-мезопористой структурой.

В работе [108] для процесса алкилирования бензола додеценом-1 авторы исследуют морденитный катализатор, представляющий собой комбинацию цеолита Beta (BEA) и

46

морденита (MOR). Отмечается, что данный катализатор обеспечивает 100%-ную конверсию додецсна-1 с селективностью 92% по линейным изомерам.

1.4.3. Математические модели процессов алкилирования углеводородов

В последние годы внимание исследователей сосредоточено на различных аспектах процессов алкилирования, однако существуют определенные области, которые требуют более глубокого изучения.

Наиболее детально с точки зрения моделирования изучены процессы алкилирования изобутана с бутиленами и алкилирования бензола с низшими олефинами.

На сегодняшний день большинство кинетических исследований алкилирования бензола проводятся с использованием твердых катализаторов. Эти катализаторы, как правило, обладают высокой активностью и селективностью, что позволяет эффективно проводить реакции в промышленных масштабах. Однако, несмотря на значительные достижения в этой области, остается множество вопросов, касающихся механизмов реакции, взаимодействия катализаторов с реагентами и влияния различных факторов на выход конечного продукта. Одним из недостатков существующих исследований является их фокусировка прнимущественно на твердых катализаторах, в то время как HF-алкилирование остается недостаточно изученным с точки зрения математического моделирования.

Большинство существующих моделей разработаны за пределами РФ и ориентированы на индивидуальные компоненты системы. Это создает определенные сложности для применения зарубежных моделей для многокомпонентных нестационарных процессов в реальных промышленных условиях. Существующие математические модели обычно фокусируются на отдельных аспектах процесса, таких как скорость реакции, равновесие или кинетика катализатора. Однако для более полного понимания процесса необходимо разрабатывать интегрированные модели, которые учитывают взаимодействие всех компонентов XTC, включая влияние температуры, давления и концентрации реагентов, изменение активности катализаторов и реакционных сред.

Рассмотрим далее некоторые примеры существующих математических моделей процессов алкилирования.

1.4.3.1. Математические модели на основе активного эксперимента

Математическая модель процесса алкилирования крезола циклопентеном в присутствии

47

бензосульфоновой кислоты, описанная в работе [109], построена на основе активного эксперимента, в ходе которого исследовалось влияние на выход продукта (y) таких параметров, как температура проведения процесса (x_1), мольное соотношение крезол:циклопентен (x_2), количество катализатора (x_3).

Использованная матрица планирования эксперимента выглядит следующим образом (таблица 2):

Температура,	Мольное	Количество	Выход
°C	соотношение крезол:	катализатора (% от	продукта, %
	циклопентен	массы крезола)	
100	3:1	5,0	33,1
140	3:1	5,0	50,6
100	5:1	5,0	45,1
140	5:1	5,0	56,5
100	3:1	8,0	42,6
140	3:1	8,0	68,5
100	5:1	8,0	59,0
140	5:1	8,0	94,7
120	4:1	6,5	56,2

Таблица 2 – Результаты проведения эксперимента

Авторами установлено, что результаты эксперимента могут быть описаны полиномом первого порядка. Таким образом, модель процесса алкилирования принимает следующий вид:

$$y = 56,26+11,31x_1+7,56x_2+9,94x_3+4,09x_{13}+3,09x_{23}+1,99x_{123}$$
(1.1)

Несмотря на простоту реализации, данная модель адекватно описывает процесс алкилирования крезола циклопентеном.

1.4.3.2. Детерминированные математические модели процесса алкилирования

Модель алкилирования бензола этиленом на цеолитных катализаторах

Математическая модель установки для синтеза этилбензола, разработанная иранскими учеными [110], представляет собой сложный инструмент, основанный на принципах и методах, которые во многом перекликаются с подходами, применяемыми в ОХИ ИШПР ТПУ. Эта модель позволяет детально анализировать процессы, происходящие в реакторе, и оптимизировать условия для получения этилбензола с высокой эффективностью. Для описания работы алкилатора в данной модели использовалась квазигомогенная модель идеального вытеснения в стационарном режиме.

Для решения системы дифференциальных уравнений, описывающих реакционные процессы, использовался метод Рунге–Кутта. Решение обратной кинетической задачи осуществлялось с использованием оптимизационного метода случайного поиска в программном обеспечении MATLAB. Авторами получены следующие выражения для скоростей химических реакций:

$$r_{1} = \frac{k_{r} \cdot C_{\text{этилена}}}{1 + K_{s\delta} \cdot C_{s\delta}}, \frac{\kappa M o \pi b \ \delta e H 3 o \pi a}{\kappa r \kappa a m a \pi u 3 a m o p a \cdot 4 a c}$$
(1.2)

$$k_r = 0.69 \cdot 10^6 \exp(\frac{-6.344 \cdot 10^4}{RT}), k_{36} = -1.5202 \cdot 10^{-2} \exp(\frac{-3.933 \cdot 10^3}{RT})$$
(1.3)

$$r_{2} = 2,80 \cdot 10^{2} \exp(\frac{-4,7030 \cdot 10^{4}}{RT}) C_{36} C_{3тилена}, \frac{кмоль этилбензола}{\kappa катализатора \cdot час}$$
(1.4)

Протеканием реакции образования триэтилбензола здесь пренебрегали по причине малого количества этого вещества в продуктовом потоке.

Модель позволяет прогнозировать значений давления, температуры на выходе из реактора, состав продуктового потока и степень превращения реагентов. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показало высокую адекватность математической модели. Авторы планируют использовать ее для проектирования новых промышленных установок.

Модель алкилирования бензола этиленом на цеолитных катализаторах с учетом диффузии молекул

Данная математическая модель описана в работе [111] и основана на следующем механизме протекания реакции алкилирования бензола этиленом на цеолите H-ZSM-5:

$$C_{2}H_{4} + C_{6}H_{6} + H - O' \longleftrightarrow [C_{2}H_{4} + C_{6}H_{6}]H^{-}$$

$$(1.5)$$

$$[C_{2}H_{4} + C_{6}H_{6}]H - O' \longleftrightarrow [C_{8}H_{10}]H - O'$$
(1.6)

$$[C_{g}H_{10}]H - O' \longleftrightarrow C_{g}H_{10} + H - O'$$

$$(1.7)$$

Скорость изменения концентраций веществ с учетом диффузионной составляющей и скорости протекания реакций описывалась следующим образом:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{1}{\zeta^2} \frac{\partial}{\partial \zeta} (\zeta^2 N_i) + \frac{1}{\rho} \upsilon_i r; \quad i = 1, 2, ..., n$$
(1.8)

Здесь ρ – насыпная плотность цеолита, кг/м³; q_i – концентрация *i*-го компонента, ξ – путь диффундирующей молекулы, м; v_i – стехиометрический коэффициент, N_i – мольный расход *i*-го компонента, моль/ч; r – скорость химической реакции, моль/(м³·ч).

Для описания диффузионного потока *i*-го компонента использовалось уравнение Максвелла – Больцмана:

$$-\rho \frac{\theta_i}{RT} \nabla \mu_i = \sum_{j=1}^n \frac{q_j N_j - q_i N_i}{q_i q_j D_{ij}} + \frac{N_i}{q_i D_i}; \quad i = 1, 2, ..., n,$$
(1.9)

где *D* – коэффициент диффузии.

Скорость реакции алкилирования бензола этиленом определялась по уравнению

$$r = kC_{\rm этилена} = k\frac{P}{RT}$$
(1.10)

Параметры разработанной математической модели вычислены с использованием квантово-химических методов расчета.

Представленная авторами модель также позволяет определять фактор эффективности использования зерна катализатора с учетом технологического режима.

Модель алкилирования бензола пропиленом в присутствии диметилдихлоросилана

В источнике [112] авторыми предложен следующий механизм превращения углеводородов:

SiCl
SiCl

$$C_6H_5C_3H_7$$

 $C_6H_5C_3H_7$
SiCl· C_6H_6
 $(SiCl)\cdot C_6H_5C_3H_7$
 $(SiCl)(C_6H_5C_3H_7)^*$
 $(SiCl)(C_6H_5C_3H_7)^*$
 $(SiCl)^{\delta-}(C_6H_6C_3H_6)^{\delta+}$
 $(SiCl)^{\delta-}(C_6H_6C_3H_6)^{\delta+}$
 $SiCl^{\delta-}C_6H_6^{\delta+} \cdot C_3H_6^*$
 $SiCl^{\delta-}C_6H_6^{\delta+} \cdot C_3H_6^*$

Или в упрощенном виде:

$$C_{6}H_{6} + C_{3}H_{6} = C_{3}H_{7}C_{6}H_{5} + C_{3}H_{6} = o^{-}, M^{-}, n - (C_{3}H_{7})_{2}C_{6}H_{4} + C_{3}H_{6} = (CH_{3})_{3}C_{6}H_{3}$$
(1.11)

В исследовании процесс алкилирования представлен совокупностью последовательных необратимых реакций второго порядка:

$$A + B \xrightarrow{k_1} AB + B \xrightarrow{k_2} AB_2 + B \xrightarrow{k_3} AB_3$$
(1.12)

Предложенная авторами кинетическая модель выглядит следующим образом:

$$-\frac{\partial C_{A}}{\partial \tau} = k_{1}C_{A}C_{B}C_{k}$$
(1.13)

$$-\frac{\partial C_{AB}}{\partial \tau} = k_1 C_{AB} C_B C_k - k_1 C_{AB} C_B C_k \qquad (1.14)$$

$$-\frac{\partial C_{AB_2}}{\partial \tau} = k_2 C_{AB} C_B C_k - k_3 C_{AB_2} C_B C_k \qquad (1.15)$$

Здесь С_i – концентрации компонентов, включая катализатор.

• ~

Особенность данной модели заключается в том, что она чувствительна к природе катализатора и учитывает образование промежуточных соединений.

Модель алкилирования бензола пропиленом на цеолитном катализаторе

В работах [113,114] рассматриваются этапы создания математической модели алкилирования бензола пропиленом с использованием цеолитных катализаторов типа ZSM-12 и *β*-цеолитов.

Одним из ключевых аспектов, на котором основана предлагаемая модель, является предположение о первом порядке реакции. Это упрощает анализ и прогнозирование поведения системы, так как позволяет использовать линейные уравнения для описания динамики процессов. В рамках модели акцент делается на кинетику реакции, а не на механизмы диффузии. Одним из важных этапов работы является детальный анализ состава продуктового потока, позволивший разработать схему превращений:

$$C_6H_6(B) + C_3H_6(A) \xleftarrow{k_1,k_1} C_6H_5C_3H_7(P)$$
(1.16)

$$C_6H_5C_3H_7 \xleftarrow{k_2,k_2} C_6H_4(C_3H_7)_2(R)$$
(1.17)

$$2C_{3}H_{6} \xleftarrow{k_{3}} C_{6}H_{12}$$

$$(1.18)$$

Выражения для скоростей этих реакций:

$$r_1 = k_1 (x_A x_B - \frac{1}{K_{x,1}} x_P)$$
(1.19)

$$r_2 = k_1 (x_A x_P - \frac{1}{K_{x,2}} x_R)$$
(1.20)

$$r_3 = k_1 x_A^2 \tag{1.21}$$

Здесь *К*_{*i*} – константа равновесия *i*-й реакции.

Разработанная математическая модель имеет следующие допущения:

– реактор является адиабатическим и изобарическим;

– отсутствует радиальный градиент концентраций и температур;

- гранулы катализатора равномерно доступны всем реагентам;

 в жидкой фазе наблюдается режим идеального вытеснения, а в газовой фазе – режим идеального вытеснения.

Материальный баланс в жидкой фазе описывается следующим образом:

$$\varepsilon_{\rm L} \frac{\partial C_{\rm A,L}}{\partial t} + v_{\rm SL} \frac{\partial C_{\rm A,L}}{\partial z} = D_{\rm L} \varepsilon_{\rm L} \frac{\partial^2 C_{\rm A,L}}{\partial z^2} - (k_{\rm G}a)_{\rm A} (C_{\rm A,i} - C_{\rm A,G}) - r_{\rm I} \rho_B - r_2 \rho_B$$
(1.22)

$$\varepsilon_{\rm L} \frac{\partial C_{\rm B,L}}{\partial t} + v_{\rm sL} \frac{\partial C_{\rm B,L}}{\partial z} = D_{\rm L} \varepsilon_{\rm L} \frac{\partial^2 C_{\rm B,L}}{\partial z^2} - (k_{\rm g}a)_{\rm B} (C_{\rm B,i} - C_{\rm B,G}) - r_{\rm i} \rho_B$$
(1.23)

$$\varepsilon_{\rm L} \frac{\partial C_{\rm P,L}}{\partial t} + v_{\rm SL} \frac{\partial C_{\rm P,L}}{\partial z} = D_{\rm L} \varepsilon_{\rm L} \frac{\partial^2 C_{\rm P,L}}{\partial z^2} - (k_{\rm G}a)_{\rm P} (C_{\rm P,i} - C_{\rm P,G}) + r_1 \rho_B - r_2 \rho_B$$
(1.24)

$$\varepsilon_{\rm L} \frac{\partial C_{\rm R,L}}{\partial t} + v_{\rm SL} \frac{\partial C_{\rm R,L}}{\partial z} = D_{\rm L} \varepsilon_{\rm L} \frac{\partial^2 C_{\rm R,L}}{\partial z^2} - (k_{\rm G}a)_{\rm R} (C_{\rm R,i} - C_{\rm R,G}) + r_2 \rho_B$$
(1.25)

Математическая модель имеет достаточный уровень сходимости расчетных и экспериментальных данных, что позволяет использовать ее для повышения эффективности жидкофазного процесса алкилирования бензола пропиленом.

Модель алкилирования изобутана бутеном

Математическая модель, представленная в работе [115], описывает алкилирование изобутана бутеном в псевдоожиженном слое твердого цеолитного катализатора.

Выражения, описывающие изменения концентраций *i*-х компонентов, представлены в следующем виде:

$$D_{ei}\nabla^2 C_i = D_{ei} \frac{1}{r^s} \frac{d}{dr} \left(r^s \frac{dC_i}{dr} \right) = R_i, \qquad (1.26)$$

где s=0,1,2 соответственно для зерна катализатора в виде плоскопараллельной пластины, цилиндра и сферы.

Граничные условия на поверхности катализатора r=R_L:

$$k_{cl,i}(C_{i} - C_{is}) = D_{ei} \frac{dC_{i}}{dr}\Big|_{r=R_{L}}$$
(1.27)

Авторами предложена следующая схема превращений углеводородов:

$$P + O + S \xrightarrow{k_1} A + S \tag{1.28}$$

$$O + O + S \xrightarrow{k_2} D + S \tag{1.29}$$

$$D + S \xrightarrow{k_3} X \tag{1.30}$$

$$A + O + S \xrightarrow{k_4} Y \tag{1.31}$$

Здесь S – активные центры катализатора, О – изобутен, Р – изобутан, А – триметилпентан, Х – полимер, D – высшие олефины, Y – тяжелый алкилат.

Выражения для скоростей химических реакций представлены следующим образом:

$$R_P = -k_1 C_P C_O S_O \zeta \tag{1.32}$$

$$R_{O} = -[k_{1}C_{P} + k_{2}C_{O} + k_{4}C_{A}]C_{O}S_{O}\zeta$$
(1.33)

$$R_{A} = -[k_{4}C_{A} - k_{1}C_{P}]C_{O}S_{O}\zeta$$
(1.34)

$$R_D = -[k_3 C_D - k_2 C_O^2] S_O \zeta \tag{1.35}$$

Здесь
 $\xi-$ активность катализатора, рассчитываемая по уравнению

$$-\frac{d\zeta}{dt} = [k_3 C_D + k_4 C_A C_O]\zeta$$
(1.36)

С помощью данной модели возможно прогнозировать конверсию бутена и выход алкилата. Представленная разработка использовалась для моделирования пилотной установки алкилирования в ЮАР.

Модель алкилирования бензола 1-додеценом

В исследованиях [114,116,117] описана разработка модели алкилирования бензола додеценом при катализе нанесенной на силикагель фосфорновольфрамовой кислотой в реакторе со стационарным слоем катализатора.

Модель учитывает образование 2,3,4,5,6 – АБ, образованием ПАБ авторы пренебрегают. В результате были получены следующие выражения для скоростей реакций:

$$r_{2-\Phi A} = 402,783 \exp(\frac{-45,734}{RT})C_B C_D$$
(1.37)

$$r_{3-\Phi A} = 743,969 \exp(\frac{-46,649}{RT})C_B C_D$$
(1.38)

$$r_{4-\Phi A} = 792,109 \exp(\frac{-48,080}{RT})C_B C_D$$
(1.39)

$$r_{5-\Phi A} = 892,208 \exp(\frac{-48,080}{RT})C_B C_D$$
(1.40)

$$r_{6-\Phi A} = 217,870 \exp(\frac{-48,225}{RT})C_B C_D$$
(1.41)

В работе [118] приводится математическое описание процесса алкилирования длинноцепочечных олефинов на твердых катализаторах типа La₂O₃, LaOCl, and LaCl₃. Особенностью моделирования является учет зависимости активности катализатора от его кислотности. Кинетическая модель алкилирования, включая влияние активности катализатора, описывается следующим образом:

$$-\frac{dC_A}{d\tau_W} = k \cdot a \cdot C_A , \qquad (1.42)$$

где τ_W — время контакта, ч.; k – константа скорости реакции; α - коэффициент активности катализатора.

$$a = e^{-k_d \cdot t},\tag{1.43}$$

где *k*_d – константа дезактивации катализатора; *t* – астрономическое время, ч.

Значения *k* и *k*_d оцениваются с использованием экспериментальных данных через итерацию Гаусса-Ньютона.

Таким образом, процесс HF-алкилирования бензола можно отметить, что моноолефинами на сегодняшний день не имеет детального математического описания, в отличие от других процессов алкилирования, в особенности, на твердых катализаторах. В то же время, очевидна общность подходов к моделированию процессов алкилирования в России и за рубежом, а значит, возможна разработка уникальной модели процесса с учетом его физикохимической сущности, основываясь мировом опыте моделирования процессов на алкилирования.

В последние годы наблюдается активное развитие методов моделирования этих процессов как в России, так и зарубежом, причем прослеживается общность подходов к моделированию процессов алкилирования в разных странах. Существует возможность для создания уникальных моделей, которые учитывают физико-химическую природу процессов алкилирования.

1.5. Технологические оформление и математические модели процессов сульфирования углеводородов

1.5.1. Виды используемого сырья и области применения продуктов сульфирования

Существует два основных типа АБ, различающихся по структуре алкильной цепи: «жесткие» и «мягкие». «Жесткие» АБ, в отличие от «мягких», имеют более сложные разветвленные цепи, что делает их менее подверженными биоразложению. Процесс получения линейных АБ осуществляется путем каталитического алкилирования бензола олефинами или их смесями с парафинами в присутствии HF-катализатора, либо путем реакции хлорпарафинов с бензолом в присутствии AlCl₃. Другим важным типом сырья для процесса алкилирования являются первичные спирты [119].

Для синтеза анионных ПАВ используются этоксилаты первичных спиртов, имеющие 2-3 молекулы этиленоксида.

54

Альтернативным сырьем для процесса сульфирования альфа-олефины и метиловые эфиры жирных кислот. Альфа-олефины, получаемые при олигомеризации этилена, обладают высокой реакционной способностью благодаря наличию двойной связи, что делает их подходящими для взаимодействия с сульфирующими агентами, такими как H₂SO или *SO*₃. Метиловые эфиры могут быть синтезированы путем переэтерификации триглицеридов или прямой этерификации жирных кислот.

При сульфировании многоядерных ароматических соединений образуются так называемые «зеленые кислоты». Эти соединения обладают водорастворимостью и, как правило, нерастворимы в нефтяном масле. Их уникальные свойства позволяют применять их в производстве моющих средств, таких как стиральные порошки и средства для мытья посуды. Зеленые кислоты обладают высокой поверхностной активностью, что позволяет им эффективно удалять загрязнения и жиры. Кроме того, их экологическая безопасность и низкая токсичность привлекательными для производителей. Сульфирование ароматических делают ИХ углеводородов с одним ароматическим ядром и парафиновыми или нафтеновыми боковыми цепями приводит к образованию «красных кислот», которые обладают высокой растворимостью и стабильностью в масляной среде и могут использоваться в производстве различных смазок, которые требуют надежной защиты от износа и коррозии. Их способность образовывать прочные пленки на металлических поверхностях делает их незаменимыми в автомобильной, авиационной и других отраслях, где важна защита механизмов от трения и износа [120].

Сульфирующие агенты

Наиболее часто в качестве сульфирующих агентов используют SO₃, серную кислоту и олеум. При сульфировании олеумом и SO₃ температура обычно изменяется в диапазоне от –10 до 60°C.

Сульфирование серной кислотой

Реакция сульфирования углеводородов H₂SO₄ является обратимой и экзотермической, тепловой эффект реакции также обусловлен разбавлением кислоты образующейся водой.

$ArH + H_2SO_4 \Leftrightarrow ArSO_2OH + H_2O$

Тепловой эффект зависит от исходной концентрации H₂SO₄ и составляет около 145 кДж/моль. Равновесие реакции сдвинуто в сторону образования продуктов, но возможно проведение обратного процесса с целью разделения изомерных алкилбензолов при повышении температуры и одновременной отгонке углеводорода.

Сульфирование олеумом и SO₃

Сульфирование ароматических соединений олеумом протекают в две стадии. Первая состоит в превращении избыточного SO₃:

$$ArH + H_2SO_4 \cdot SO_3 \rightarrow ArSO_2OH + H_2SO_4$$

Эта реакция необратима, ее тепловой эффект достигает 180 кДж/моль для 20%-ного олеума. Во второй стадии в сульфировании участвует серная кислота.

Сульфирование триоксидом серы

$$ArH + SO_3 \rightarrow ArSO_2OH$$

Эта реация необратима, протекает практически мгновенно и является одной из самых экзотермических реакций в органическом синтеза (тепловой эффект достигает 217 кДж/моль).

При гетерофазном процессе скорость процесса определяется диффузионным фактором, интенсивностью перемешивания и отвода выделяющегося тепла.

Вследствие высокой сульфирующей активности олеумоа и SO₃, при сульфировании АБ этими соединениями протекает значительное число побочных реакций. При сульфировании олеумом и SO₃ протекает реакция образования сульфонов:

$$2ArH + 2SO_3 \rightarrow ArSO_2Ar + H_2SO_4$$

Эта реакция характерна при сульфировании бензола и в незначительной степени при сульфировании АБ. Также в кислой среде протекают реакции образования ангидридов АБСК:

$$2ArSO_2OH + SO_3 \rightarrow (ArSO_2)_2O + H_2SO_4$$

При взаимодействии с водой ангидриды АБСК образуют целевые продукты.

Скорость протекания описанных побочных реакций регулируют путем поддержания оптимального соотношения реагентов, способом их перемешивания, оптимальными значениями температуры [121].

1.5.2. Продукты процессов сульфирования

Сульфонаты, которые получают в результате сульфирования органических веществ (АБ, сульфаты первичных спиртов, сульфонаты альфа-олефинов, метиловых эфиров и т.д.) используются в производстве различных бытовых моющих средств, жидкостей для мытья посуды, косметических средств [122–124]. Кроме того, сульфокатиониты, полученные из сульфокислот, находят применение в производстве специальных текстильных покрытий, которые обеспечивают защиту от загрязнений и воздействия внешней среды [125].

Несмотря на широкое применение ионообменные смол, наиболее масштабным направлением в области сульфирования является производством ПАВ типа алкиларилсульфонатов. Такие соединения имеют гидрофобную часть, которая представлена связанной с ароматическим ядром алкильной группой, и гидрофильную часть, представленную сульфонатной группой SO₂ONa.

В зависимости от источника и метода получения, сульфонаты делятся на два основных вида: нефтяные и синтетические. Нефтяные сульфонаты представляют собой продукты сульфирования алкилароматических углеводородов, содержащихся в нефтяных фракциях. Синтетические сульфонаты могут быть получены путем сульфирования различных алкенов, алкинов и других углеводородов.

При взаимодействии нефтяных фракций с олеумом происходит образование алкиларилсульфонатов, представленных смесью соединений, различающихся по длине цепи, количеству алкильных групп и наличием конденсированных ядер. Образующиеся сульфокислоты могут быть растворимыми в воде или масле в зависимости от молекулярной массы исходного сырья.

Преимуществом нефтяных сульфонатов над синтетическими аналогами является их более низкая себестоимость и широкая применимость. Они являются высокоэффективными присадками к маслам, эмульгаторами и деэмульгаторами в нефтяной промышленности, ПАВ для флотации руд. Недостатками таких сульфонатов является обусловленный примесями масел неприятный запах и темный цвет, что ограничивает их применимость в качестве компонентов моющих средств.

Установлено, что моющие свойства полученных алкиларенсульфонатов зависят от строения алкильной цепи, достигая максимума при наличии 11-14 атомов углерода в боковой цепи группе и при 2, 3-м положении фенилсульфонатной группы в алифатической углеродной цепи. Увеличение разветвленности алкильной группы приводит к снижению поверхностноактивных свойств, так же как и наличие двух алкильных групп в ядре.

Исходя из этих данных, в качестве сырья для сульфирования предпочтительно AБ использовать с алкильной группой $C_{11}-C_{14}$. При этом использование додецилбензолсульфонатов, получаемых из тетраметра пропилена, запрещено в связи с остро стоящей проблемой биоразлагаемости алкильной группы. Процесс получения этих веществ включает несколько стадий. Сначала фракция парафинов нормального строения подвергается дегидрированию на катализаторе из платины. Затем происходит алкилирование бензола олефинами в присутствии HF, после чего следует стадия сульфирования АБ серным ангидридом.

Алкиларенсульфонаты широко применяются для производства моющих композиций для стирки изделий из ткани и шерсти, мытья различной тары и посуды, в качестве отбеливателей и т.д. Имея в своем составе разветвленную боковую цепь, эти бесцветные твердые

57

кристаллические вещества хорошо растворяются в воде. Растворимость снижается при уменьшении степени разветвленности алкильной цепи.

В промышленности используются различные типы установок для проведения процессов сульфирования, в зависимости от свойств и состава сырья.

1.5.3. Типы и конструкционные особенности реакторов сульфирования

Реакторы отличаются по типу и бывают однотрубными, многотрубными, барботажными, с вращающимся уплотненным слоем [25,70,126,127].

MeccanicheModerne [128]

Реактор MeccanicheModerne, который был впервые представлен на рынке в начале 70-х годов, стал первым реактором сульфирования с использованием технологии падающей пленки. Этот инновационный продукт был разработан в Италии. Позже, на основе данной технологии, компания AlliedChemicalCorporation (США) запатентовала свою версию реактора, известную как FFR.

Peaktop MeccanicheModerne имеет наименьшую производительность среди всех моделей, которая составляет 80 кг/ч. Он состоит из трубы длиной 6 метров и диаметром 35 мм. Газовоздушная смесь SO₃ подается сверху вдоль пленки органического сырья, что позволяет достичь высокой степени реакции. Выделяемое тепло отводится с помощью охлаждающей разработанные волы. Более поздние модели реакторов, на основе технологии MeccanicheModerne, стали многотрубными. В этих моделях увеличение мощности достигается не за счет добавления новых параллельных труб, а за счет увеличения диаметра существующих трубок. Это позволяет повысить эффективность процесса, сохраняя при этом компактные размеры оборудования.

Chemithon (США) (рис. 10) [129]



Рисунок 10 – Конструкция однотрубного peaktopa Chemithon

Конструктивно реактор представляет собой пару концентрических трубок (1), которые формируют кольцевой зазор (2) толщиной от 5 до 10 миллиметров и длиной 1500 мм. Верхняя часть кольцевого промежутка содержит дополнительную трубку (3), длина которой варьируется от 100 до 300 миллиметров.

Сырье (4) подается через трубки и распределительные каналы (5). Эти элементы обеспечивают равномерное распределение исходных веществ по внутренней поверхности наружной трубки (6) и наружной поверхности внутренней трубки (7).

Газовая смесь, содержащая от 3 до 8 %об. SO₃ (8), подаётся через верх реактора (9) в кольцевой зазор (2) и двойную трубку (3). Это позволяет газу равномерно поступать в реакционные зоны. Двойная трубка играет ключевую роль в распределении SO₃ как в верхней, так и в нижней реакционной зоне (11). Теплосъем осуществляется путем использования охлаждающей воды (12), циркулирующей в охлаждающей рубашке (14).

Реакторы Chemithon также могут быть многотрубными (рис. 11).



Рисунок 11 – Конструкция многотрубного peaktopa Chemithon

Ballestra (Италия) (рис. 12) [57]



Рисунок 12 – Конструкция peaktopa Ballestra

Конструкция реактора Ballestra изображена на рис. 12. Реакционные трубы (5) имеют длину до 10 м и внутренний диаметр 25 мм, а также оснащены распределительной системой. Органическое сырье (2) равномерно подается в трубки реактора и стекает вниз в виде пленки (3) по внутренней поверхности труб (1). Содержание SO₃ в газовой смеси (4) достигает 5,5% об.

Хладагентом является охлаждающая вода (6), поступающая через две секции охлаждающей рубашки (7).

Mazzoni (Италия) (рис. 13) [130]

Реактор MAZZONI представляет собой вертикальную конструкцию, в которой расположены реакционные трубки (1). Особенностью этой конструкции является наличие отдельной охлаждающей рубашки (2) для каждой реакционной трубки. Это позволяет более эффективно контролировать температурный режим внутри реактора и предотвращает перегревание сырья. Распределительное устройство (4)обеспечивает равномерное распределение жидкого сырья (3) по всей площади реакционной камеры (9). Реакционная камера имеет специальные трубки, которые способствуют равномерному распределению тепла и веществ. Газораспределительное устройство (7) играет важную роль в процессе замедления реакции. Подача воздуха (8) между пленкой органического сырья (5) и разбавленным SO₃ (6) позволяет контролировать скорость реакции, что особенно важно для предотвращения нежелательных побочных процессов (рис. 13).



Рисунок 13 – Конструкция реактора Mazzoni

LION Т-О (Япония) (рис. 14) [131]

Пленочный Т-О реактор практически не используется за пределами Японии по причине технической сложности конструкции. Единственной областью его применения является производство олефинсульфонатов.



Рисунок 14 – Конструкция LION Т-О реактора

На рис. 14 более подробно показана конструкция сульфоратора с падающей пленкой LION Т-О с кольцевым зазором. Конструкция аппарата аналогична реактору CHEMITHON, длина его составляет приблизительно 2 м., а диаметр до 1 м. Эти параметры могут варьироваться в зависимости от предполагаемой мощности аппарата, что позволяет адаптировать его под различные производственные нужды.

В отличие от реактора CHEMITHON, в конструкции LION Т-О реализовано специальное распределительное устройство (8). Воздух подается между разбавленным SO₃ и пленкой органической жидкости, которые разделены двойной трубой. Это создает так называемую «воздушную завесу», которая затрудняет диффузию SO₃ к поверхности пленки и замедляет реакцию. Сырье (7) подается по стенкам реакторной трубы, что обеспечивает равномерное распределение по всей длине аппарата. Охлаждающая вода (10) используется для отвода тепла, образующегося в результате реакции, что позволяет поддерживать оптимальную температуру процесса.

Реактор с вращающимся уплотненным слоем SpinChem (Швеция) [132]

Реактор, разработанный компанией SpinChem AB, представляет собой устройство, предназначенное для проведения процесса сульфирования AБ в непрерывном режиме. Основные элементы конструкции включают ротор, неподвижный корпус и специальные впускные и выпускные отверстия для жидкости. Общая схема представлена на рис.15.



Рисунок 15 – Принципиальная схема установки SpinChem для сульфирования алкилбензола

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

Внутри реактора установлена сетка из нержавеющей стали, обладающая высокой пористостью, равной 0,9, и удельной поверхностью, достигающей 500 м²/м³. В процессе работы реактора SO₃ и АБ подаются в реактор в жидком состоянии. Они распыляются в виде дисперсной фазы через три отверстия диаметром 1,5 мм, расположенные в распределителе жидкости, который находится в центре реактора.

Реактор оснащен сеткой из нержавеющей стали с пористостью 0,9 и удельной поверхностью 500 м²/м³. Через три отверстия диаметром 1,5 мм в распределителе осуществляется распыление реагентов на сетку. Это создает облако дисперсной фазы, что позволяет увеличить площадь контакта между реагентами и поверхностью сетки.

Жидкость, проходя через набивку реактора, разделяется на мелкие капли, что повышает скорость массопереноса между элементами жидкости. Постоянство мольного отношения SO₃:АБ регулируется объемным расходом SO₃ в соответствии с его начальной концентрацией. Контроль над температурой в реакторе осуществляется с помощью водяной рубашки.

Барботажный реактор [70]

Конструкция барботажного реактора изображена на рис. 16.



Рисунок 16 – Барботажный реактор

Конструкция аппарата представлена цилиндрическим сосудом, оснащенным на дне газораспределителем, обеспечивающим разбрызгивание пузырьков газа в жидкую фазу. Преимуществом реактора является высокая интенсивность тепло– и массопереноса.

1.5.4. Принципиальные технологические схемы и технологические параметры процессов сульфирования ароматических соединений

Технологии сульфирования ароматических соединений сталкиваются с рядом значительных проблем, одной из которых является наличие отходов сульфирующего агента в сульфомассе. Это затрудняет дальнейшую переработку и требует разработки более эффективных технологий снижения содержания кислот и солей в продуктовом потоке, что требует более полного использования сульфосоединений.

При сульфировании серной кислотой образуется вода, которая может отделяться в виде азеотропной смеси с превращенными углеводородами.

Для летучих ароматических углеводородов, таких как бензол и толуол, применяется сульфирование «в парах». Для высококипящих соединений, таких как ксилолы, необходимо вводить третий агент, увлекающий воду в составе азеотропной смеси.

Сульфирование «в парах» эффективно протекает при высоких температурах, колеблющихся от 160 до 180 °C. Эти температуры способствуют более полному взаимодействию ароматических углеводородов с серной кислотой и обеспечивают удаление воды. При достаточно высокой температуре или сульфировании в вакууме введение третьего

64

агента становится необязательным, что упрощает процесс и снижает затраты на его реализацию.

На рис. 17 изображена схема реакционного узла для непрерывного сульфирования бензола "в парах".



Рисунок 17 - Схема сульфирования бензола «в парах»

Первым этапом является подготовка бензола, для чего бензол проходит предварительное испарение и нагрев, что позволяет удалить возможные примеси и подготовить его к дальнейшим реакциям. В процессе подготовки также используется оборотный бензол, что способствует экономии ресурсов и снижению затрат на производство. осле подготовки бензол подается в сульфоратор I. В этот реактор непрерывно подается серная кислота с концентрацией от 90 до 93%. Пары бензола барботируются в 4-6-кратном избытке. После завершения реакции продуктовая смесь перетекает в реактор 2, где процесс сульфирования проходит на колпачковых тарелках. Это устройство обеспечивает эффективное разделение фаз и максимальное взаимодействие между парами бензола и сульфомассой. При движении сульфомассы сверху вниз, концентрация сульфокислоты увеличивается, в то время как концентрация H₂SO₄ снижается. Из куба реактора 2 сульфомасса направляется на дальнейшую нейтрализацию или дистилляцию с целью обеспечения высокой степени очистки полученных продуктов [133].

Одним из наиболее эффективных способов сульфирования является использование олеума, который представляет собой раствор серного ангидрида (SO₃) в серной кислоте. Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным сульфированием серной

кислотой. Олеум содержит значительно большее количество SO₃ по сравнению с серной кислотой, что позволяет снизить удельный расход сульфирующего агента. Реакции с олеумом происходят быстрее, что позволяет сократить время обработки.

Непрерывное сульфирование олеумом представляет собой более сложную технологию, предполагающую использование каскада из трех-четырех реакторов с мешалками. По мере прохождения через каскад реакторов, сульфированные продукты постепенно выводятся из системы. На рис. 18 представлена схема технологии непрерывного сульфирования ароматических соединений олеумом с использованием двух реакторов.



Рисунок 18 – Реакционный узел для сульфирования олеумом

На первом этапе процесса происходит смешение олеума с охлажденной реакционной массой. Этот этап осуществляется на всасывающей линии насоса *3*, где олеум подается в реактор. Первый реактор, в который поступает смешанная масса, оснащен выносным холодильником *2*, что предотвращает перегрев и образование побочных продуктов. В качестве хладагента используется вода. В последующих реакторах температура постепенно повышается. Каждый последующий реактор также оборудован системами охлаждения, предназначеннных для поддержания оптимальной температуры процесса [133].

Одним из самых эффективных сульфирующих агентов является SO₃. Сульфирование с помощью SO₃ позволяет существенно сократить количество необходимого сульфирующего агента и минимизирует выбросы вредных веществ в атмосферу.

Существуют два варианта сульфирования ароматических соединений SO₃. В первом варианте процесс аналогичен сульфированию спиртов и олефинов, что позволяет применять схожие конструкции реакторов и технологические режимы.

Второй подход к сульфированию ароматических соединений включает использование жидкого диоксида серы SO₂, в котором растворены реагенты. Отведение тепла происходит за счет испарения SO₂.

Конструкция сульфирования в жидком диоксиде серы представлена на рис. 19.



Рисунок 19 – Реакционный узел сульфирования ароматических соединений жидким диоксидом серы

Процесс начинается с окисления SO_2 до SO_3 с использованием технического кислорода. Полученный SO_3 с алкилароматическими углеводородами подаются на тарелку реактора. При попадании раствора на стенку корпуса реактора, образуется стекающая пленка, в которой происходит сульфирование ароматических соединений. После завершения реакции в реакционной смеси остается некоторое количество не прореагировавшего SO_2 (до 5%). Для удаления остаточного SO_2 смесь нагревают и направляют в вакуумный испаритель [133].

Несмотря на развитие технологии АБСК, спрос на новые идеи по улучшению существующей технологии, а также требования к качеству продукта продолжают расти. В связи с этим ведущие ученые и исследователи активно ищут пути повышения эффективности основных стадий производства АБСК.

1.5.5. Мировой опыт моделирования и оптимизации процессов сульфирования. Решение прикладных задач с применением математических моделей реакторов сульфирования

Существует целый ряд литературных источников, в которых детально исследуется процесс сульфирования ароматических углеводородов. Некоторые исследователи изучают природу сульфокислоты и состав несульфированного остатка в [134–136]. Согласно мнению

авторов, сульфирование как значимый этап производств АБСК осложнен образованием побочных компонентов – сульфонов и несульфированных углеводородов, что в свою очередь негативно отражается на показателях эффективности процесса. В работах [26,137,138] описана природа старения АБСК, механизм изменения цвета АБСК и предложены способы их стабилизации. Попытки выявить закономерности изменения технологических параметров процесса сульфирования предприняты в работах [139–142].

В настоящее время наиболее перспективным является проведение процесса сульфирования алкилбензолов в тонких пленках смесью серного ангидрида с инертным разбавителем. Получаемые таким образом сульфокислоты имеют высокие показатели качества, в процессе достигается высокая глубина сульфирования и небольшое содержание побочных продуктов в выходном потоке. Однако протекание побочных реакций приводит к снижению глубины сульфирования, снижению качества получаемого продукта. Основной проблемой, возникающей при протекании сульфирования углеводородов, является образование компонентов с высокой вязкостью. Патентный анализ показал следующие основные пути преодоления данной проблемы.

Один из способов, согласно изобретению [143], требует обеспечения перепада давления между входным и выходным концами реактора, достаточного для придания газообразному агенту возрастающей скорости вниз по потоку. Перепад давлений приводит к увеличению скорости в направлении вниз по потоку, поскольку определенный вес газа при более низком давлении в нижней части реактора имеет больший объем, чем газ в верхней части реактора с более высоким давлением. Соответственно, этот больший объем газа должен двигаться с большей скоростью для прохождения через реактор. Возрастающая скорость газообразного агента используется для утончения вязкой пленки продукта реакции и увеличения площади реакционной поверхности. Такой способ обеспечивает получение продукта сульфирования с выходом 88 – 90 % мас.

Одним из наиболее эффективных методов контроля образования сульфонов является использование неорганических сульфатов, в частности сульфата натрия. При взаимодействии с серным ангидридом (SO₃) сульфат натрия снижает его активность, что позволяет регулировать количество образующихся сульфонов. Это происходит благодаря тому, что сульфат натрия образует комплексные соединения с серным ангидридом [144].

Помимо неорганических сульфатов и карбоновых кислот ингибирующее действие проявляют карбоновые ангидриды, карбоновые кислоты, перкарбоновые кислоты, карбоновые эфиры, фосфатные эфиры, кетоны, эфиры и амиды. Эти соединения способны препятствовать образованию сульфонов при сульфировании ариловых и короткоалкилцепочечных алкиларильных соединений [145].

Эти подходы к ингибированию сульфонов проблематичны для крупномасштабных непрерывных процессов сульфирования алкилароматического сырья в пленочных реакторах по двум причинам. Во-первых, ингибиторы, такие как сульфат натрия, нерастворимы в типичном алкилароматическом сырье. Во-вторых, ингибиторы, такие как ацетон, очень летучи, что приводит к потере ингибитора и возможным проблемам обеспечения безопасности.

Существует подход к оптимизации процессов сульфирования АБ с помощью использования эффективных распределительных устройств. В патенте [146] описан реактор, состоящий из трубок с внутренним диаметром около 11 мм, в котором распределение жидкого реагента осуществляется с помощью форсунок, способных создавать большой перепад давления по сравнению с перепадом давления в реакционных трубах. Согласно [147], кольцевой турбулентный поток жидкого органического соединения создается на внутренних стенках трубы за счет продувки инертным газом, так как в центральную зону трубы вводится смесь триоксида серы и другого инертного газа-разбавителя. Этот метод подходит для мелкосерийного производства. Лабораторный прибор, основанный на этом принципе, включает реакционную трубку с нисходящим вертикальным потоком, имеющую внутренний диаметр 5 мм.

В [148] раскрыт непрерывный процесс, который включает введение сульфируемой органической жидкости на вращающуюся реакционную поверхность в виде тонкой пленки. Вращение реакционной поверхности происходит с такой скоростью, что тонкая пленка непрерывно перемещается к периферии реакционной поверхности, разделяя реакционную происходит поверхность областей. В каждой области на множество осаждение количества газообразного триоксида серы поверх жидкой пленки, контролируемого поддержание давления во время реакции на уровне ниже атмосферного, регулирование температуры реакционной поверхности, перемещение продукта реакции центробежным действием к периферии реакционной поверхности и непрерывный сбор продукта реакции.

Независимо от вида сырья и конструкции реактора сульфирования, практически всем технологиям сульфирования присущи схожие технологические особенности. В первую очередь, это высокая экзотермичность процесса сульфирования и необходимость организации отвода избыточного тепла. Во-вторых, в процессе сульфирования в результате протекания реакций повышается вязкость реакционной среды в связи с накоплением в ней побочных продуктов. Это вызывает определенные проблемы при эксплуатации оборудования, связанные с необходимостью его промывки.

В то же время, оптимальное регулирование основных управляющих параметрами процесса сульфирования позволяет снизить интенсивность образования побочных продуктов и увеличить срок стабильной работы оборудования.

69

Основными параметрами, определяющими эффективность проведения процесса сульфирования, являются: температурный режим, мольное соотношение сульфирующего агента и АБ, равномерность распределения компонентов в реакционной смеси.

Таким образом, сульфирование является важным этапом синтеза СМС. Оптимизация этого процесса позволяет повысить выход и качество продукции, а также снизить затраты и негативное воздействие на окружающую среду. Одним из ключевых инструментов для достижения этих целей является математическое моделирование.

В 60-х годах 20 века М.Г. Слинько разработан иерархический подход к моделированию каталитических реакторов, который является основой для дальнейших исследований в этой области [149]. Иерархический подход позволяет разбивать сложные процессы на более простые подзадачи, что упрощает их анализ и оптимизацию. Касательно математического моделирования существуют различные подходы к моделированию реакторов сульфирования АБ (таблица 3).

Авторы	Год разработки	Особенности математической модели
Джонсон и Кринес	1974	Отсутствие уноса капель жидкости в газовый сердечник Отсутствие захвата пузырьков газа в пленку жидкости Турбулентное течение в жидкой и газовой фазах Скорость реакции контролируется газовой фазой
Дэвис, Оуверкерк и Венкатеш	1979	Включены осевые и радиальные координаты Ламинарное течение жидкой фазы, газовый поток турбулентный Полуэмпирические коэффициенты массопереноса
Гонсалес Г.	1988	Ламинарное течение жидкой фазы, с возможным волнообразованием в связи с турбулентностью газовой фазы Падение давления, тепломассоперенос установлены по экспериментальным данным
Дабир Б. и соавторы	1996	Допущения о турбулентной диффузии, вызванной волнами Допущение о физической адсорбции SO ₃ в жидкой фазе.

Таблица 3 – Математические модели реакторов сульфирования

Продолжение таблицы 3

Авторы	Год разработки	Особенности математической модели	
Федерико И. Таленс-Алессон	1999	Корреляции для сопротивления трения между газом и жидкостью получают для каждого конкретного реактора Межфазные эффекты связаны с фактором шероховатости	
Торрес-Ортега и соавторы	2009	Реакция протекает на границе газ/жидкость Радиальная координата в жидкой пленке не учитывается Расчет производится с использованием итерационного метода Падение давления не учитывается	
Винченсо Руссо и соавторы	2018	Динамика течения жидкости рассматривается как сумма ламинарного и турбулентного, по причине турбулентности газовой фазы Массовый и тепловой балансы описывают газовую и жидкую фазу по осевым и радиальным координатам Корреляции, используемые для прогнозирования тепломассообмена и падение давления	

В 1974 г. [55] предложено способ расчета коэффициентов тепломассопереноса по модифицированным уравнениям Шервуда и Нуссельта для математического описания пленочного реактора сульфирования. Модель адекватно описывает изменение концентраций веществ и температуры в сравнении с обработанными экспериментальными данными. При этом не учтено влияние технологических параметров процесса на толщину пленки АБ.

В 1979 в работе [56] авторами описан профиль скорости плёнки стекающей жидкости. Так же, как в [55], в основе лежит допущение о лимитировании массопереноса SO₃ в газовой фазе. В рассматриваемом процессе предполагается линейный температурный профиль в радиальном направлении. При моделировании используются полуэмпирические коэффициенты массопереноса. Режим течения пленки жидкости – ламинарный режиме, а газа –турбулентный.

В 1988 г. [141] предложена математическая модель процесса сульфирования АБ в пленочном реакторе, учитывающая массоперенос в жидкой и газовой фазах и позволяющая рассчитывать показатели процесса с погрешностью 5%. В математической модели учтен ламинарный режим течения пленки жидкости с возможным волнообразованием за счет турбулентности газовой фазы.

В 1996 г. в статье [58] представлена комплексная модель для реакторов с падающей пленкой с экзотермической химической реакцией в жидкой пленке. Модель учитывает

гидродинамику, процессы массо- и теплопереноса, преобладающие в жидкой пленке. В предлагаемой модели не вводится никаких корректирующих параметров. Модель позволяет прогнозировать степень превращения, толщину жидкой пленки и изменение температуры по длине реактора. Погрешность прогнозирования для степени сульфирования додецилбензола находятся в пределах 7 % от лабораторных данных. Предлагаемая модель может быть пригодна для использования при проектировании и эксплуатации промышленных реакторов сульфирования со стекающей пленкой.

В 1999 г. [150] разработана модель на основе [58]. Предложенная улучшенная модель адекватно описывает процесс в промышленных условиях [55]. При ее конкретном применении к реакциям сульфирования/сульфатирования, в производстве анионных ПАВ, улучшенная модель обеспечивает более точный прогноз относительно выработки целевого продукта.

В 2009 [126] предложена модель пленочного реактора, учитывающая турбулентный режим в газовой и жидкой фазах как жидкая, так и газовая фазах, а также протекание реакции на границе раздела фаз газ/жидкость и внутри пленки жидкости. Для расчета использовался итерационный метод, позволяющий учитывать изменения в характеристиках потока и реакционной среды.

В 2018 году предложена модель процесса сульфирования в многотрубном пленочном реакторе итальянской фирмы *Ballestra*, которая описывает движения жидкой фазы в смешанном ламинарно-турбулентном режиме, а газовой фазы в турбулентном состоянии. Также в модели используется безразмерная форма уравнений массового и теплового баланса, что позволяет учитывать изменения толщины пленки АБ вдоль оси реактора [151]. Целю работ [152,153] являлась оценка количественного влияния алкильных компонентов на эффективность производства АБСК.

Несмотря на неоспоримую научную новизну и возможность прикладного использования, большинство представленных разработок является разрозненными научными исследованиями, которые не могут применяться в комплексной оптимизации технологии синтеза АБСК. Таким образом, вопрос исследования и оптимизации конструкционных параметров и условий проведения процесса, эксплуатируемых на данный момент реакторов алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ в многостадийной технологии синтеза ПАВ, не был изучен даже в исследованиях мирового уровня.
2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования – реакторы жидкофазных процессов для переработки парафинов С9-С14 в компоненты АБСК.

Предмет исследования – физико-химические закономерности жидкофазных процессов переработки парафинов C₉-C₁₄ в компоненты АБСК, протекающие в условиях загрязнения реакционных сред.

При выполнении диссертационного исследования была выполнена обработка и анализ экспериментальных данных, полученных на действующей промышленной установке синтеза АБСК (Приложение А) и представляющих собой материальные и тепловые балансы потоков реакторных и сопряженных процессов, а также значения технологических параметров при широком диапазоне изменения состава и расхода сырья.

Методология проведения исследований основана на стратегии системного анализа и иерархической структуре описания химико-технологических систем, предложенная член.-корр. РАН М.Г. Слинько, которая включает последовательное изучение процессов на разных уровнях: микроуровень, уровень элементарного акта, уровень аппарата, уровень ХТС (взаимосвязи аппаратов).

Такая стратегия применима для повышения эффективности и прогнозирования процессов переработки многокомпонентных смесей с учетом сопряженности всех аппаратов XTC. Прогностические модели представляют собой математические конструкции, которые позволяют предсказывать результаты процессов на основе различных входных параметров. В контексте нефтепереработки такие модели помогают оценивать влияние условий процесса – температуры, давления и состава сырья – на конечный продукт. Для оценки адекватности разработанных математических моделей использовались методы математической статистики.

Помимо этого, в работе использованы экспериментальные методы для исследования состава сырья и продуктов (ИК-спектроскопия, хроматография), а также квантово-химические методы для расчёта индивидуальных термодинамических свойств углеводородов и реакций, реализованные в прикладной программе Gaussian (метод DFT).

2.1. Описание технологической схемы производства АБСК

Производство АБСК на основе технологии UOP реализовано на предприятии ООО «Киришинефтеоргсинтез», г. Кириши, Ленинградская область. Комплекс производства АБСК

включает несколько ключевых технологических блоков, обеспечивающих последовательную переработку углеводородного сырья в конечный продукт.

Первым этапом производства является отделение целевой фракции парафинов C₉-C₁₄ из более широкой фракции C₁₀-C₂₀ на установке предварительного фракционирования, где с помощью различий в температуре кипения компонентов осуществляется их разделение. Выделенная фракция парафинов проходит через блоки дегидрирования и гидрирования. На этом этапе происходит превращение парафинов в смесь н-парафинов и н-олефинов. Полученные н-парафины и н-олефины направляются в реактор HF-алкилирования. Образующиеся в процессе алкилирования АБ направляются многотрубный пленочный реактор для сульфирования серным ангидридом с получением АБСК [13].

Блок-схема потоков комплекса производства АБСК представлена на рис. 20.



Рисунок 20 – Блок-схема комплекса производства АБСК по технологии UOP

Линейные парафины, поступающие с установки предфракционирования, подвергаются дегидрированию в попеременно работающих реакторах *la*, *lb*. В процессе используется высокоселективный и активный платиносодержащий катализатор, позволяющий проводить процесс дегидрирования парафинов при высоких объемных скоростях. При стандартных технологических условиях степень превращения н-парафинов в олефины селективность по олефинам составляет 90%. Помимо них в процессе дегидрирования образуется смесь легких продуктов крекинга, диолефинов, ароматических углеводородов и водорода. Одной из главных проблем технологии дегидрирования является образование аммиака. Основной причиной его образования являются азотные соединения, присутствующие в исходном сырье. При высоких температурах и определенных условиях эти соединения могут разлагаться, образуя аммиак, который, в свою очередь, может реагировать с другими компонентами процесса. Образование аммиака не только снижает эффективность дегидрирования, но и приводит к образованию солей, которые осаждаются на внутренних поверхностях аппаратов. Помимо азотных соединений, негативную роль в процессе дегидрирования играют хлориды и фториды, которые могут присутствовать в рециркуляте из блока алкилирования. Эти соединения действуют как кислотные центры, усиливающие побочные реакции изомеризации и крекинга парафинов. Применение методов очистки, таких как использование Al₂O₃, позволяют минимизировать эти проблемы и значительно повысить эффективность дегидрирования.

Правильное хранение сырья, предназначенного для дегидрирования, является критически важным аспектом. Необходимо избегать его контакта с воздухом, так как кислород может инициировать окислительные процессы. Эти процессы приводят к образованию полимеров, которые могут действовать как каталитические яды. Полимеры, образовавшиеся в результате окисления, могут блокировать активные центры катализаторов, что значительно снижает эффективность последующих химических реакций.

Существенным фактором для обеспечения эффективной работы катализатора является поддержание необходимой степени влажности газосырьевой смеси на входе в реактор дегидрирования. В условиях низкой влажности увеличивается скорость отложения кокса на катализаторе, снижается выход моноолефинов, протекают реакции крекинга с образованием легких углеводородов. При избыточной влажности интенсифицируются реакции крекинга за счет занятие молекулами воды активных центров катализатора. Регламентируемое проектом значение влажности составляет около 2000 ррт и регулируется дозированным впрыском деионизированной воды в систему.

Газопродуктовый горячий поток из реактора дегидрирования в сепараторе 2 разделяется на ВСГ, отправляемый на рецикл, и жидкую фазу, которая направляется в реактор гидрирования 3 для селективного превращения диолефинов в моноолефины.

Процесс гидрирования диолефинов осуществляется в жидкой фазе при давлении от 1 до 1,2 МПа. Для подавления побочных реакций и повышения селективности процесса в реактор вводится ДМДС. Оптимальная подача ДМДС обеспечивает массовое содержание серы в сырье от 1 до 2 ррт. Водород находится в растворенном состоянии, однако для предотвращения образования газовой подушки в реакторе предусмотрено регулирование расхода ВСГ.

75

Нормальная работа блока дегидрирования подразумевает выпуск фракций нормальных моноолефинов соответствующего качества и количества, а также обеспечение рабочих условий с целью продления максимального срока работы катализатора. Усредненные составы сырья и продукции блоков дегидрирования и гидрирования приведены в таблице 4 [13].

Тип образца	Состав		
•	Содержание, % мас.:		
	н-С9	не более 0,5	
	н-С10	от 9,8 до 9,9	
	н-С ₁₁	от 25,4 до 26	
	н-С ₁₂	от 35,5 до 36,0	
	н-С ₁₃	от 26,5 до 27	
	н-С ₁₄	не более 0,5	
	изопарафинов	не более 2	
Сырье олока оегиорирования — фракция С9-С14 н-парафинов	ароматических углеводородов	не более 0,5	
	молекулярная масса, г/моль	от 162 до 170	
	Содержание, ррт:	~ ~	
	серы	не более 5	
	азота	не более 1	
	бромное число, г Вг/100 мл	не более 0,2	
	цвет, APHA ²	не более 10	
	Содержание, % мас.:		
	н-С ₁₀	от 12,2 до 12,3	
	н-С11	от 27,8 до 28	
	н-С ₁₂	от 33,8 до 34,1	
	н-С ₁₃	от 22,1 до 22,2	
Сырье (рециркулят)	н-С ₁₄	не более 0,5	
	бензола	следы	
	АБ	следы	
	фторидов, ррт	не более 2	
	бромное число, г Вг/100 мл	не более 0,2	
	цвет по Сейболту ³	не менее 29	
	плотность, кг/м ³	от 712 до 786	
	бромное число, г Вг/100 мл	от 9 до 13	
	Содержание насыщенных, %		
	мас.:		
	н-С ₁₀	от 11,1 до 11,2	
Продукция блока дегидрирования: смесь н-парафинов и	н-С ₁₁	от 25,0 до 25,5	
пробукция опока оссибрирования. смесо и нарифинов и опефинов	н-С ₁₂	от 30,4 до 31,0	
олефинов	н-С ₁₃	от 19,8 до 20,3	
	н-С ₁₄	Не более 0,4	
	изопарафинов	Не более 2,0	
	алкилароматических	Не более 3,0	

Таблица 4 – Составы сырья и продукции блоков дегидрирования и гидрирования

² Цвет АРНА, также называемый шкалой Хейзена и более подходящим как шкала платинового кобальта (Pt/Co), является стандартом цвета, названным в честь Американской ассоциации общественного здравоохранения. Первоначально он был предназначен для описания цвета сточных вод, но его использование расширилось, чтобы включить другие промышленные применения. АРНА color-это цветовая шкала, иногда называемая "индексом желтизны", которая используется для оценки качества жидкостей прозрачного или желтоватого цвета.

³ Цвет по Сейболту — это эмпирическое определение цвета светлых жидких нефтепродуктов по шкале от -16 (самый темный цвет) до +30 (самый светлый).

Продолжение таблицы 4

Тип образца	Состав		
	Содержание ненасыщенных, % мас.:	от 0.82 по 0.83	
Продукция блока дегидрирования: смесь н-парафинов и олефинов	H-C ₁₀ H-C ₁₁ H-C ₁₂	от 0,82 до 0,83 от 2,15 до 2,17 от 2,95 до 2,98	
шефинов	н-С ₁₃ н-С ₁₄ изоолефинов	от 2,18 до 2,21 не более 0,1 не более 0,2	
	диолефинов	не более 0,05	
	Содержание насыщенных, %		
		не более () 5	
	н-Су	от 10.9 до 11.1	
		от 25 3 до 25 7	
		от 30,4 до 30,9	
	$H C_{12}$	от 19.8 до 20.2	
	H-C ₁₄	Не более 0.1	
	изопарафинов и изоолефинов	Не более 2.5	
Сырье блока гидрирования: смесь парафинов, олефинов и	Солержание ненасышенных	110 001100 2.5	
диолефинов	% Mac ·		
	н-Со и ниже	не более 0.1	
	C ₁₀	не более 0.5	
	C_{11}	от 2.09 до 2.13	
	C_{12}	от 2,89 до 2,93	
	C ₁₃	от 2,12 до 2,16	
	С ₁₄ и выше	не более 2	
	диолефинов	не более 0,5	
	Молекулярная масса, г/моль	162-170	
	Содержание насыщенных, % мас.:		
	н-С9 и ниже	не более 0,5	
	C ₁₀	от 11,3 до 11,7	
	C ₁₁	от 25,3 до 25,5	
	C ₁₂	от 30,8 до 31,1	
	C ₁₃	от 20,2 до 20,8	
	С14 и выше	не более 0,1	
	изопарафинов и изоолефинов	не более 2	
Продукция блока гидрирования	Содержание ненасыщенных,		
	% мас.:		
	н-С9	не более 0,1	
	C ₁₀	не более 0.5	
	C ₁₁	от 2,11 до 2,18	
	C ₁₂	от 2,97 до 3,03	
	C ₁₃	от 2,19 до 2,24	
	С ₁₄ и выше	не более 2	
	диолефинов	не более 0,1	
	серы, ррт	не более 1,1	

Основные рабочие условия блоков дегидрирования и гидрирования представлены в таблице 5 [13].

Режим работы	Допустимые пределы	
Реактор дег	идрирования	
Давление на выходе, МПа	0,2	
Перепад температур, °С	от 0 до 30	
Объемная скорость подачи сырья, ч-1	от 18 до 29	
Мольное соотношение "водород:сырье»	от 6:1 до 7:1	
Реактор гидрирования		
Давление на входе, МПа	Не более 1,6	
Температура на выходе, °С	Не более 230	

Таблица 5 – Рабочие условия блоков дегидрирования и гидрирования

После завершения процесса гидрирования полученная жидкая фаза подается в отпарную колонну 4. Отпарная колонна служит для разделения компонентов смеси на основе их летучести. В этом процессе н-парафины и остаточные олефины, отделяются от более тяжелых фракций. После завершения разделения, очищенная жидкая фаза вместе с HF-катализатором направляется в реактор алкилирования 5, оснащенный ситчатыми тарелками. В этом реакторе происходит алкилирование бензола олефинами под давлением не менее 0,4 – 0,6 МПа.

Работа блока гидрирования в комплексе с работой блока алкилирования значительно улучшает качество АБ и ТА. Это можно наблюдать в данных, представленных в таблице 6.

Таблица 6 – Характеристики продукции блока алкилирования с использованием процесса гидрирования и без него [13]

Показатели	Без блока гидрирования	С блоком гидрирования
Каче	ство тяжелого алкилата	
Удельный вес, г/см ³	0,883	0,872
Бромное число, г Вг/100 мл	3,4	0,5
Содержание фторидов, % мас.	0,08	0,04
Кинематическая вязкость, сСт:		
при 38°С	36,6	22,3
при 50°С	21,8	14
Цвет по Гарднеру ⁴	3,2	6,0
Фракционный состав, °С:		
н.к.	321	343
10%	365	366
50%	405	380
90%	468	426
К.К.	580	495

⁴ Цветность по Гарднеру представляет собой однокоординатную, одномерную цветовую шкалу для классификации жидкостей схожего цвета, таких как смолы, олифы, лаки, сушильные масла, жирные кислоты, лецитины, подсолнечное и льняное масло. Шкала охватывает диапазон от бледно-желтого до красного цвета и выражается в значениях 1-18.

Продолжение та	блицы 6
----------------	---------

Показатели	Без блока гидрирования	С блоком гидрирования	
]	Качество алкилбензола		
Состав алкилбензола, % мас			
алкилбензол	96,9	98,4	
инданы и тетралины	2,00	0,99	
динафтенбензолы	0,14	-	
нафталин	0,31	0,16	
дифенилы	0,53	0,40	
фторпроизводные	0,09	0,08	
остаток С18 и выше	0,02	-	
Итого	100,0	100,0	
Число углеродных атомов в АБ:			
C ₁₆	8,3	9,9	
C ₁₇	35,1	31,8	
C ₁₈	30,9	32,8	
C ₁₉	24,1	1,2	
C ₂₀	1,6	1,2	
Несульфированные, %	1,5	1,3	
Бромное число, г Вг/100 мл	Менее 5	Менее 5	

Часть отработанного катализатора направляется на циркуляцию, а часть – на регенерацию. Тяжелые ароматические соединения накапливаются в нижней части регенератора и удаляются при достижении определенного уровня.

Осушенный воздух направляется в печь для сжигания серы 8. Подаваемая в печь сера образует сернистый газ SO₂, который направляется в конвертор 7. Конвертер представляет собой вертикальную башню и имеет несколько секций, в каждой из которых расположен слой катализатора V_2O_5 . Это позволяет увеличить площадь контакта газов с катализатором и, соответственно, повысить эффективность реакции. Оптимальные условия для этой реакции — температура в диапазоне от 410 до 450 °C и объемная концентрация SO₂ в газовой смеси от 6,5% до 7%. От этой величины зависит режим дозирования жидкой серы в печь при постоянном расходе воздуха. Полученный серный ангидрид SO₃ направляется в реактор сульфирования АБ 7, в котором происходит образование АБСК. Характеристики товарных образцов АБСК представлены в таблице 7.

Показатели качества АБСК	Марка		
	Α	Б	B
Содержание основного вещества) %, не менее	96	90	80
Содержание, % мас.:			
• серной кислоты, не более	2,0	5,0	15,0
• несульфированных соединений, не более	2,0	10,0	—
Плотность при 50°С, г/см	от 1,0 до 1,2	_	_
Молекулярная масса, г/моль	от 318 до 326	_	_
Цвет водного раствора алкилбензолсульфоната натрия с массовой			
долей 5 %мас основного вещества, не более:			
• ед. йодной шкалы ⁵	1,0	-	_
• ед. Клетта ⁶	80	100	_

Таблица 7 – Характеристика товарных образцов АБСК

Рассмотрим более подробно блоки алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ.

2.1.1. Принципиальная технологическая схема блока алкилирования бензола олефинами

Установка HF-алкилирования бензола высшими олефинами, технологическая схема которой представлена в приложении Б, позволяет получать АБ в относительно мягких условиях.

С целью повышения чистоты и качества конечного продукта парафино-олефиновая смесь направляется на 16-ю тарелку отпарной колонны. Газовая фаза, отделенная на данной тарелке, отправляется на установку предфракционирования, где происходит дальнейшее разделение компонентов. Жидкая часть используется для орошения колонны, что способствует более эффективному отделению и улучшению взаимодействия фаз. Верхний продукт аккумулируется в рефлюксной емкости. Для поддержания температурного режима в нижней части колонны и стабильности процесса используется циркулирующее горячее масло, поступающее из блока предфракционирования.

Верхний продукт колонны К-1 направляется в товарно-транспортный цех. Здесь он

⁵ Цветное число по йодной шкале – количество миллиграммов свободного йода, содержащегося в 100 см стандартного раствора йода, который имеет при одинаковой с исследуемой жидкостью толщине слоя такую же интенсивность цвета, как испытуемый образец. Цвет варьируется от желтого до коричневого, определяется специальными концентрациями йодного раствора, от 1 для самого светлого до 500 для самого темного.

⁶ Шкала цветности Клетта используется для оценки цвета растворителей и средств для обработки поверхностей. Диапазон: 0-1000 единиц.

подвергается дальнейшей переработке и компаундированию. Стабильный нижний продукт колонны К-1 направляется в блок алкилирования.

После образования АБ, углеводородная фаза, отделенная от катализатора, подвергается очистке от остатков фторсодержащих соединений с помощью оксида алюминия. После очистки углеводородная фаза направляется на разделение на несколько компонентов: парафины, бензол, АБ и ТА. Парафины, как правило, направляются на рециклирование для дегидрирования, что позволяет повторно использовать сырьё и минимизировать отходы. Основным продуктом процесса является АБ, который затем направляется на установку сульфирования с целью получения АБСК. ТА направляется на склад для дальнейшего использования или переработки. Отделанная от углеводородов кислотная фаза возвращается на циркуляцию в реактор алкилирования, что позволяет оптимизировать процесс, снизить затраты и повысить общую эффективность производства. Некоторое количество НF направляется в колонну регенерации, где происходит удаление TAP.

Реакторный узел

Реактор алкилирования имеет высоту составляет 15 м., диаметр – 2,6 м. (рис. 21).



Рисунок 21 – Реактор НF-алкилирования бензола олефинами

Перед тем как смесь парафинов и олефинов поступит в реактор алкилирования, она проходит через этап охлаждения. Это критически важный процесс, так как температура смеси должна быть снижена с 158 °C до 102 °C. Для достижения этой цели используется поток продукта, который поступает из отстойника. Этот поток, представляющий собой уже обработанные углеводороды, помогает эффективно отводить тепло от смеси, предотвращая перегрев и обеспечивая оптимальные условия для дальнейшей реакции.

На следующем этапе катализатор НF (фтороводородная кислота) из регенератора смешивается с потоком свежего катализатора в специальном смесителе. После смешивания, охлажденная реакционная смесь поступает в реактор алкилирования. Продукты реакции выводятся с верхней части реактора, где начинается процесс отделения HF-кислоты от углеводородов. После отделения HF углеводороды выводятся сверху отстойника и направляются в стриппер-колонну. В этой колонне происходит дальнейшая очистка углеводородов, что позволяет получить высококачественный конечный продукт [13].

Узел регенерации НГ-кислоты

Ректификационная колонна регенерации НГ-катализатора имеет 12 колпачковых тарелок, обеспечивающих эффективное разделение компонентов за счет многоступенчатого взаимодействия паров и жидкостей. Для защиты от коррозии, которая может возникнуть из-за воздействия НГ, внутри колонны предусмотрен специальный плакированный слой из монеля. Этот материал, содержащий до 67% никеля и до 38% меди, обладает высокой стойкостью к коррозии и обеспечивает долговечность оборудования.

Холодный поток HF подается на верхнюю часть колонны, а горячий поток направляется на 7-ю тарелку. Пары, поднимающиеся вверх, проходят через тарелки, где происходит конденсация и отбор более легких фракций, в то время как тяжелые компоненты остаются внизу и выводятся из системы (рис. 22).



Рисунок 22 - Схематическая конструкция колонны регенерации HF

Схема системы «реактор-регенератор» представлена на рис. 23.



Рисунок 23 – Блок-схема системы «реактор-регенератор»

P-1 – реактор алкилирования; СМ-1 – смеситель; К-2 – колонна регенерации HF;
 O-1 – отстойник; Кр1 – регулирующий клапан. I – бензол; II – смесь парафинов, олефинов и диолефинов с установки гидрирования; III – HF с регенерации; IV – рециркулирующий HF;
 V – углеводороды из отстойника; VI – ТАР на нейтрализацию

При достижении уровня ТАР в кубе колонны определенной отметки, начинается процесс сброса в емкость узла нейтрализации. Это необходимо для поддержания оптимальных условий

работы колонны и предотвращения переполнения. Сброс ТАР происходит до тех пор, пока уровень не достигнет нижней границы, после чего процесс останавливается

2.1.2. Принципиальная технологическая схема блока сульфирования АБ

Установка производства АБСК состоит из двух технологических линий, рассчитанных на переработку около 50000 тонн АБ в год.

Каждая технологическая линия состоит из трёх основных технологических блоков:

- подготовка газовой смеси (воздух и SO₃);

- сульфирование;

- абсорбция и обработка отходного газа.

Принципиальная технологическая схема блока сульфирования представлена в приложении В.

Блок подготовки газовой смеси предназначен для получения газовой смеси серного ангидрида (SO₃) и воздуха, используемой для сульфирования АБ. Серный ангидрид для процесса сульфирования получают путем сжигания жидкой серы в печи в избытке осушенного воздуха, образуя сернистый ангидрид SO₂, который на слое катализатора V₂O₅ в потоке осушенного воздуха окисляется до SO₃ в специальном конвертере.

Для производства SO₃ используется воздух, осушаемый в двух попеременно работающих колоннах-осушителях. Это необходимо, так как во влажной среде происходит образование серной кислоты, что приводит к нарушению технологии и повышенной коррозии оборудования.

Последующее сульфирование АБ серным ангидридом с получением АБСК осуществляется путем взаимодействия газо-воздушной смеси SO₃ и АБ в реакторе в пленочном режиме [13].

Блок получения газовой смеси

Схема блока подготовки газа-воздушной смеси изображена на рис. 24 [154].



Рисунок 24 – Блок-схема подготовки газо-воздушной смеси

Осуществляется подача серы в печь для сжигания. Температура серы поддерживается в диапазоне от 140 до 150 °C. Это достигается путем подачи водяного пара в рубашку серопровода, что позволяет предотвратить кристаллизацию серы и обеспечить ее текучесть. Колебания температуры при постоянном расходе воздуха могут указывать на нарушения в дозировке серы, что негативно влияет на процесс сжигания.

В процессе сжигания в печь подается воздух, 50% от общего объема этого воздуха поступает из осушителя. Это критически важно для поддержания оптимальных условий сгорания. Правильная дозировка воздуха обеспечивает полное сгорание серы.

Жидкая сера направляется в конус из огнеупорного кирпича. Здесь сера испаряется и сгорает в потоке воздуха, образуя сернистый газ (SO₂). Во избежание разрушения оборудования температура на выходе из печи не должна превышать 650 °C. После сгорания газовая смесь, содержащая SO₂, направляется в теплообменник типа "труба в трубе". В этом устройстве газ охлаждается до температуры от 420-450 °C.

Охлажденная газовая смесь, содержащая SO₂, поступает в конвертер сверху. Перед тем как газовая смесь вступит в реакцию, она проходит через фильтр, который очищает ее от твердых частиц и других загрязняющих веществ. Конвертер состоит из трех слоев катализатора на основе пентоксида ванадия V₂O₅.

Для экзотермической реакции окисления SO₂ в SO₃ температура на выходе должна составлять не более 600 °C. Важным элементом конструкции конвертера является разделяющая перегородка, установленная между выходом из первого слоя катализатора и входом во второй.

Эта перегородка позволяет охлаждать реакционную массу с 590 до 440 °C, что способствует интенсификации теплоотвода и увеличению концентрации SO₃.

После первого слоя катализатора газовая смесь поступает во второй слой, где температура на выходе не превышает 500 °C. Здесь происходит дальнейшее превращение SO₂ в SO₃. Завершение реакции происходит в третьем слое катализатора, где температура повышается незначительно. На выходе из конвертера газовая смесь SO₃ имеет температуру от 410 до 450 °C и затем охлаждается в холодильниках до температуры 39-50 °C. При более низких температурах возможно образование кристаллов SO₃, что может привести к повреждению оборудования.

Для предотвращения образования кристаллов в трубопроводах между холодильниками вводится остаток технологического воздуха, который поступает после осушителей. Это необходимо для разбавления SO₃ до концентрации 5,5 %об. Поддержание определенного температурного режима является ключевым фактором для обеспечения стабильности работы оборудования и предотвращения аварийных ситуаций.

Перед реактором сульфирования установлен сепаратор, работающий по принципу центрифугирования или осаждения, что позволяет отделить капли олеума от газа, предотвращая их попадание в реактор [13].

Блок сульфирования АБ

Процесс сульфирования АБ производится в специальном пленочном реакторе. На исследуемой установке производства АБСК процесс сульфирования изначально протекал в пленочном реакторе типа «стакан в стакане», в 2018 году произошла его замена на более современный и эффетивный многотрубный пленочный реактор итальянской компании *Desmet Ballestra*.

Реактор сульфирования Chemiton типа «стакан в стакане»

Поддержание стабильной температуры сырья важно для достижения оптимальных условий реакции. Сырье поступает из дозировочной емкости в пленочный реактор. Для этого используется насос, который обеспечивает необходимую подачу сырья. Важно, чтобы насос работал стабильно и обеспечивал равномерный поток, так как колебания в подаче могут вызвать скачки температуры в реакторе. После поступления сырья в реактор оно распределяется по распределительным кольцам, что позволяет обеспечить равномерное смешивание компонентов и их оптимальное взаимодействие.

Конструкция пленочного реактора, как показано на рис. 25, состоит из двух цилиндров, один из которых помещен внутрь другого [13,129].



Рисунок 25 – Конструкция пленочного реактора сульфирования Потоки: I — газовая смесь S0₃; II — продукт сульфирования III - АБ; IV — рециркулят; V — охлаждающая вода

Расстояние между наружной стенкой внутреннего цилиндра и внутренней стенкой внешнего цилиндра составляет 7,8 мм. Эта узкая область является реакционным пространством, в котором происходит формирование тонкой пленки сырья, что увеличивает поверхность контакта между реагентами и способствует более быстрому и эффективному протеканию химических реакций [126].

Наглядная схема распределения потоков представлена на рис. 26.



Рисунок 26 – Схема распределения потоков в реакторе сульфирования типа "стакан в стакане"

Половина потока АБ подается в распределительную камеру наружного цилиндра, а вторая половина – в распределительную камеру внутреннего цилиндра. Это деление потока позволяет достичь более равномерного распределения реагента по всей реакционной поверхности, что обеспечивает оптимальные условия для протекания реакции. Расход серы на сжигание определяет арсход АБ в реактор сульфирования. Серный ангидрид подается через кольцевое реакционное пространство в верхней части реактора.

Охлаждающая вода циркулирует через рубашки каждого цилиндра снизу, отводя излишки тепла и поддерживая стабильную температуру в реакционном пространстве.

Многотрубный реактор сульфирования Ballestra

Реактор сульфирования Ballestra представляет собой высокоэффективное устройство, предназначенное для оптимизации этого процесса. В данной работе рассмотрены конструкция и принципы работы peaktopa Ballestra. Реактор сульфирования Ballestra имеет вертикальную конструкцию, состоящую из реакторных трубок, размещенных внутри кожухотрубного теплообменника. Реакторные трубки имеет пропускную способность 40 кг/ч и внутренний диаметр 25,4 мм. Эти параметры способствуют высокому уровню производительности и позволяют достигать значительных объемов обработки сырья. Длина трубок составляет 6 метров, что обеспечивает достаточное время для протекания реакций и способствует извлечению продуктов. В верхней максимальному части реактора находятся распределительные устройства (рис. 27).



ЛАБС и газ

Рисунок 27 – Конструкция многотрубного реактора сульфирования

Среднее содержание SO₃ в газовой смеси, поступающей в реактор, составляет 5%об. [155].

В ходе процесса сульфирования АБ образуется АБСК. Продукты реакции стекают со стенок реакционных трубок в сборную камеру, расположенную в нижней части реактора.

Теплосъем достигается за счет системы охлаждения, которая включает в себя оборотную воду, циркулирующую через оболочку-рубашку каждого цилиндра реактора. Вода подается снизу с помощью центробежного насоса, что обеспечивает равномерное охлаждение и предотвращает перегрев реактора. Нагретая вода, выходящая из «рубашек», направляется в холодильник, где она охлаждается оборотной водой и вновь возвращается в систему.

На входе потока АБ в реактор предусмотрен замер расхода с сигнализацией минимального значения, соотношение этих расходов регулируется с помощью программного регулятора, функционально реализованного в системе управления. В системе управления реализована функция суммирования расходов АБ на внутреннее и наружное распределительное устройство.

Температура воды, охлаждающей «рубашку» реактора, не должна превышать 36 °С. Однако, при чрезмерном охлаждении поверхности цилиндров, повышается вязкость реакционной массы, и может быть получен продукт, не удовлетворяющий требованиям качества.

Окончательное охлаждение вновь образованной в реакторе сульфоновой кислоты производится путем смешения с охлажденной в теплообменнике рециркулирующей сульфоновой кислотой, которая возвращается в нижнюю часть реактора (сборную камеру).

Температура АБСК и отходного газа на выходе из реактора сульфирования не должна превышать 42 °C. При более высокой температуре образуются обугленные частицы и ухудшается показатель цветности продукта (образуется более темная кислота).

При производстве АБСК важным аспектом, определяющим качество конечного продукта, является соотношение серного ангидрида SO₃ и активного вещества АБ. Исследования показывают, что для достижения высококачественного продукта необходимо, чтобы количество SO₃ было в небольшом избытке относительно АБ. Это соотношение обеспечивает достаточную реакционную способность для полного сульфирования АБ веществ. Если SO₃ присутствует в недостаточном количестве, наблюдается увеличение доли несульфированного остатка в сульфоновой кислоте. В условиях избытка серного ангидрида увеличивается содержание H₂SO₄ в АБСК, что обуславливает более темный цвет продукта.

Качество продукта сульфирования зависит от состава АБ. Если компонентный состав АБ более однородный (преобладают алкилрадикалы C_{11} - C_{12}), то его сульфирование будет более равномерным. Фракции ниже C_{11} сульфируются быстрее, а фракции выше C_{12} - медленнее, поскольку длина алкилрадикала влияет на скорость реакции сульфирования.

На качество сульфоновой кислоты (особенно на цвет), большое влияние оказывает наличие олефиновых групп в алкилрадикале АБ. Двойная связь очень реакционноспособна,

89

поэтому SO₃ сначала реагирует с ней. О количестве олефиновых групп можно судить по бромному индексу, который для АБ не должен превышать 15 (мг Br₂/100 г).

Разделение газовой и жидкой фазы, выходящих из реактра, осуществляется в циклоне.

2.2. Составы сырья и продуктов основных процессов технологии синтеза АБСК

Основными показателями качества АБСК, получаемой на стадии сульфирования АБ ангидридом, являются: содержание основного вещества АБСК (не менее 96%); содержание серной кислоты (не более 2%); содержание несульфированного остатка (не более 2%); цветность (не более 80).

Анализ данных промышленной установки сульфирования показал, что в ходе ее эксплуатации возникают проблемы, вызванные ухудшением качества АБСК, когда ее концентрация становится 96% и менее. При увеличении расхода серы повышения качества не происходит, и доля несульфированного остатка не уменьшается. При этом увеличивается содержание серной кислоты, установку останавливают на промывку оборудования.

Одним из важнейших аспектов, влияющих на эффективность работы установки сульфирования, является содержание ароматических углеводородов в сырье, поступающем на установку. Ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол и ксилолы, оказывают значительное влияние на процесс дегидрирования. Они могут поступать в реактор как с исходным сырьем, так и в составе десорбата с установки предфракционирования. Концентрация непредельных соединений в продуктовом потоке напрямую зависит от соотношения углеводородов $C_{(10+11)}/C_{(12+13)}$.

Задачей выполнения диссертационной работы стало объяснение причин возникновения технологических проблем, связанных с ухудшением качества АБСК, а также экспериментальное установление качественного состава несульфированного остатка и причин его образования. В этой связи, на подготовительном этапе были выполнены следующие экспериментальные исследования:

1. Экспериментальные исследования образцов десорбата, сырья процесса Пакол и продуктов процесса алкилирования методом хромато-масс-спектрометрии для определения группового состава сырья и промежуточных продуктов в технологии АБ-АБСК.

2. Экспериментальные исследования качественного состава продуктовой смеси процесса сульфирования методом ИК-спектроскопии в разных средах.

Экспериментальные исследования несульфированного остатка АБСК методом ИК и ГХ-МС.

2.2.1. Экспериментальные исследования образцов десорбата, сырья дегидрирования и парафино-олефиновой смеси методом хромато-масс-спектрометрии

В исследовании использовался магнитный хромато-масс-спектрометр DFS фирмы "Thermo Scientific" (Германия). Кварцевая капиллярная хроматографическая колонка имеет внутренний диаметр 0,25 мм и длину 30 м. Толщина неподвижной фазы составляет 0,25 мкм. В качестве неподвижной фазы использовалась фаза TR-5MS, известная своей стабильностью и хорошими разделительными свойствами для широкого спектра соединений. В качестве газносителя использовался гелий, который обеспечивает высокую эффективность переноса анализируемых веществ. Температура испарителя и интерфейса была установлена на уровне 250°С. Начальная температура составила 80°С с изотермией в течение 2 минут. Затем последовал нагрев со скоростью 4 °С/мин до максимальной температуры 300°С. Применялся метод электронного удара с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Температура ионизационной камеры была установлена на уровне 250 °С. Диапазон регистрируемых масс: От 50 до 500 а.е.м. Длительность развертки спектра – 1 секунда.

Реконструкция молекулярно-массового распределения различных типов соединений проводилась с использованием характеристических ионов на основе хроматограмм по полному току с помощью программы Xcalibur. Для идентификации соединений использовались литературные данные и компьютерная библиотека масс-спектров NIST 02.

Исследования были проведены для следующих образцов:

- десорбат (таблица 8)
- фракция парафинов, сырья процесса дегидрирования (таблица 9)
- парафино-олефиновая смесь после реактора гидрирования (2014 г.) (таблица 10)

	Содержание, % мас.		
Соединение	десорбат	десорбат	Десорбат 2014 г.
	11.06.2015	24.06.2015	
Алканы			
$C_{10}H_{22}$	2,4	3,7	0,7
$C_{11}H_{24}$	5,1	8,1	3,8
$C_{12}H_{26}$	9,0	11,1	9,4
$C_{13}H_{28}$	14,8	11,8	11,2
$C_{14}H_{30}$	13,8	12,7	11,4
C ₁₅ H ₃₂	15,1	13,2	12,7
C ₁₆ H ₃₄	11,5	10,9	13,4

Таблица 8 – Результаты определения группового состава сырья блока предфракционирования

Продолжение таблицы 8

C ₁₇ H ₃₆	12,9	11,6	12,8
$C_{18}H_{38}$	8,2	8,5	11,8
$C_{19}H_{40}$	4,1	3,9	8,2
$C_{20}H_{42}$	0,9	0,8	3,7
$C_{21}H_{44}$	—	-	0,7
Неидентифицированные соединения (суммарное содержание изопарафинов и ароматических углеводородов)	3,3	7,5	0,1

Таблица 9 – Результаты определения группового состава сырья процесса дегидрирования, фракция парафинов C₁₀–C₁₃ (узел смешения)

Casarana	Содержание, % масс.			
Соединение	Дата 1	Дата 2	Дата З	Дата 4
Алканы				
$C_{10}H_{22}$	13,1	15,9	11,6	10,6
$C_{11}H_{24}$	22,1	23,8	27,4	25,1
$C_{12}H_{26}$	30,1	28,0	25,8	33,2
$C_{13}H_{28}$	29,1	24,1	31,3	29,1
$C_{14}H_{30}$	0,64	0,64	0,64	0,46
н-алкилбензолы				
$C_{11}H_{16}$	0,04	0,08	—	—
$C_{12}H_{18}$	0,02	0,17		—
$C_{13}H_{28}$	0,04	0,19	-	—
$C_{16}H_{26}$	0,01	0,04		—
$C_{17}H_{28}$	0,03	0,04		—
$C_{18}H_{30}$	0,02	0,02		—
$C_{19}H_{32}$	0,01	0,01	—	—
Метилалкилбензолы (алкилбензолы р	азветвлённого ст	роения)		
Σ изомеров С ₁₁ Н ₁₆	отс.	0,34	0,004	0,001
Σ изомеров С ₁₂ Н ₁₈	0,03	0,68	0,001	следы
Σ изомеров С ₁₃ H ₂₀	0,01	0,86	0,001	следы
Σ изомеров C ₁₆ H ₂₆	0,03	0,09	_	—
Σ изомеров C ₁₇ H ₂₈	0,10	0,09	_	—
Σ изомеров C ₁₈ H ₃₀	0,09	0,10	_	—
Σ изомеров C ₁₉ H ₃₂	0,09	0,08		—
Σ изомеров C ₂₀ H ₃₄	0,05	0,04	—	—
Σ изомеров C ₂₁ H ₃₆	0,02	0,02	_	—
Прочие углеводороды				
2-метилнафталин	0,04	0,19	_	—
1-метилнафталин	0,03	0,07	—	—
Σ изомеров диметилнафталина	0,01	0,23		—
Изопарафины	4,24	4,33	3,35	1,55

Здесь

R

н-алкилбензолы, где R – н-алкильный радикал (C₅–C₁₃).

^R и , с нормальным и разветвленным радикалом, более точный состав определить невозможно вследствие малого содержания соединений в образце.

Неидентифицированные соединения, как правило, относятся к насыщенным углеводородам, состав которых невозможно точно определить. Это связано с их малым содержанием в образце, что затрудняет их анализ. Предполагается, что эти соединения являются изопарафинами.

Очевидно, что в состав сырья процесса дегидрирования входит широкий класс ароматических соединений, которые поступили на вход реактора дегидрирования, как со стадии адсорбционного извлечения парафинов (с десорбатом: C₁₁H₁₆, C₁₂H₁₈, C₁₃H₂₈, изомеры C₁₁H₁₆, C₁₂H₁₈, C₁₃H₂₈, возможно 2-метилнафталин, 1-метилнафталин), так и с рециклом непрореагировавших парафинов со стадии алкилирования (циркулирующие АБ). Кроме того, в сырье процесса дегидрирования преобладает большое количество различного рода неидентифицированных соединений, предположительно, изопарафинов.

Экспериментальные исследования образцов сырья методом хромато-массспектрометрии показали наличие в более новых образцах следовых количеств АБ нормального и разветвленного строения. Различие в составе сырья объясняется неэффективной работой установки предфракционирования.

Анализ состава десорбата с установки предфракционирования показал повышенное содержание ароматики (средняя концентрация в десорбате 1 % мас., средняя концентрация в сырье дегидрирования во фракции C_{10} — C_{12} , 0,67 % мас. и средняя концентрация во фракции C_{13} —0,72 % мас.).

Методом ГХ-МС был проанализирован образец парафино-олефиновой смеси – продуктового потока реактора гидрирования парафинов, результаты представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты определения группового состава парафино-олефиновой смеси – продуктового потока реактора гидрирования

Соединение	Содержание, % мас.	
Парафины		
$C_{10}H_{22}$	19,76	
$C_{11}H_{24}$	27,44	
$C_{12}H_{26}$	26,95	
$C_{13}H_{28}$	19,23	
C ₁₄ H ₃₀	0,28	
Олефины		
додецен-4	1,61	
тридецен-6	2,37	
тридецен-3	0,28	
Метилалкилбензолы (н-алкилбензолы)		
Σизомеров С ₁₀ Н ₁₄	0,18	
Σизомеров С11Н16	0,21	
Σизомеров С ₁₂ Н ₁₈	0,33	
Σ изомеров C ₁₃ H ₂₀	0,26	
Неидентифицированные соединения	1,11	

Неидентифицированные соединения – насыщенные и ароматические углеводороды, индивидуальный состав определить невозможно вследствие малого содержания соединений в образце.

Метилалкилбензолы – соединения строения

^R, где R – н-алкильный радикал, наиболее вероятно. Либо это соединения такого типа:

, где R – н-алкильный радикал.

R

Очевидно, что ароматические соединения не поддаются в полной мере гидрированию.

2.2.2. Экспериментальные исследования образцов АБ

Результаты экспериментальных данных качественного АБ методом ИКспектроскопии

Для молекулярного анализа образцов АБ использовался ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700. Этот прибор позволяет регистрировать инфракрасные спектры в диапазоне частот от 4000

до 400 см⁻¹ (или от 2,5 до 20 мкм). На оси абсцисс спектра откладываются значения волновых чисел в см⁻¹ или мкм, а на оси ординат — величина пропускания (Т) в процентах. Это позволяет визуализировать, какие длины волн были поглощены исследуемым веществом. На рис. 28 представлен общий ИК-спектр анализа образца, а на рис. 29 – ИК-спектр наиболее интенсивных сигналов анализа АБ.



Рисунок 28 – Общий ИК-спектр анализа АБ



Рисунок 29 – ИК-спектр наиболее интенсивных сигналов анализа АБ

По аналитическим полосам поглощения определено наличие валентных колебаний С-Н таких как: в виде двух полос поглощения появляется сигнал при 2956 см⁻¹ – результат антисимметричного валентного колебания группы CH₃, 2854 см⁻¹ симметричные колебания групп CH₃ и CH₂, при 2925 см⁻¹ антисимметричные колебания группы CH₂.

В области 2000-1650 см⁻¹ наблюдаются обертоны или составные полосы деформационных колебаний связей С-Н, возникающие в связи с переходами между различными энергетическими уровнями молекул. В диапазоне 1300-1000 см⁻¹ наблюдаются полосы плоскостных колебаний. В этом диапазоне можно выделить сигнал при 1462 см⁻¹, который соответствует деформационным колебаниям группы CH₂. Характерная полоса поглощения при 1376 см⁻¹ указывает на присутствие группы CH₃. Маятниковое колебание группы CH₂, наблюдаемое при 721 см⁻¹, накладывается на внеплоскостные деформационные колебания связей С-Н в кольце в области от 900 до 675 см⁻¹.

В результате можно сделать вывод о наличие ароматического соединения (обертоны, С-С колебания ароматического кольца), в одном из положений которого имеются алкильные группы CH₂, CH₃.

Результаты экспериментальных данных качественного состава линейных алкилбензолов методом ГХ-МС

Анализ состава органических соединений проводили на магнитном хромато-массспектрометре DFS фирмы "Thermo Scientific; программное обеспечение *Xcalibur 1.4*. Хроматограмма АБ представлена на рис. 30.





На спектре имеется немалое количество сигналов, это свидетельство того, что исследуемая проба состоит из смеси веществ.

Расшифровка каждого сигнала представлена в таблице 11.

Время удерживания, мин.	Площадь пика, %	Вещество
15,7	0,11	дифенилэтан
16,1	4,72	5-фенилдекан
16,3	3,68	4-фенилдекан
16,6	3,41	3-фенилдекан
16,8	0,12	6-фенилдидекан
16,9	0,13	5-фенилдидекан
16,9	0,1	5-фенилдидекан
17,1	3,43	2-фенилдекан
17,5	4,23	6-фенилдидекан
17,6	8,52	5-фенилдидекан
17,7	6,1	4-фенилдидекан
17,9	0,12	-
18,0	5,57	3-фенилдидекан
18,6	5,14	2-фенилдидекан
18,7	0,12	-
18,9	7,51	6-фенилдодекан
18,9	6,6	5-фенилдодекан

Таблица 11	 Результаты данных по составу 	νАБ
------------	--	-----

Время	Площадь	Вещество
19,1	5,02	4-фенилдодекан
19,4	4,65	4-фенилтридекан
19,5	0,12	2-фенилдодекан
20,0	4,29	2-фенилдодекан
20,2	8,57	6-фенилтридекан
20,3	5,41	5-фенилтридекан
20,4	3,74	4-фенилтридекан
20,8	3,34	3-фенилтридекан

Продолжение таблицы 11

Все основные АБ представлены в таблице – это АБ с углеводородным радикалом С₁₀: 5фенилдекан, 4-фенилдекан, 3-фенилдекан, 2-фенилдекан (15,24%); С₁₁ АБ: 6-фенилдидекан, 5фенилдидекан, 4-фенилдидекан, 3-фенилдидекан, 2-фенилдидекан; С₁₂ АБ- (6,5,4, и 2)фенилдодекан; АБ С₁₃- (6,5,4, и 3)-фенилтридекан.

В результате проведённых анализов можно сделать заключение: Общее содержание АБ (% мас.) рассчитывается по формуле:

$$C_{\Sigma} = \sum C_n AB = 97,51 \% \tag{2.1}$$

Общее содержание нелинейных изомеров АБ рассчитывается по формуле:

$$C_{\Sigma_{\rm H}} = 100 - C_{\Sigma} = 100 - 97,51 = 2,49\%$$
 (2.2)

В эти 2,49 % входит 0,11 % дифенилэтан; 0,24% нелинейные алкилбензолы; 2,14% - неиндефицированные вещества.

2.2.3. Экспериментальные исследования образцов АБСК

Результаты экспериментальных исследований качественного состава продуктовой смеси процесса сульфирования методом ИК-спектроскопии

Использовался ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700, обладающий широким спектральным диапазоном от 4000 до 400 см⁻¹. Спектральный диапазон не менее 4000-400 см⁻¹; Спректрометр оснащен приставкой диффузного отражения, приставкой однократного НПВО в комплекте с кристаллами ZnSe и Ge, приставкой однократного НПВО с алмазным кристаллом.

Методом ИК-спектроскопии двух образцов АБСК был выявлен предположительный качественный состав данных образцов (рис. 31).



Рисунок 31 – Результаты анализа образцов АБСК методом ИК-спектроскопии

Из литературы известны частоты, соответствующие колебаниям определенных функциональных групп в молекулах веществ [156] (таблица 12 12 12).

Таблица 12 – Характеристические полосы поглощения серосодержащих соединений в инфракрасной области спектра

Соединения, структуры	Частота, см ⁻¹	
OH-	3379,4	
Валентные колебания С-Н, бензольное кольцо	2926,4	
Связь С-С кольца	1625-1575	
R-OSO ₂ R'	1440-1350	
R-SO ₂ OR'	1420-1330	
R-SO ₃ H	1260-1150	
R-SO ₃ H	1080-1010	
R-SO ₂ -R'	1160-1120	

Результаты исследований подтвердили наличие в образцах АБСК углеводородов ароматической природы (ароматическое кольцо в целевых и побочных продуктах), целевого продукта ((C₉-C₁₄)-C₆H₄-SO₃H), побочных продуктов: пиросульфоновой кислоты ((C₉-C₁₄)-C₆H₄-SO₂-O-SO₃H) и сульфонов (((C₉-C₁₄)- C₆H₄- SO₂- C₆H₄-(C₉-C₁₄)).

99

На втором этапе смесь АБСК была подвергнута разделению на сульфированную и несульфированную часть.

Результаты экспериментальных исследований качественного состава несульфированного остатка методом ИК-спектроскопии

Использовался ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700, характеристики которого описаны выше.

На рис. 32 представлены результаты анализа образцов несульфированного остатка АБСК методом ИК-спектроскопии, на рис. 33 – результаты анализа образцов в дальней области, на рис. 34 – результаты анализа образцов в ближней области.



Рисунок 32 – Результаты анализа образцов несульфированного остатка АБСК методом ИК-спектроскопии



Рисунок 33 – Результаты анализа образцов несульфированного остатка АБСК методом ИК-спектроскопии в дальней области



Рисунок 34 – Результаты анализа образцов несульфированного остатка АБСК методом ИК-спектроскопии в ближней области

Несульфированный остаток представляет собой сложную многокомпонентную систему. ИК-спектроскопия позволила выявить присутствие различных функциональных групп в смеси веществах, входящих в смесь. По аналитическим полосам поглощения в дальней частотной области (от 4000 до 2000 см⁻¹) определено наличие ассоциированных (от 3500 до 3400 см⁻¹) и неассоциированных (от 3750 до 3650 см⁻¹) О-Н групп, что говорит о наличие в составе несульфированного остатка спиртов и возможности наличия фенолов (что определяет специфический запах клея). Также отчетливо видно наличие -C= углерода (от 3030 до 3060 см⁻¹), таким образом компоненты смеси имеют непредельные алифатические цепи. Однозначно подтверждена ароматичность остатка, поскольку наблюдаются характерные полосы поглощения в диапазоне частот от 1400 до 1600 см⁻¹. Сульфонильная группа S=O отмечается по интенсивному поглощению энергии в области 1200 см⁻¹. О наличие в составе остатка спиртов также свидетельствует пик в области от 1100 до 1050 см⁻¹.

Вязкая консистенция, наблюдаемая при разделении осадка, обусловлена водородными взаимодействиями, которые создают своеобразную сеть между молекулами. Для более глубокого понимания состава несульфированного остатка был проведен ряд исследований с использованием метода ИК-спектроскопии в вазелиновом масле.

Результаты экспериментальных данных качественного состава несульфированного остатка методом ИК-спектроскопии в вазелиновом масле

Для структурного анализа органических соединений часто используются ИК-спектры, которые регистрируются в диапазоне частот от 4000 до 400 см⁻¹, что соответствует длинам волн от 2,5 до 20 мкм. Этот метод позволяет исследовать молекулярные вибрации и, следовательно, определять функциональные группы в органических веществах. Пики на графике соответствуют длинам волн, при которых молекулы вещества поглощают энергию, что указывает на наличие определённых химических связей. Для получения качественных спектров использовались вазелиновое масло и специальные фильтры. Вазелиновое масло служит в качестве матрицы, в которой растворяются образцы, обеспечивая необходимую прозрачность в инфракрасном диапазоне. Фильтры, используемые в процессе, помогают устранить фоновый шум и выделить наиболее значимые полосы поглощения, что особенно важно для анализа сложных смесей (рис. 35).



Рисунок 35 – Результаты анализа образцов несульфированного остатка АБСК методом ИКспектроскопии с использованием фильтров

Верхний ИК-спектр (зелёная линия) результаты образца несульфированного остатка АБСК без наложения фильтров. Последующие нижние (красный и фиолетовый) показывают ИК-спектры с использованием фильтров, где пики стали более четкими и уменьшилась величина пропускания, удалены шумы.

Несульфированный остаток представляет собой сложную многокомпонентную систему. Выполненный ИК-анализ позволил установить, что спектре наблюдается полоса поглощения при 3467 см⁻¹, указывающая на наличие валентных колебаний группы О-Н, связанной водородной связью. Это свидетельствует о присутствии фенолов в смеси. В диапазоне 3100-3000 см⁻¹ регистрируются ароматические колебания, а метиленовые группы проявляют себя в диапазоне от 2960 до 2830 см⁻¹. Это подтверждает наличие алифатических структур в составе остатка. Полосы поглощения в диапазоне от 1650 до 1400 см⁻¹ указывают на валентные колебания С-С ароматического кольца, что подтверждает ароматичность остатка и наличие непревращенных алкилароматических соединений. Интенсивная широкая полоса поглощения при 1191 см⁻¹ свидетельствует о наличии спиртов в составе несульфированного остатка. При этом часть спиртов ассоциирована по водородным связям. Это определяет вязкую консистенцию полученного при разделении осадка.

Таким образом, можно сделать вывод об отсутствии в составе продуктовой смеси сульфосоединений.

Результаты экспериментальных исследований состава продуктовой смеси процесса сульфирования методом ГХМС

Наименование средства измерения: Trace DSQ (Thermoelectron corp.), программное обеспечение Xcalibur 1.4

Условия анализа:

Температура испарителя 250 °C; температура термостата от 50 до 300 °C; скорость нагрева 8 °C/мин. Колонка TR-5ms (30м·0,25мм·0,25мкм). Задержка масс-спектрометра 2 мин. Сканирование от 33 до 450 а.е.м.

Результаты экспериментальных исследований состава продуктовой смеси процесса сульфирования методом ГХМС представлены на рис. 36 и в таблице 13.



Рисунок 36 – Результата анализа несульфированного остатка АБСК методом ГХМС

Несульфированный остаток представляет собой смесь продуктов, поэтому на хроматограмме имеются 6 интенсивных сигналов.

Время удерживания, мин.	Площадь пика, %	Вещество
2,4	1,03	этиловый эфир
2,5	0,24	-
2,8	0,58	3-пентанон
2,8	2,42	бутилацетат
3,0	0,34	толуол
6,2	0,12	-
6,3	12,37	1,3,5-триметилбензол
6,9	0,30	1,2,3 -триметилбензол
7,9	32,39	иодбензол
9,2	0,78	-
12,4	0,18	-
13,4	0,19	-
13,9	0,4	-
14,7	0,23	-
14,9	13,83	диметил-5-норборнен-2,3-дикарбоксилат
15,2	21,13	-
15,6	1,14	-
16,1	0,37	5-фенилдекан
16,2	0,19	-
16,3	0,29	4-фенилдекан
16,6	0,12	3-фенилдекан
16,8	0,57	-
17,0	0,22	-
17,5	0,31	6-фенилундекан
17,6	0,68	5-фенилундекан
17,7	0,45	4-фенилундекан
18,1	0,36	3-фенилундекан
18,4	0,24	гептадекан
18,6	0,2	2-фенилундекан
18,9	0,8	6-фенилдодекан
18,9	0,8	5-фенилдодекан
19,1	0,52	4-фенилдодекан
19,4	0,4	3-фенилдодекан
19,7	0,26	октадекан
20,0	0,24	2-фенилдодекан
20,2	0,88	6-фенилтридекан
20,3	0,6	5-фенилдодекан
20,4	0,37	4-фенилдодекан
20,8	0,29	3-фенилдодекан
21,0	0,28	нондекан
21,3	0,15	2-фенилдодекан
22,0	0,38	-
22,1	0,15	-
22,2	0,36	эйкозан
23,1	0,17	-
23,4	0,22	генэйкозан
24,5	0,23	докозан
25,6	0,27	трикозан
26,6	0,18	тетракозан
27,6	0,12	пентакозан

Таблица 13 -	- Результата анализа	несульфированного	остатка АБСК	методом Г	XMC

В результате проведения качественного химического анализа несульфированного остатка были обнаружены следующие соединения: ацетаты, АБ (С₁₀-С₁₃), алканы, иодбензол, эфиры, ацетаты – результат взаимодействия несульфированного остатка с экстрагентом (этилацетатом).

Общее содержание АБ (% мас.) рассчитывается по формуле:

$$C_{\Sigma} = \sum C_n AB = 7,83 \%$$
 (2.3)

Неиндефицированные соединения - 26,09 %; побочные соединения 65,42% : алканы – 2,16 % ; 1,3,5-триметилбензол –12,4 %; 32,4 % – йодбензол и т.д.

2.3. Химизм основных процессов технологии синтеза АБСК

В целях объяснения происхождения компонентов, вызывающих дезактивацию реакционных сред жидкофазных процессов алкилирования и сульфирования, целесообразно рассмотреть химизм основных процессов технологии синтеза АБСК, в том числе и процесса дегидрирования парафинов.

2.3.1. Химизм процесса дегидрирования парафинов

Дегидрирование – это реакция, в ходе которой происходит удаление водорода из молекулы алкана:

$$R-CH_2-CH_3 \rightarrow R-CH=CH_2+H_2$$

Этот процесс обычно осуществляется при высоких температурах, в диапазоне от 800 до 900 К. Для дегидрирования используются металлические катализаторы, такие как платина (в исследуемой технологии), палладий, никель или оксид хрома (III).

После адсорбции алкана молекулы парафина на катализаторе электроны s-связей С–Н начинают взаимодействовать с вакантными d-орбиталями металла:



Это взаимодействие приводит к ослаблению связи между углеродом и водородом. В результате отщепления молекулы водорода от молекулы высшего парафина образуется смесь структурных и геометрических изомеров алкенов.

При проведении каталитического дегидрирования парафинов в промышленных условиях протекают процессы крекинга и пиролиза, сопровождаемые разрывом С–С-связей. Образующаяся смесь непредельных и предельных углеводородов имеет более низкую молекулярную массу, чем сырьевая смесь:

$$CH_{3}CH_{2}CH_{2}R \longrightarrow CH_{3} + CH_{2}CH_{2}R \longrightarrow CH_{4} + CH_{2} = CHR$$

$$\dot{C}H_{3}CH_{2} + \dot{C}H_{2}R \longrightarrow CH_{3}CH_{3} + CH_{2} = R$$

В результате гомолиза алканов по связям С-С и С-Н образуются свободные радикалы:

$$\begin{array}{c} \underbrace{H}_{T}\\ CH_{3}\text{-}CH\text{-}CH_{2}R \longrightarrow \dot{H} + CH_{3}\dot{C}HCH_{2}R\end{array}$$

Разветвленные алкильные радикалы участвуют в реакциях диспропорционирования с образованием парафинов и олефиноа, а также в реакциях расщепления с разрывом углеродуглеродной связи (*b*-распадом), что наиболее характерно для разветвленного атома углерода:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \hline R-CH-CH_2 \end{array} \longrightarrow \dot{C}H_3 + RCH = CH_2 \end{array}$$

Радикалы также способны изменять конфигурацию, перстраивать структуру, при изомеризации и отщеплении атомы водорода от углеводородов, образуя смесь продуктов [157,158].

Pt- катализаторы дегидрирования обладают высокой активностью и селективностью. При их использовании степень превращения парафинов в моноолефины колеблется в пределах 12-13%. Селективность к моноолефинам может достигать впечатляющих 90%. Высокая селективность позволяет минимизировать образование побочных продуктов, что является ключевым аспектом в промышленном производстве. Несмотря на высокую селективность, в процессе дегидрирования парафинов происходят и побочные реакции, которые могут значительно влиять на выход конечных продуктов. К таким реакциям относятся образование диолефинов, ароматических углеводородов, а также легких углеводородов при крекинге парафинов.

Циклопарафины, содержащиеся в сырье дегидрирования, также могут подвергаться дегидрированию (рис. 37):



Рисунок 37 – Циклические соединения парафинов в сырье дегидрирования

В результате протекания побочных реакций на стадии дегидрирования при алкилировании бензола олефинами могут образовываться различные побочные продукты, включая тяжелые ароматические углеводороды (ТА). Эти соединения, как правило, имеют сложную структуру и могут значительно ухудшать качество АБ, снижая его биологическую разлагаемость[13].

2.3.2. Химизм процесса гидрирования диолефинов

Процесс гидрирования предназначен для увеличения выхода олефинов за счет гидрирования побочных продуктов (диолефинов) (рис. 38):



Рисунок 38. Основные реакции процесса гидрирования

Сульфидирование позволяет подавить избыточную активность реакционных центров катализатора, что способствует повышению селективности процесса. В реакторах гидрирования в качестве серосодержащего соединения часто используют ДМДС (C₂H₆S₂). Это вещество, вводимое в сырье, при взаимодействии с водородом и никелем при высоких температурах образует сернистый никель и сероводород. Расход ДМДС необходимо тщательно регулировать, так как его избыток снижает конверсию [13].

108
2.3.3. Химизм процесса алкилирования бензола олефинами

Сырье процесса алкилирования бензола олефинами представляет собой парафиноолефиновую (парафины, олефины (преимущественно неразветвленные), диолефины и легкие ароматические соединения).

Механизм алкилирования бензола олефинами в присутствии НF-катализатора можно представить следующей схемой (рис. 39) [2]:



Рисунок 39 – Механизм кислотно-каталитического алкилирования бензола олефинами

На первой стадии образуется карбкатион (рис. 40).

$$H_2C = CH - (CH_2)n - CH_2 + H + H + H_2C - CH_2 - (CH_2)n - CH_3$$

Рисунок 40 – Механизм образования карбкатиона

Далее к бензольному ядру присоединяется полученный из олефина карбкатион, образуя сигма-комплекс. Отщепление протона от комплекса приводит к образованию продуктов

реакции (рис. 41).



Рисунок 41 – Отрыв протона и образование продуктов реакции

В ходе алкилирования, помимо целевых продуктов образуются и побочные соединения, включая разветвленные фенилалканы, ТА и ТАР.

Современные подходы к изучению реакций алкилирования активно используют методы квантовой химии. Эти методы позволяют не только предсказывать термодинамические

характеристики реакций, но и анализировать молекулярные структуры и переходные состояния. В рамках диссертационного исследования был применен программный пакет Gaussian с использованием метода PM3, который оказался эффективным для оценки термодинамических параметров [159].

Результаты расчета термодинамических характеристик представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты расчета термодинамических характеристик реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола олефинами C₁₂ (при T– 328 K, P – 0,5 МПа)

N⁰	Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
1	Бензол + α-олефинов → 2-фенилалканы	-33,7±3,6	-94,4±9,4
2	Бензол + β,үη-олефинов → 37-фенилалканы	-26,8±3,1	-71,8±7,2
3	Бензол + разветвленные олефины → нелинейные АБ	-10,1±1,1	-10,1±1,1
4	АБ + α-олефинов → ДАБ	-10,5±1,1	-76,4±7,6
5	Олефины → димеры	-13,25±1,3	-66,6±6,7
6	$AF + диолефины \rightarrow TAP-1$	-52,1±2,1	-85,0±1,8
7	АБ + непредельные диолефины → ТАР-2	-47,8±1,5	-82,6±2,5

Исходя из полученных результатов, все рассматриваемые реакции осуществимы с термодинамической точки зрения [159].

Полученные результаты подтверждают термодинамическую возможность протекания рбратимых реакций образования ТАР различных типов при указанных условиях ведения промышленного процесса алкилирования. При этом образование TAP-1 более вероятно по сравнению с образованием TAP-2, что объясняется стерическим фактором.

Вск реакции, протекающие в реакторе алкилирования, являются экзотермическими. Согласно экспериментальным данным, реагирующие вещества (олефины и диолефины) расходуются практически полностью. Это свидетельствует о кинетическом лимитировании реакций.

Образующиеся ТАР имеют следующее строение (рис. 42):



Рисунок 42 – Строение ТАР различных типов

Реакциями образования TAP-1 и TAP-2 были внесены в схему превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола олефинами (рис. 43).



Рисунок 43 – Схема превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола олефинами Здесь АБ-2 – 2-фенилалканы; АБ-3..7 – 3..7-фенилалканы.

2.3.4. Химизм реакций, протекающих в кубе колонны регенерации HF

В связи с этим, что входящий в колонну поток состоит только из HF и TAP, существует высокая вероятность, что в процессе работы колонны происходят реакции гидрофторирования TAP по непредельным радикалам (рис. 44).



Рисунок 44 – Реакции, протекающие в кубе колонны регенерации HF

ТАР-1 и ТАР-2 имеют структуру непредельных моно- и диалкилбензолов. Содинения, образующиеся в результате реакции гидрофторирования ТАР, обозначены как ТАР-F-1 и ТАР-F-2. Термодинамические характеристики реакции гидрофторирования ТАР приведены в таблице 15.

	TAP-1	TAP-2
Углеводородный радикал	ΔG , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
C ₁₀	-22,1±1,3	-28,6±2,1
C ₁₁	-22,6±1,5	-28,9±2,1
C ₁₂	-23,1±2,0	-29,5±2,2
C ₁₃	-24,3±1,8	-30,2±2,3

Таблица 15 – Значения термодинамических характеристик реакции гидрофторирования ТАР различного строения (при Т – 453 К, Р – 0,35 МПа)

Вероятность образования фторидов ТАР увеличивается с ростом длины углеводородного радикала.

2.3.5. Химизм процесса сульфирования алкилбензолов

В реактор сульфирования поступают продукты процесса аклилирования, представленные соединениями АБ, непредельными АБ, легкими ароматическими соединениями.

В ходе сульфирования АБ SO₃ происходит замена атома водорода в ароматическом кольце на сульфогруппу -SO₃H [4]:

$$R-C_6H_5 + SO_3 \rightarrow R-C_6H_4-SO_3-H$$

Реакция SO₃ с АБ подчиняется закономерностям бимолекулярного электрофильного замещения (рис. 45) [160]:



Рисунок 45 – Механизм реакции электрофильного замещения SE

Лимитирующей стадией процесса сульфирования является стадия образования *σ*-комплекса.

Помимо основной реакции в процессе сульфирования протекают побочные реакции образования ангидрида сульфоновой кислоты и пиросульфоновой кислоты:



Также в процессе сульфирования образуются сульфоны. Одним из ключевых факторов, влияющих на скорость образования сульфонов, является соотношение между SO₃ и AБ. При увеличении этого соотношения выше 1,08 моль/моль наблюдается резкое увеличение скорости образования сульфонов. Структура данных веществ представлена на рис. 46.



Рисунок 46 – Строение сульфонов - побочных продуктов процесса сульфирования

Большинство соединений, образующихся в ходе сульфирования, за исключением сульфонов, могут либо разлагаться, либо взаимодействовать непосредственно с АБ. Ангидриды АБСК могут подвергаться гидролизу:

Одним из основных последствий высокой кислотности является деалкилирование АБ. В результате этой реакции образуются олефины, которые могут полимеризоваться, образуя смолистые соединения. Это значительно ухудшает цветовые характеристики АБСК.

Для управления температурой в реакторе используется система охлаждения, которая включает в себя подачу оборотной воды как в рубашку реактора, так и в холодильник рециркулирующей АБСК. Оборотная вода помогает поддерживать оптимальную температуру, предотвращая перегрев [161].

Результаты расчета термодинамических характеристик реакций, протекающих в процессе сульфирования, с использованием программного пакета Gaussian (метод PM3) представлены в таблице 16.

N⁰	Реакция	∆G, кДж/моль	ΔН, кДж/моль
1	AБ+SO ₃ →AБСК	-236±5,7	-212,5±4,1
2	АБСК+АБ ⇔сульфон + Н2О	-1,2±0,1	- 230,2±2,6
3	ПСК+АБСК→ангидридАБСК+ H ₂ SO ₄	-48,1±1,2	-164,1±1,2
4	$AE+2SO_3 \rightarrow \Pi CK$	-93,6±2,0	-184,2±3,0
5	$\Pi CK + AF \rightarrow 2 \ AFCK$	-37,1±2,0	-143,2±2,5
6	ангидрид АБСК + Н₂О→2АБСК	-189,6±2,1	-155,7±2,5
7	$AБ+SO_3 \rightarrow 3\phi up+ H_2O$	-34,1±1,3	-163,1±1,3
8	эфир+ Н₂О→спирт	-93,4±2,2	-190,0±3,5
9	АБнепр+SO ₃ →СК	-216±4,6	-199,1±1,3
10	АБнепр+SO ₃ →сультон	-262,1±9,05	-170,0±1.1
11	$Ar \rightarrow$ толуол + олефин C ₄	-58,7±1,3	-66,1±2.1
	4 олефин С₄→ гомологи тетралина	Для бру	। тто-реакции

Таблица 16 – Термодинамические характеристики реакций процесса сульфирования АБ (при Т – 308 K, P – 0,04 МПа, для радикала C₁₂)

Здесь *Ar* – легкие ароматические соединения.

Такие компоненты как ангидриды АБСК, эфиры, спирты, сультоны в схеме превращений целесообразно объединить в псевдокомпонент «несульфированный остаток» в виду их малого содержания в продуктовой смеси. Сульфон и гомологи тетралина объединены в псевдокомпонент «ВВК».

Результаты расчета термодинамических параметров возможных реакций, протекающих на стадии сульфирования, показывают, что

• реакции взаимодействия легкой ароматики с SO₃ менее термодинамически вероятны, следовательно, для сульфирования легких ароматикических соединений требуется большее время контакта, чем для сульфирования АБ с боковой цепью C₁₀₊.

• реакции деалкилирования легких ароматических соединений более термодинамически вероятны, чем реакции деалкилирования АБ. Результатом таких реакций является образование низкомолекулярных олефинов с высокой реакционной способностью в процессах полимеризации с образованием продуктов, ухудшающих качество АБСК.

Таким оразом, понимание механизма протекания целевой реакции является ключевым аспектом, позволяющим эффективно управлять процессами путем изменения внешних параметров (температура, мольное соотношение и т.д.)

2.3.6. Происхождение дезактивирующих компонентов стадий алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов

Согласно схеме превращений углеводородов в процессе алкилирования, ТАР образуются через промежуточные соединения, которыми являются АБ и диолефины (реакции *6* и *7* на рис. 43).

Легкие алкилароматические углеводороды поступают с сырьем (входят в состав десорбата и остаются на стадии предфракционирования во фракциях C₁₀–C₁₂ и C₁₃) процесса дегидрирования.

На стадиях алкилирования и сульфирования эти соединения расщепляются с образованием легких непредельных углеводородов и алкилароматических соединений с одним метильным радикалом (реакции 14, 15 в таблице 16).

Это приводит к образованию короткоцепочечных олефинов и ароматических соединений, которые:

1) на стадии алкилирования образуют тяжелые продукты алкилирования (гомологи тетралина, индана, полиалкилароматику и др.);

2) на стадии сульфирования легкие ароматические соединения менее интенсивно вступает в реакции сульфирования, чем АБ с боковой цепью С₁₀₊, но более подвержены деалкилированию с образованием короткоцепочечных олефинов, способных к дальнейшей полимеризации.

С учетом превращений, которые претерпевают углеводороды, схему их прохождения через аппараты установки производства АБСК можно представить следующим образом (рис. 47).



Рисунок 47 – Схема превращения ароматических соединений в технологии производства АБСК

Достоверность предложенной схемы подтверждена следующими фактами:

В сырье дегидрирования содержится легкая ароматика

Анализ образцов сырья процесса дегидрирования методом хромато-масс-спектрометрии (на магнитном хромато-масс-спектрометре DFS фирмы "Thermo Scientific") показал, что в состав сырья наряду с углеводородами алканового ряда входят ароматические соединения (легкая ароматика, поступающая с десорбатом установки предфракционирования). АБ, поступающий в реактор сульфирования содержит тетралины и легкую ароматику (суммарно около 6-7 % мас.).

Содержание побочных соединений в АБ на сульфирование составляет около 6-7% мас. (экспериментальные данные с промышленной установки; данные качественного химического состава АБ методом ГХ-МС (газовой хроматомасс-спектрометрии), оборудование Trace DSQ (Thermoelectron corp.), программное обеспечение Xcalibur 1.4).

Из них 1 % составляют тетралины [13,162], которые образуются в реакторе алкилирования в результате протекания реакций деалкилирования и последующей полимеризации легкой ароматики. Остальная часть (от 5 до 6 % мас. АБ) – легкие ароматические соединения.

Из легкой ароматики в реакторе сульфирования формируется тетралины в результате протекания аналогичных реакций (деалкилирование, полимеризация) (реакции 14, 15 в таблице 16). Таким образом, дезактивирующие компоненты на стадии алкилирования представлены ТАР, а на стадии сульфирования высоковязкими компонентами (BBK) – тетралинами и сульфонами [163].

Выводы по главе 2

1) Анализ образцов сырья процесса дегидрирования методом хромато-массспектрометрии показал, что в состав сырья наряду с углеводородами алканового ряда входят ароматические соединения (легкая ароматика, поступающая с десорбатом установки предфракционирования).

2) При анализе АБСК методом ИК-спектроскопии были обнаружены углеводороды ароматической природы. Целевыми продуктами данной смеси являются (C₉-C₁₄)-C₆H₄-SO₃H. Эти соединения представляют собой сульфокислоты, в которых ароматическое кольцо связано с сульфогруппой (-SO₃H). Также обнаружены побочные продукты, такие как сульфоны и пиросульфоновая кислота. 3) Валентные колебания, зарегистрированные в диапазоне 1650-1400 см⁻¹, указывают на наличие ароматических колец в несульфированом остатке. ИК-анализ также подтвердил наличие метиленовых групп, спиртов и непредельных алифатических цепей в составе несульфированного остатка.

4) По результатам исследования несульфированного остатка методом ГХ-МС установлено, что он состоит примущественно из непревращенных АБ с углеводородным радикалом С₁₂ и С₁₃. Ароматические соединения были обнаружены в образце парафиноолефиновой смеси после гидрирования, что указывает на их устойчивость к этому процессу.

5) Легкие ароматические углеводороды при сульфировании могут вступать в реакции, приводящие к образованию высоковязких соединений.

Полученные представления о химизме основных стадий синтеза АБСК и природе дезактивирующих компонентов служат надежной основой для моделирования жидкофазных процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ в условиях дезактивации реакционной среды.

3. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОСТРОЕНИЯ НЕСТАЦИОНАРНЫХ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ОСНОВНЫХ СТАДИЙ ПРОИЗВОДСТВА АБСК

Математические модели являются важным инструментом для описания и анализа процессов и аппаратов в нефтепереботке и нефтехимии. В зависимости от метода создания математического описания и характера процессов, происходящих в моделируемых системах, различают детерминированные и стохастические модели (рис. 48) [164–168].



Рисунок 48 – Классификация видов моделирования систем

Детерминированные модели, также известные как причинные, структурные или знаковые, представляют собой математические описания, которые предполагают полное отсутствие случайных факторов. Это означает, что при заданных начальных условиях и параметрах системы результат расчета будет всегда одинаковым. Детерминированные модели основываются на четких закономерностях и взаимосвязях между исследуемыми явлениями. В таких моделях для описания XTC часто используются уравнения статики и динамики, которые описывают физико-химические, тепловые и гидродинамические процессы. Одним из ярких примеров детерминированной модели является уравнение Аррениуса.

Стахостические модели не содержат информации о физико-химической природе процесса, они отражают вероятностный характер явлений, позволяют рассчитывать

вероятность значений параметров процесса в определенном диапазоне. Благоларя простоте, эти модели также используются при моделировании ХТП.

3.1. Особенности разработки математических моделей реакционных процессов переработки углеводородного сырья в многостадийных технологиях

3.1.1. Описание структуры математической модели

Математическая модель — это мощный инструмент, позволяющий описывать и анализировать сложные явления в различных областях науки и техники. В промышленности математическое моделирование играет ключевую роль в оптимизации процессов, повышении эффективности оборудования и снижении затрат. Основная задача математической модели – отражение физической, химической и технологической природу исследуемых процессов, что требует глубокого понимания как теоретических, так и практических аспектов [165].

Структура математической модели представлена на рис. 49.



Рисунок 49 - Структура математической модели

Одним из наиболее перспективных направлений является подход, основанный на физико-химической сущности промышленных процессов и методологии системного анализа. При этом для хранения и анализа информации о работе промышленных применяют интеллектуальную компьютерную систему, используемую для разработки полной нестационарной модели процесса. Для описания реакторных процессов применяют иерархическую структуру этой методологии на различных уровнях: «элементарный акт химической реакции» – «зерно катализатора (элементарный объем)» – «слой» – «реактор» –

«технологическая схема». Точность математических моделей нестационарных каталтических процессов зависит от точности и правильности лежащих в их основе формализованных схем превращения компонентов.

Ниже рассмотрен процесс формирования математической модели, основанный на физической природе объекта. Основные типы уравнений, которые используются в математическом описании, представлены на рис. 50 [164].



Рисунок 50 – Математическое описание химико-технологического процесса

Математическая модель ХТП состоит из совокупности таких математических структур как уравнения, неравенства, зависимости, адекватно описывающие исследуемые свойства объекта. В рамках математического моделирования осуществляется изучение свойств процессов на основе этих моделей для прогнозирования их поведения в реальных условиях. Алгоритм моделирования ХТП включает несколько взаимосвязанных этапов:

1. постановка задачи и определение целей моделирования: определение конкретных задач и целей, которые необходимо достичь с помощью моделирования;

2. создание концептуальной модели: разрабатывается концептуальная модель, которая описывает систему в целом, основные процессы и взаимодействия между ними;

3. разработка математической модели;

4. калибровка и идентификация параметров: этап, который позволяет повысить ее точность, обеспечивая соответствие между предсказанными и наблюдаемыми значениями;

5. анализ и верификация модели: проверка адекватности модели путем сравнения результатов с экспериментальными данными и анализом чувствительности;

6. численное моделирование и расчет: проведение численных экспериментов с использованием разработанной модели для получения прогнозов и анализа поведения системы;

7. интерпретация и анализ результатов: фнализ полученных данных, их интерпретация и оценка достоверности прогнозов;

8. корректировка и улучшение модели: при необходимости уточнение модели и проведение дополнительных расчетов для повышения ее точности и надежности;

9. документирование и представление результатов: оформление результатов моделирования и выводов для дальнейшего использования и обсуждения.

Реализация численных методов требует больших объемов вычислений и, следовательно, мощных вычислительных ресурсов. Современные компьютеры, включая суперкомпьютеры и кластерные системы, значительно ускоряют процесс моделирования и анализа данных [169].

3.1.2. Иерархическая структура математического описания процессов и аппаратов химической технологии

Синтез математического описания XTC представляет собой сложный и многоуровневый процесс, который начинается с разработки математических модели, описывающих работу отдельных аппаратов. На первом этапе осуществляется математическое описание элементарных процессов, таких как массообмен, теплообмен и реакционные процессы. При переходе к более сложным уровням моделирования используется иерархический принцип. Это означает, что уравнения, описывающие элементарные процессы, постепенно уточняются и усложняются, что позволяет учитывать взаимодействия между различными процессами и более точно отражать реальное поведение системы.

Форма математического представления синтеза XTC:

$$\boldsymbol{M}_{n} \boldsymbol{\epsilon} \, \boldsymbol{M}_{n+1} \tag{3.1}$$

где *n* – номер уровня.

Эта зависимость иллюстрирует взаимосвязь между уровнями иерархии в процессе математического моделирования систем и аппаратов ХТС.

Параметры, присущие более низким уровням, не должны быть включены в явном виде в уравнения более высокого уровня. Одним из ключевых аспектов иерархического подхода является использование математических процедур усреднения. Эти процедуры позволяют значительно сократить количество переменных, необходимых для описания системы на каждом следующем уровне, что, в свою очередь, упрощает анализ и расчет.

Такой подход позволяет создавать более комплексные и точные модели, которые могут быть использованы для оптимизации процессов, проектирования новых установок и повышения эффективности существующих технологий.

121

3.1.3. Элементарные акты химического превращения вещества в процессах и аппаратах химических производств

Элементарный акт можно рассматривать как минимальную единицу химической реакции. Он включает в себя взаимодействие двух или более частиц, в результате чего образуются новые химические соединения или молекулы. В математическом описании химических реакций для упрощения расчетов часто сокращают количество элементарных актов.

Скорость химической реакции являетчя основополагающим понятием в формализованной кинетики:

$$W_i = \lim \frac{\Delta n_i}{\Delta \tau} = \frac{dC_i}{d\tau}$$
(3.2)

Для количественного описания элементарных актов химической реакции используют следующие зависимости:

$$\frac{dC}{d\tau} = f(C_1, C_2, \dots, C_n, \overline{K})$$
(3.3)

при условии, что $C_i = C_{i,0}$.

Здесь f –кинетическая функция, зависящая от механизма химических превращений, \overline{K} – вектор констант скоростей целевых реакций.

В идеальных условиях, когда известны механизмы всех стадий реакции, можно использовать теоретические методы для определения кинетической функции. Это включает в себя анализ реакционных координат, энергетических барьеров и переходных состояний.

Однако, в случае многостадийных процессов, которые включают образование большого числа промежуточных соединений, такая детальная запись механизма превращения становится практически невозможной. Это связано с тем, что каждая стадия может иметь свои уникальные условия и механизмы, что приводит к сложной сети взаимодействий, поэтому оправдано использование полуэмпирических уравненияй. Эти уравнения представляют собой комбинацию теоретических и эмпирических данных, что позволяет оценить кинетические характеристики системы без необходимости полного понимания всех стадий. Полуэмпирические уравнения имеют следующий вид:

$$A \xrightarrow{K} \dots B$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -KC_A^N$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = KC_A^N$$
(3.4)

где *N* – наблюдаемый порядок реакции; ... – изображение промежуточных стадий, которые не рассматриваются при полуэмпирической записи кинетических уравнений.

3.1.4. Математическое описание гидродинамической структуры потоков

Потоки можно классифицировать как однофазные и многофазные. Однофазные потоки состоят из одной фазы (жидкость или газ). Многофазные потоки часто встречаются в химических реакторах, где реакционные среды могут содержать как газовые, так и жидкие компоненты. Эти потоки требуют более сложных математических моделей для адекватного описания их поведения.

Основой гидродинамики служат уравнения, выведенные на основе законов сохранения, которые помогают описать сложные процессы, происходящие в потоках. Среди них особое место занимает уравнение Навье-Стокса, которое стало краеугольным камнем для понимания поведения вязких жидкостей. Другим важным уравнением в гидродинамике является уравнение неразрывности, также известное как уравнение сохранения массы. Оно устанавливает принцип, согласно которому масса не может исчезнуть или возникнуть в потоке, что позволяет анализировать изменения плотности и скорости жидкости или газа в различных участках системы [170].

При разработке математических моделей для описания потоков в химических технологиях важно находить баланс между точностью и сложностью. Модели должны адекватно отражать физическую природу реального потока, оставаясь при этом достаточно простыми для практического использования. Среди наиболее распространенных моделей можно выделить модели идеального смешения и идеального вытеснения, которые использовались при разработке математического описания отдельных элементов XTC в рамках данной диссертационной работы.

Помимо них также выделяют диффузионные, ячеечные и комбинированные математические модели.

Модель идеального смешения

Модель идеального смешения – предполагает, что все частицы в системе равномерно перемешаны, что позволяет упростить расчет концентраций и других параметров. Считается, что концентрация и температура потока одинаковы во всех точках объема реактора, а также на выходе из него. Пространственные градиенты концентрации и температуры внутри реактора отсутствуют.

Поскольку все частицы имеют одинаковую концентрацию, модель позволяет оценить максимальную скорость реакции, которую можно достичь в данном аппарате.

Модель реактора деального смешения является ценным инструментом для понимания основных принципов работы реакторов и для оптимизации их работы (рис. 51) [168].



Рисунок 51 – Схема реактора идеального смешения

 $C_{\rm BX} = C_0$, $v_{\rm BX} = v_0$ при постоянном объеме *V*=*const*.

Уравнение материального баланса потоков на входе и выходе из аппарата:

$$I_{\rm BX} = \nu C_{\rm BX}, I_{\rm BHY} = \nu C_{\rm BHY} \tag{3.5}$$

(2.5)

При установившемся режиме потоки вещества на входе и выходе аппарата равны: $I_{\rm BX} = I_{\rm Bbix}$. Любое изменение концентрации на входе может привести к значительным последствиям для динамики работы аппарата. В случае изменения концентрации на входе, вызванной изменением состава сырья, колебания температуры или давления, а также внешних воздействий, входящий поток может стать больше или меньше выходящего (I_"вых"). Это приводит к неравенству $I_{\rm BX} \neq I_{\rm Bbix}$. При этом за промежуток времени $\Delta t \rightarrow dt$ происходит накопление массы: $\Delta M \rightarrow dM$.

Разделив обе части уравнения (3.5) на объем аппарата (V), получим

$$\frac{d\left(\frac{M}{V}\right)}{dt} = \frac{v}{V} \cdot (C_0 - C), \ \frac{M}{V} = C$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{v}{V} \cdot (C_0 - C).$$
(3.6)

Данное уравнение писывает изменение концентрации в аппарате идеального смешения. Учитывая, что время контакта определяется как

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{V} / \boldsymbol{v} \tag{3.7}$$

Модель идеального смешения выглядит следующим образом:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot \left(C_0 - C\right) \tag{3.8}$$

H.у.: при t = 0 $C(0) = C_0$.

В гидродинамической модели идеального смешения концентрация вещества изменяется только во времени.

Модель идеального вытеснения

В модели идеального вытеснения поток жидкости или газа представляется в виде поршня, что позволяет упростить анализ движения среды. В этой модели поток движется равномерно, и важным аспектом является отсутствие перемешивания вдоль направления потока. Это означает, что частицы, находящиеся в одном слое потока, не взаимодействуют с частицами из других слоев. Концентрация вещества в потоке остается постоянной в радиальном направлении. (рис. 52) [168]:



Рисунок 52 – Схема потока в реакторе идеального вытеснения

Выделим элементарную ячейку в объеме потока (рис. 53):



Рисунок 53 – Элементарная ячейка в реакторе идеального вытеснения

Поток на входе в *j*-1-е сечение в аппарат равен

$$I_{\rm BX} = u \cdot S \cdot C_{j-1} \tag{3.9}$$

 $\langle \mathbf{a} \rangle$

Поток на выходе из *j*-го сечения

$$I_{\rm Bbix} = u \cdot S \cdot C_j \tag{3.10}$$

В установившемся режиме

$$I_{\rm ex} = I_{\rm bbix} \tag{3.11}$$

При изменении концентрации на входе в аппарат $I_{BX} \neq I_{Bbix}$. За промежуток времени Δt происходит накопление вещества (*dM*). При $\Delta t \rightarrow 0 \ \Delta V \rightarrow dV$, $\Delta t \rightarrow dt$. Тогда

$$dM = [I_{\rm BX}(t) - I_{\rm BHX}(t)]dt = [I_{j-1}(t) - I_j(t)] \cdot dt$$
(3.12)

$$dM = -[I_j(t) - I_{j-1}(t)]dt$$
(3.13)

$$dM = -\left[uSC_j(t) - uSC_{j-1}(t)\right] \cdot dt \tag{3.14}$$

$$\frac{dM}{dt} = -uSdC \tag{3.15}$$

В реакторе идеального вытеснения изменение концентрации записывается в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -uS \frac{\partial C}{\partial V} \tag{3.16}$$

Таким образом, уравнение гидродинамической модели идеального вытеснения имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial C}{\partial l} \tag{3.17}$$

Н.у: при t = 0 $C(0, l) = C_0$; гр.у.: при l = 0 $C(t, 0) = C_0$.

Таким образом, гидродинамическая модель идеального вытестнения учитывает изменение концентрации вещества по времени и по длине аппарата.

3.1.5. Моделирование кинетики химических реакций

Математические модели отдельных аппаратов и XTC в целом основаны на учете кинетических параметров реакций, определяющих скорость их протекания.

Формализация механизма реакций является важнейшим этапом в разработке физикохимической модели ХТС. Этот процесс включает в себя структурирование и упорядочение информации о реакциях, что позволяет создать более точные и предсказуемые модели, используемые в различных областях химической технологии. Для построения общей модели ХТС используется информация, получаемая как в ходе лабораторных, так и промышленных экспериментов. Этот процесс является динамичным: данные постоянно обновляются и дополняются. Информация формализованной И неформализованной. может быть Формализованная информация включает в себя четко определенные функциональные зависимости, которые могут быть выражены в виде математических уравнений. Неформализованная информация может быть представлена в виде эмпирических данных, наблюдений и экспериментов, которые не всегда поддаются количественному анализу [171].

Математические модели ХТП представляют собой алгебраические или дифференциальные функциональные операторы. Эти модели связывают входные и выходные параметры аппарата в рамках реакционного, массообменного или теплообменного процесса.

При заданных внешних параметрах (температура, давление, состав, тип реакционной среды) скорость реакции определяется как

$$W = kf(C_{\rm A}, C_{\rm C}, \dots, C_{\rm Z})$$
(3.18)

Кинетическое уравнение записывается в виде

$$\frac{dC_A}{dt} = kf(C_A, C_C, \dots, C_Z)$$
(3.19)

Это уравнение отражает изменение в ходе химической реакции концентрации вещества во времени и называется кинетическим, а кривая c = f(t) – кинетической кривой.

3.1.6. Учет факторов нестационарности промышленных процессов, вовлеченных в производство алкилбензосульфокислот

Процесс переработки углеводородного сырья является сложным и многогранным, и его условия, такие как температура, расход, состав и влажность, могут значительно варьироваться на протяжении всего производственного цикла. Эти изменения могут быть вызваны различными факторами, включая колебания в качестве исходного сырья, а также внешние условия, такие как температура окружающей среды и давление. Содержание примесей в углеводородном сырье может приводить к протеканию побочных реакций, снижая выход целевого продукта и дезактивируя катализаторы и реакционные среды (в случае некаталитических процессов). В этом случае целесообразно дополнить стационарную кинетическуя модель описанием дезактивации. Инновационные подходы, такие как использование компьютерных моделей для прогнозирования нестационарных промышленных процессов нефтепереработки и нефтехимии, могут способствовать повышению общей эффективности производства.

В литературе предлагается множество различных подходов к математическому описанию дезактивации катализатора. К примеру, подход, предложенный Дженсоном, основан на представлении о том, что количество активного катализатора уменьшается во времени в зависимости от конверсии [172]. В подход, описанном в [173], активность катализатора рассматривается как функция от времени протекания реакции.

Согласно [174], каталитическая активность уменьшается прямо пропорционально к убывающей конверсии только для реакции нулевого порядка. Уравнение дезактивации должно быть либо получено из гипотетического механизма дезактивации, либо подобрано в соответствии с имеющимися экспериментальными данными. В случае, если механизм дезактивации достоверно не известен, можно описывать дезактивацию катализатора как функцию концентрации дезактивирующих компонентов:

$$a = a_0 \cdot e^{-\alpha C_{\text{д.к.}}} \tag{3.20}$$

где *а* и *a*₀ – текущее и начальное значения активности; *α* – фактор дезактивации; *C*_{д.к.} – концентрация дезактивирующих компонентов, моль/м³.

Снижение активности катализатора (дезактивация) может происходить по нескольким причинам: уменьшение числа активных центров в случае гетерогенного катализа, уменьшение концентрации свободных молекул катализатора при гомогенном катализа, либо замедление диффузии компонентов из-за изменений свойств реакционной среды в некаталитических процессах [175,176].

В диссертациях [77,78,80,81] представлены результаты моделирования промышленной установки дегидрирования высших парафинов. Математическое описание работы реакторного блока включает уравнения материального и теплового баланса и учитывает характеристики слоя катализатора, область протекания реакций, нестабильность нагрузки по сырью, конструкцию реактора. Для решения системы уравнений в частных производных применяется метод сеток, интегрирование осуществляется по двум переменным – объему переработанного сырья и объему катализатора. В названных исследованиях получены результаты по повышению выработки олефинов путем параллельного включения в работу двух реакторов дегидрирования высших парафинов [78], оптимизации процесса нагрева сырья дегидрирования [77],

пролонгирование срока службы катализатора дегидрирования парафинов путем оптимизации графика расхода воды в реактор [81], реконструкции реакторного блока дегидрирования парафинов с добавлением схемы регенерации отработанного катализатора дегидрирования [80].

В работе [79] описана оптимизация режима осернения никельсодержащего катализатора на стадии гидрирования диолефинов.

Как продолжение работ в данном направлении выполнено моделирование последующих стадий синтеза АБСК.

3.2. Разработка математической модели реактора алкилирования бензола олефинами

3.2.1. Математическое описание реактора алкилирования бензола олефинами

В общем виде математическая модель реактора алкилирования бензола олефинами должна учитывать конвективный перенос, молекулярную диффузию в продольном и радиальном направлении, а также химическое превращение. Тогда уравнения материального и теплового баланса в нестационарном виде будут иметь следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \frac{\partial C_i}{\partial l} + D_l \frac{\partial^2 C_l}{\partial l^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \sum_{j=1}^N W_{ij} \\ \rho^{CM} C_p^{CM} \frac{\partial T}{\partial t} = -u \rho^{CM} C_p^{CM} \frac{\partial T}{\partial l} + \lambda_l \frac{\partial^2 T}{\partial l^2} + \lambda_r \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j \end{cases}$$
(3.21)

Н.у.: при $t=t_0 C_i=C_{i0}; T=T_0$

Гр. у.: при *l*=0 *C_i*=*C_{i0}; <i>T*=*T*₀

при
$$l=L: \frac{\partial C_i}{\partial l} = 0; \frac{\partial T}{\partial l} = 0$$

при $r=0$ $C_i=C_{i0}; T=T_0$
при $r=R: \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0; \frac{\partial T}{\partial r} = 0$

Были выполнены оценки величины, входящих уравнения математических моделей:

$$D_r \sim D_l \sim 10^{-5}$$

 $r \sim 10^{-3}$
 $l \sim 10^{-2}$
 $u \sim 10^1$
 $\sum W_i \sim 10^1 C^2$
Таким образом, сцагаемые в уравнениях имеют сцелующий це

Таким образом, слагаемые в уравнениях имеют следующий порядок:

$$u \frac{\partial C_{l}^{*}}{\partial l} \sim 10^{1};$$
$$D_{l} \frac{\partial^{2} C_{l}^{*}}{\partial l^{2}} \sim 10^{-3};$$
$$D_{r} \left(\frac{\partial^{2} C_{l}^{*}}{\partial r^{2}} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{l}^{*}}{\partial r}\right) \sim 10^{-1};$$

Диффузионной составляющей в уравнениях математической модели можно пренебречь.

С учетом списка реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола олефинами, была составлена кинетическая модель [82,159,177]. Выражения для скоростей изменения концентраций компонентов записаны согласно закону действующих масс (таблица 17).

Таблица 17 – Выражения для скоростей изменения концентраций компонентов в процессе алкилирования

Компонент	Выражение для скорости		
α-Олефин	$-k_1 \cdot C_{\alpha-\text{олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_4 \cdot C_{\alpha-\text{олефин}} \cdot (C_{\text{АБ-2}} + C_{\text{АБ-37}} + C_{\text{НАБ}}) -$		
	$-k_5 \cdot C_{\alpha-\text{олефин}} \cdot (C_{\alpha-\text{олефин}} + C_{\beta,\gamma.\eta-\text{олефин}} + C_{изоолефин})$		
β,γη-Олефин	$-k_2 \cdot C_{\beta,\gamma,\eta-\text{олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_4 \cdot C_{\beta,\gamma,\eta-\text{олефин}} \cdot (C_{AB-2} + C_{AB-3,7} + C_{HAB}) - C_{AB-3,7} + C_{HAB}$		
	$-k_5 \cdot C_{\beta,\gamma.\eta}$ -олефин $\cdot (C_{\alpha}$ -олефин + $C_{\beta,\gamma.\eta}$ -олефин + $C_{изоолефин})$		
Изоолефин	$-k_3 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_4 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot (C_{\text{АБ-2}} + C_{\text{АБ-3.7}} + C_{\text{НАБ}}) -$		
	$-k_5 \cdot C_{\text{изоолефин}} \cdot (C_{\alpha - \text{олефин}} + C_{\beta, \gamma\eta - \text{олефин}} + C_{\text{изоолефин}})$		
АБ-2	$k_1 \cdot C_{\alpha - \text{олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_4 \cdot C_{\text{AБ-2}} \cdot (C_{\alpha - \text{олефин}} + C_{\beta,\gamma\eta - \text{олефин}} + C_{\text{изоолефин}}) -$		
	$-k_6 \cdot C_{A \overline{b} - 2} \cdot C_{\text{диолефин}}$		
АБ-37	$k_2 \cdot C_{\beta,\gamma,n-\text{олефин}} \cdot C_{\overline{\beta}eH301} - k_4 \cdot C_{A\overline{\beta}-3,7} (C_{\alpha-\text{олефин}} + C_{\beta,\gamma,n-\text{олефин}} + C_{\mu3001})$		
	$-k_6 \cdot C_{Ab-37} \cdot C_{диолефин}$		
HAБ $k_3 \cdot C_{\mu 300, neq \mu H} \cdot C_{\overline{6}eH30, n} - k_4 \cdot C_{HAF} \cdot (C_{\alpha - 0.neq \mu H} + C_{\beta, \gamma, \eta - 0.neq \mu H} + C_{\mu 300, n})$			
	$-k_6 \cdot C_{\text{НАБ}} \cdot C_{\text{диолефин}}$		
Диолефин	$-k_6 \cdot C_{ ext{бензол}} \cdot C_{ ext{диолефин}} - k_7 \cdot C_{ ext{TAP-1}}$		
Бензол $-k_1 \cdot C_{\alpha}$ -олефин $\cdot C_{\overline{b}}$ снзол $-k_2 \cdot C_{\beta}$, уолефин $\cdot C_{\overline{b}}$ ензол $-k_3 \cdot C_{изоолефин}$			
	$-k_4 \cdot (C_{Ab-2} + C_{Ab-37} + C_{HAb}) \cdot (C_{\alpha} - one \phi u H} + C_{\beta, \gamma \eta} - one \phi u H} + C_{u3000} + C_{u30000} + C_{u3000} + C_{u30000} + C_{u30000} + C_{u30000} + C_{u30000} + C_{u30000} + C_{u30000} + C_{u300000} + C_{u30000} + C_{u300000} + C_{u3000000} + C_{u3000000} + C_{u3000000} + C_{u3000000} + C_{u3000000} + C_{u3000000000} + C_{u300000000000} + C_{u3000000000000000000000000000000000000$		
Димер	$k_5 \cdot (C_{\alpha}$ -олефин + $C_{\beta,\gamma}$ -олефин + $C_{изоолефин})^2$		
ДАБ	$k_4 \cdot (C_{AB-2} + C_{AB-3,7} + C_{HAB}) \cdot (C_{\alpha-олефин} + C_{\beta,\gamma,n-олефин} + C_{изоолефин})$		
TAP-1	$k_6 \cdot (C_{Ab-2} + C_{Ab-37} + C_{HAb}) \cdot C_{диолефин} - k_7 \cdot C_{TAP-1} \cdot C_{диолефин}$		
TAP-2	$k_7 \cdot C_{\text{ТАР-1}} \cdot C_{\text{диолефин}} - k_6 \cdot (C_{\text{АБ-2}} + C_{\text{АБ-37}} + C_{\text{НАБ}}) \cdot C_{\text{диолефин}}$		

В данном случае константы $k_1 - k_7$ являются эффективными и представляют комбинацию констант скоростей реакций всех промежуточных стадий механизма реакций.

Оценка гидродинамического режима в реакторе алкилирования бензола олефинами

Одним из ключевых аспектов является расчет критерия Пекле, который позволяет оценить соотношение между диффузией и конвекцией в реакционной среде. Критерий Пекле (*Pe*) представляет собой безразмерную величину, которая определяется как отношение длины характерного пути (или времени) диффузии к времени, необходимому для переноса вещества с помощью конвекции. При концентрации компонентов в исходном сырье, превышающей 0,5 %мас, были использованы усредненные и нормализованные данные для расчета.

По данным, полученным с промышленной установки алкилирования парафинов, входной поток реактора можно рассмотреть как смесь парафинов (19,6 %мас.), олефинов (2,3 %мас.), бензола (7,1 %мас.), HF (71 %мас.).

Согласно литературным данным, отношение между критериями Пекле диффузионным и тепловым составляет:

$$Pe_{\tau} / Pe_{\rho} = 1,05 \div 1,5$$
 (3.22)

Диффузионный критерий определяется по формуле [178].

$$Pe_{D} = \frac{Cp \cdot \rho \cdot u \cdot L}{\lambda}$$
(3.23)

Тепловой критерий Пекле определяется по формуле [42],

$$Pe_{\tau} = \operatorname{Re} \operatorname{Pr} = u \cdot L \cdot Cp \cdot \rho / \lambda \tag{3.24}$$

Значения коэффициента теплопроводности, плотности и теплоемкости реакционной смеси процессы алкилирования определены по правилу аддитивности определялись при средней температуре процесса алкилирования, равной 55 °C.

Коэффициенты теплопроводности парафинов и олефинов C₁₀ определялись по литературным данным [179]. Коэффициенты теплопроводности бензола и HF описывались полиномиальной зависимостью [180]:

$$\lambda = \mathbf{A} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{T} + \mathbf{C} \cdot \mathbf{T}^2 + \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}^3 \tag{3.25}$$

где *A*, *B*, *C*, *D* – коэффициенты уравнения теплопроводности, приведенные в таблице 18; λ - коэффициент теплопроводности компонента, Вт/(м·К).

Таблица 18 – Коэффициенты уравнения зависимости теплопроводности бензола и HF от температуры

	Бензол	HF
А	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$7,1\cdot 10^{-2}$
В	$4,8 \cdot 10^{-6}$	-8,6.10-4
С	$-3,8\cdot10^{-7}$	$-6,4\cdot 10^{-7}$
D	0	0

В узком диапазоне давлений в реакторе алкилирования (от 0,4 до 0,6 МПа) зависимость теплопроводности от давления можно не рассматривать [181].

Теплоемкости парафинов и олефинов С10 определены по данным [182].

Теплоемкости бензола и НF оценены по формуле [180]:

$$C_p = \mathbf{A}' + \mathbf{B}' \cdot \mathbf{T} + \mathbf{C}' \cdot \mathbf{T}^2 + \mathbf{D}' \cdot \mathbf{T}^3, \qquad (3.26)$$

где А', В', С', D' – коэффициенты уравнения теплопроводности, приведенные в таблице 19; *С*_{*p*} – теплоемкость компонента, Дж/(моль·К).

Таблица 19 – Коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости компонентов от температуры

	Бензол	HF
A'	$-4,8\cdot10^{-2}$	-1,2.10-2
В'	$5,1.10^{0}$	$1,7.10^{0}$
C'	$-1,4.10^{-2}$	-5,8·10 ⁻³
D'	1,4.10-5	7,0.10-6

Значения плотности бензола и НF определены согласно данным [183], парафинов и олефинов C₁₀ – по данным [184] и [185]. В таблице 20 представлены значения коэффициентов теплопроводности, плотности и теплоемкости отдельных компонентов.

Таблица 20 – Физические свойства компонентов входного потока реактора алкилирования

	Парафины	Олефины	Бензол	HF
Коэффициент		1		
теплопроводности,	1,25.10-1	$1,23 \cdot 10^{-1}$	1,38.10-1	3,58.10-1
Вт/(м·К)				
Плотность, кг/м ³	723	733	841	896
Теплоемкость,	393,4	378,5	145,2	65,6
Дж/(моль·К)				,

Коэффициент теплопроводности для жидкой реакционной смеси оценен по правилу массовой аддитивности:

$$\lambda = 0,196 \cdot 0,125 + 0,023 \cdot 0,123 + 0,071 \cdot 0,138 + 0,71 \cdot 0,358 = 0,291 \text{ Bt/(M·K)}$$
(3.27)

Теплоемкость жидкой смеси определена по правилу мольной аддитивности:

$$C_{p} = 0,031 \cdot 393,4 + 0,004 \cdot 378,5 + 0,024 \cdot 145,2 + 0,942 \cdot 65,6 = 79,0$$
 Дж/(моль·К) (3.28)

Плотность жидкой смеси определена по правилу аддитивности:

$$\rho = 0,23 \cdot 723 + 0,027 \cdot 733 + 0,072 \cdot 841 + 0,672 \cdot 896 = 848,7 \text{ Kr/m}^3 \tag{3.29}$$

С учетом того, что среднее значение объемного расхода смеси в реактор алкилирования составляет 283 м³/ч, а диаметр реактора равен 2,6 м, линейная скорость потока составляет:

$$u = \frac{4Q}{3600 \cdot \pi \cdot d_p^2} = 0,0148 \text{ M/c}$$
(3.30)

Тепловой критерий Пекле *Ре^{<i>T*} равен:

$$Pe_{T} = w \cdot l \cdot c_{\nu} \cdot \rho / \lambda = 0,0148 \cdot 2,6 \cdot 79 \cdot 848,7 / 0,291 = 8865,9$$
(3.31)

Следовательно, диффузионный критерий Пекле находится в пределах:

$$Pe_{D} = 5910, 6 \div 8443, 8 \tag{3.32}$$

Полученные значения диффузионного и теплового критериев Пекле показывают, что в реакторе алкилирования поддерживается гидродинамический режим, близкий к идеальному вытеснению [42].

Определение макрокинетической области протекания процесса

В промышленных технологиях алкилирования могут возникать определенные ограничения, которые необходимо учитывать для оптимизации реакций и повышения их эффективности. Одним из таких ограничений является лимитирование скорости диффузии реагентов к катализатору или внутри его фаз, что может существенно повлиять на кинетику реакции. Если скорость диффузии оказывается ниже, чем скорость химической реакции, то разработка кинетической модели реактора теряет смысл. Поэтому при разработке математической модели необходимо предварительно определить макрокинетическую область протекания процесса для оценки влияния различных факторов на реакцию.

В химической кинетике важным аспектом является понимание того, как скорость реакций соотносится с процессами диффузии. Этот подход отработан для реакций первого порядка, где скорость реакции прямо пропорциональна концентрации реагента. В контексте реакции образования АБ, протекающей при постоянном избытке бензола, можно рассмотреть предположение о псевдопервом порядке по концентрации олефинов. Это предположение основано на том, что концентрация бензола значительно превышает концентрацию олефинов. В таких условиях бензол может рассматриваться как "постоянный" реагент, что упрощает кинетическое уравнение.

Еще одним важным аспектом является соотношение констант скоростей целевых и побочных реакций. Если константы скоростей целевых реакций значительно выше, чем у побочных, это подтверждает возможность применения псевдопервого порядка. В таких случаях влияние побочных реакций можно пренебречь, что позволяет сосредоточиться на анализе

только основных процессов.

Коэффициентов молекулярной диффузии олефинов в среде HF и в парафинах использовалось с использованием уравнений Ситарамана, Ибрахима и Кулоора [186]:

$$D_{\rm AB} = 5, 4 \cdot 10^{-8} \left[\frac{M_{\rm B}^{0.5} \cdot T \cdot L_{B}^{1/3}}{\mu_{\rm B} \cdot V_{\rm A}^{1/3} \cdot L_{\rm A}^{0.3}} \right]^{0.93}$$
(3.33)

$$D_{\rm AC} = 5, 4 \cdot 10^{-8} \left[\frac{M_C^{0,5} \cdot T \cdot L_C^{1/3}}{\mu_C \cdot V_{\rm A}^{1/3} \cdot L_{\rm A}^{0,3}} \right]^{0,93}$$
(3.34)

В таблице 21 приведены физические свойства веществ, использованные при расчетах.

Таблица 21 – Физические свойства олефинов С₁₂, парафинов С₁₂, НF при температуре 55 °C [186]

Компонент	Молярная масса, г/моль	Мольный объем, см ³ /моль	Вязкость, сП	Теплота испарения, кал/г
Парафины	170	-	0,85	82,3
Олефины	168	229,2	-	82,9
HF	20	-	0,142	81,8

Коэффициент молекулярной диффузии олефинов в HF составил 6,6·10⁻⁵ м²/с, в парафинах – 3,1·10⁻⁵ м²/с.

В случае если капля катализатора движется в потоке со скоростью движения реагентов:

$$Nu \to 2$$
 $\beta = \frac{D_{\rm AC} \cdot Nu}{d_{\rm kallTH}}$, (3.35)

где Nu – критерий Нюссельта; D_{AC} - коэффициент молекулярной диффузии олефинов в углеводородной фазе (в парафинах), м²/с; $d_{\text{капли}}$ - диаметр капли HF, м.

Расчеты показали, что внешняя диффузия реагентов к фазе HF не влияет на скорость процесса в целом:

$$k^* \ll \beta \qquad k^* = \frac{k' \cdot \Delta V}{F} \qquad k'_i = k_i \cdot C^{\text{cp}}_{\text{6eH3}}$$
(3.36)

где *F* - площадь поверхности капли HF, м²; $C_{\text{бенз}}^{\text{ср}}$ – средняя концентрация бензола, моль/м³; ΔV – объем капли HF, м³.

При проведении расчетов было принято допущение о том, что средний диаметр капли HF составляет 1,5 мм. Это значение выбрано на основе характеристик смесителя, который установлен перед реактором алкилирования.

Результаты проведенных расчетов для целевых образования АБ представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Сравнение значений константы скорости и коэффициента массоотдачи при температуре 55 °C

Тип реакции	Коэффициент массоотдачи β, м/с	Приведенная константа скорости k*, м/с
Образование АБ-2		8,1.10-6
Образование АБ-37	4,1.10-2	3,3.10-6
Образование НАБ		6,7.10-6

Таким образом, внешняя диффузия реагентов протекает быстрее химической реакции:

$$\frac{D_{\rm AB}}{\Delta r} \cdot F >> k_i' \cdot \Delta V \tag{3.37}$$

где Δr – радиус капли, м.

Результаты сравнения вклада внутренней диффузии и химической реакции для реакций образования АБ представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Результаты оценки вклада внутренней диффузии и вклада химической реакции в изменение концентрации реагентов при температуре 55 °C

Тип реакции	$\frac{D_{\scriptscriptstyle AB}}{\Delta r} \cdot F$, \mathbf{M}^3/\mathbf{c}	$k'\cdot\Delta V$, м 3 /с
Образование АБ-2		5,7.10-11
Образование АБ-37	6,2.10-7	2,3.10-11
Образование НАБ		4,7.10-11

Таким образом, можно заключить, что процесс алкилирования протекает в кинетической области [82].

Тогда математическая модель примет вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \frac{\partial C_i}{\partial l} + \sum_{j=1}^N W_{ij} \\ \rho^{CM} C_p^{CM} \frac{\partial T}{\partial t} = -u \rho^{CM} C_p^{CM} \frac{\partial T}{\partial l} + \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j \end{cases}$$
(3.38)

Н.у.: при $t=t_0 C_i=C_{i0}; T=T_0$

Гр. у.: при *l*=0 *C_i*=*C_{i0}; <i>T*=*T*₀

при
$$l=L: \frac{\partial C_i}{\partial l} = 0; \frac{\partial T}{\partial l} = 0$$

В стационарном виде модель примет вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^N W_{ij} \\ \rho^{\rm CM} C_p^{\rm CM} \frac{dT}{d\tau} = \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j \end{cases}$$
(3.39)

Гр. у.: при *т* =0 *C*_{*i*}=*C*_{*i*0}; *T*=*T*₀

где *т* – время контакта, с.

Активность HF-катализатора определяется как отношение текущего свободного количества кислоты, не дезактивированной дезактивирующими компонентами, к изначальному количеству кислоты, когда дезактивирующие компоненты отсутствовали в системе. Это соотношение позволяет оценить степень дезактивации катализатора и его способность поддерживать высокую скорость протекающих реакций [153,187].

При этом

$$a = a_0 e^{-\alpha C_{TAP}} \tag{3.40}$$

где *а* и *a*₀ – текущее и начальное значения активности HF, отн. ед.; *α* – фактор дезактивации; *C*_{TAP} – мольная доля TAP в реакторе, дол. ед.).

При *С*_{ТАР}=0 *α*=1; при *С*_{ТАР}=1 *α*=0.

При взаимодействии TAP с HF образуется комплексное соединение [TAP-H]⁺([F-H-F]⁻)_n. Один моль TAP способен связывать два моля HF [12]. Это взаимодействие не только приводит к образованию комплексных соединений, но и выводит часть кислоты из процесса катализа. Таким образом, в результате образования этих комплексов активность катализатора снижается.

Тогда скорость химической реакции с учетом фактора дезактивации будет определяться по выражению:

$$W_j = W'_j \cdot a, \tag{3.41}$$

где W'_i – скорость химической реакции без учета дезактивации.

При разработке математической модели реактора алкилирования бензола олефинами сделаны несколько ключевых допущений:

• процесс протекает в стационарном режиме;

• режим идеального вытеснения в реакторе;

• квазигомогенность реакционной среды;

• отсутствие радиальных градиентов температуры и концентрации;

• при движении реакционной смеси по реактору средний диаметр капель катализатора остаётся равным исходному размеру, который составляет 1,5 мм;

• дезактивация HF-катализатора алкилирования происходит по причине образования TAP.

Границы применимости модели реактора алкилирования бензола олефинами определяются регламентными значениями технологических параметров:

- температура сырья от 50 до 60 °С;
- давление (изб.) от 0,4 до 0,6 МПа;
- расход бензола в реактор от 17 до 22 м³/час;
- расход олефинов в реактор от 70 до 128 м³/час;
- расход НF в реактор от 105 до 192 м³/час.

3.2.2. Оценка адекватности математического описания реактора алкилирования бензола олефинами

Основными контролируемыми параметрами процесса алкилирования бензола олефинами, характеризующими эффективоность протекания процесса, являются выработка АБ и его бромный индекс, а также выработка ТА и его бромное число. Результаты сравнения рассчитаных на математической модели и экспериментальных значений этих параметров приведены в Приложении Г (таблица Г2).

Полученные результаты говорят о высокой степени достоверности рассчитаных значений [12,188–191].

Также для оценки адекватности математической модели использовались критерии Фишера и Стьюдента.

Рассчитав дисперсии для переменных $G_{AB}^{\text{расч}}$ и $G_{AB}^{\text{эксп}}$, получаем 197035,9 и 593363,1. Тогда, по формуле для расчета по F - критерию Фишера находим:

$$F_{\rm 3M\Pi} = \frac{593363,1}{197035,9} = 3,01 \tag{3.42}$$

По таблице распределения критерия Фишера при степенях свободы в обоих случаях равных 109 определяем, что при степенях значимости 0,05 и 0,01 табличный критерий Фишера составил 1,27 [192] и 1,4 соответственно. Таким образом, полученная величина $F_{\rm 3MI} = 3,01$ попадает в зону значимости.

Аналогично были рассчитаны значения критерия Фишера для таких параметров как расход ТА, бромный индекс АБ, бромное число ТА, температура на выходе из реактора. Результаты представлены в таблице 24.

Таблица 24 – Значения критерия Фишера для параметров математической модели процесса алкилирования бензола олефинами

Параметр	Значение критерия Фишера F _{эмп}
Расход АБ	3,04
Расход ТА	9,64
Бромный индекс АБ	2,20
Бромное число ТА	3,04
Температура на выходе из реактора	1,51

Таким образом, для всех исследуемых параметров значение критерия Фишера превышает табличное значение. Рассчитанные с помощью математической модели величины адекватны экспериментальным данным с заданной достоверностью.

Критическое значение критерия Стьюдента для требуемого уровня значимости определяется по таблице распределения Стьюдента. При степенях значимости 0,05 и 0,01 это значение составило 1,98 и 2,62 соответственно [193].

Если значение рассчитанного *t*-критерия Стьюдента меньше табличного, значит различия сравниваемых величин статистически не значимы. Значения критерия Стьюдента для параметров математической модели процесса алкилирования бензола олефинами приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Значения критерия Стьюдента для параметров математической модели процесса алкилирования бензола олефинами

Параметр	Значение критерия Стьюдента t
Расход АБ	1,45
Расход ТА	0,42
Бромный индекс АБ	0,52
Бромное число ТА	1,43
Температура на выходе из	0,77

Таким образом, для всех исследуемых параметров значение критерия Стьюдента меньше табличного значения. Рассчитанные с помощью математической модели реактора алкилирования величины адекватны экспериментальным данным с заданной достоверностью.

3.3. Разработка математической модели куба колонны регенерации НF-катализатора алкилирования

Колонна регенерации НF-катализатора подвержена периодическим нарушениям режимов работы, что может привести к серьезным последствиям для безопасности и эффективности производства. Ниже рассмотрены основные причины возникновения нештатных ситуаций и возможные меры по предотвращению [83].

Одной из ключевых проблем при функционировании колонны регенерации HFкатализатора, является прекращение кипения HF. При этом происходит неконтролируемый рост температуры в кубе колонны, что может привести к перегреву и, как следствие, к аварийным ситуациям. Также стоит отметить, что происходит накопление азеотропной смеси CBM в нижней части куба колонны. В условиях, когда расход теплоносителя (греющего масла) не приводит к снижению температуры, единственным эффективным решением становится полное дренирование колонны. Однако данная мера требует значительных временных и материальных затрат, а также может повлечь за собой необходимость нейтрализации кислоты щелочью, что также является сложной и опасной процедурой.

Для более глубокого понимания проблем, возникающих в колонне регенерации, был проведен комплексный анализ факторов, способствующих возникновению нештатных ситуаций целью внедрения эффективных мер по их предотвращению и повышения и эффективности процесса алкилирования бензола олефинами.

3.3.1. Причины нарушений режимов работы колонны регенерации HF

Согласно выдвинутой в ходе выполнения исследования гипотезе, стабильная работа колонны регенерации НF может нарушаться из-за образования нерастворимого в кислоте слоя на поверхности жидкости. Формирование пленки на поверхности жидкости в кубе колонны регенерации связано с появлением веществ, которые нерастворимы в HF. Эти вещества обладают высокой вязкостью и низкой плотностью по сравнению с самой кислотой. В результате этого свойства пленка начинает препятствовать испарению HF, что вызывает неконтролируемый рост температуры в колонне. В нижней части куба образуются застойные зоны, где температура может значительно снижаться. Это связано с нарушением конвекции, что в свою очередь создает неравномерный температурный профиль в колонне.

ТАР хорошо растворимы в НГ благодаря наличию сопряженных двойных связей, поэтому не образуют пленку, а участвовуют в химических реакциях в колонне [194]. Пленка, предположительно, состоит из фторидов ТАР. Эти соединения образуются в процессе

алкилирования, однако они не обнаруживаются в сырье колонны-регенератора, так как отделяются в отстойнике вместе с углеводородной фазой. Одним из ключевых свойств TAP-F является их высокая поверхностная активность, обусловленная заменой углеводородных радикалов фторалкильными цепями. Фторсодержащие группы в структуре TAP-F обеспечивают не только высокую поверхностную активность, но и уникальные физико-химические свойства. Эти вещества обладают высокой термостойкостью и устойчивостью к различным химическим воздействиям, что делает их особенно опасными в контексте образования пленок [195].

Был проведен расчет поверхностного натяжение фторида ТАР (С₁₈H₃₀F) по формуле Сегдена [196].

$$P = \frac{M\sigma^{1/4}}{\rho} \tag{3.43}$$

Здесь *P*-парахор, *M*-молярная масса вещества; *ρ*-плотность, г/см³; *σ*-поверхностное натяжение, Н/м.

Определенные по таблице Сегдена-Квейла значения парахора составили 9,2; 15,4; 19,0; 0,8 и 25,5 соответственно для бензола, водорода, двойной связи в аромтическом кольце, для ароматического шестичленного кольца и для фтора. Рассчитанные значения Р при этом составили 705 и с учетом поправки на полярность ТАР-F окончательное значение парахора составило 775. Тогда

$$\sigma = \left(\frac{P \cdot \rho}{M}\right)^4 = \left(\frac{775 \cdot 0,840}{265}\right)^4 = 36,4 \tag{3.44}$$

Вязкость ТАР и ТАР-F рассчитывалась по аддитивному методу Оррика-Эрбара [181,196]:

$$ln(\frac{\nu_{\rm CM}}{\rho \cdot M}) = A + \frac{B}{T} \tag{3.45}$$

Здесь \mathcal{V}_{CM} – кинематическая вязкость жидкости, м²/с; ρ – плотность жидкости, кг/м³; M – молекулярная масса, кг/моль; константы A и B определяются как суммы групповых составляющих, приведенных в таблице Оррика-Эрбара.

Свойства компонентов куба колонны представлены в таблице 26.

Вещество	Содержание компонентов в кубе, % мас.	Температура кипения, К	Теплоемкость <i>Ср</i> , кДж/(кг·К)	Теплопроводность λ.10³, В т/(м·К) [197]	<i>р</i> , кг/м ³	Кинематическаявя зкость, мм²/с	Поверхностное натяжение, дин/см.
HF	0,45	308	0,78	0,70	1,86	-	-
CBM	0,05	324	0,97	0,90	2,11	-	-
TAP	98,0	723	2,45	93,0	850,00	39,15	30,9
Фторид ТАР	1,5	740	2,21	95,0	840,00	72,60	36,4

Таблица 26 – Свойства компонентов куба колонны (при Т – 453 К, Р – 0,35 МПа)

Так как образует пленку на поверхности жидкости в кубе колонны. Скорость подъема пузырька НF в слое жидкости описывается законом Стокса [198]:

$$V_s = \frac{2r_{cm}^2g}{9} \cdot \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\eta}$$
(3.46)

Так как вязкость TAP-F превышает вякость TAP, следовательно, скорость подъема пузырька HF во фториде TAP будет меньше.

Поэтому скорость испарения HF с поверхности жидкости тоже будет уменьшаться с ростом толщины слоя TAP-F.

$$\frac{V_{S_{\text{TAP}}}}{V_{S_{\text{TAP}-F}}} = \frac{(\rho_{\text{TAP}} - \rho_{HF})\eta_{\text{TAP}-F}}{\eta_{\text{TAP}}(\rho_{\text{TAP}-F} - \rho_{HF})} = \frac{(850 - 1,86) \cdot 72,6 \cdot 840}{39,15 \cdot 850 \cdot (840 - 1,86)} = 1,86$$
(3.47)

где V_{sTAP} и V_{sTAP-F} – скорость поднятия пузырька HF в слое TAP и TAP-F, соответственно (м/с); ρ_{TAP} , ρ_{TAP} , ρ_{TAP} – плотности TAP, TAP-F, HF (кг/м³); η_{TAP} , η_{TAP-F} , η_{F} – динамическая вязкость TAP, TAP-F, HF (Па·с).

При образовании слоя TAP-F наблюдается заметное снижение скорости поднятия пузырьков HF (в два раза). Это явление связано с тем, что слой TAP-F создает дополнительные препятствия для движения пузырьков, что приводит к образованию застойной зоны. В этой зоне скорость потока газа снижается, и пузырьки имеют меньше шансов достичь поверхности испарения. По мере увеличения толщины слоя TAP-F количество пузырьков, достигающих поверхности испарения, существенно снижается и испарение прекращается.

Для входной смеси была рассчитана скорость движения по колонне, которая составила v=0,14 м/с. Далее был рассчитан тепловой критерий Пекле, который составил 7,3. Это свидетельствует о том, что в системе происходит более активный перенос вещества за счет диффузии, а не конвекции.

Снижение скорости поднятия пузырьков при увеличении толщины пленки из TAP-F негативно сказывается на эффективности и стабильности процесса регенерации HF-катализатора алкилирования.

Таким образом, прекращение испарения HF можно объяснить через процесс образования пленки на поверхности жидкости. Это явление связано с несколькими ключевыми механизмами, которые обеспечивают создание и стабильность этой пленки. Одной из основополагающих концепций является то, что пленка формируется в результате испарения растворителя. Процесс образования пленки можно разбить на три основные стадии. На первой стадии, когда растворитель начинает испаряться, в слое жидкости возрастает объемное содержание вещества-пленкообразователя. Это приводит к тому, что частицы этого вещества начинают сближаться. Важно отметить, что на этом этапе происходит обратимое соприкосновение частиц, что создает условия для их дальнейшего упорядочивания. На второй стадии продолжается удаление растворителя из пленки, что приводит к разрушению адсорбционно-гидратных оболочек, окружающих частицы. В результате этого процесса первоначально шарообразные частицы начинают деформироваться, принимая форму многогранников. Этот процесс также способствует тому, что частицы постепенно приходят в более тесный контакт друг с другом, что является важным для формирования устойчивой пленки. На третьей стадии происходит окончательное упорядочение и структурирование пленки. Частицы, находясь в тесном контакте, образуют характерную структуру, которая обладает специфическими свойствами [199,200].

Рассмотрим механизм нарушения режима работы колонны, основываясь на предложенной гипотезе, которая объясняет, как концентрация TAP-F может влиять на процесс испарения HF и, соответственно, на эффективность работы колонны-регенератора [159]:

 ТАР-F начинают концентрироваться в верхней части куба колонны. При достижении определенного уровня концентрации, называемого «предельной массой», происходит образование слоя ТАР-F. Этот слой обладает высокой вязкостью, что создает препятствия для восходящих пузырьков HF. В результате, скорость их подъема замедляется, а скорость испарения снижается. Если концентрация ТАР-F остается ниже предельной, пленка является тонкой и несплошной, что позволяет пузырькам HF свободно преодолевать сопротивление жидкости и продолжать процесс испарения (рис. 54). 2. Если на протяжении цикла, который длится около 10 дней, в колонне не накапливается предельное количество ТАР-F, режим работы остается стабильным. В этом случае, ТАР-F сливается из куба до минимального уровня, однако слой ТАР-F на поверхности жидкости сохраняется (рис. 55). Таким образом, даже при минимальном уровне жидкости в кубе колонны слой ТАР-F продолжает существовать, создавая потенциальные проблемы для дальнейшего процесса.



0.5 M TAP-F

Рисунок 54. Формирование слоя фторидов тяжелых ароматических соединений в верхней части куба колонны



- 3. С течением времени, когда толщина слоя ТАР-F становится значительной, просиходит нарушение режима работы колонны. Особенно часто оно возникает в начале цикла работы аппарата, когда уровень жидкости в кубе минимален. В этом случае пленка ТАР-F оказывается достаточно сформированной, а количество пузырьков HF слишком малым, чтобы преодолеть её сопротивление. Это приводит к прекращению испарения HF, что, в свою очередь, вызывает рост температуры в кубе (рис. 56).
- В результате прекращения испарения НF происходит расслоение смеси, состоящей из HF, TAP и CBM. Азеотроп, обладая большей плотностью, концентрируется в нижней части куба (рис. 57).





Рисунок 56. Прекращение испарения HF

Рисунок 57. Расслоение смеси

- 5. Прекращение испарения НF нарушает конвекционые потоки. В результате в объеме смеси компонентов возникают застойные зоны, где температура и состав жидкости могут значительно отличаться от значений в других частях колонны. Наиболее заметное изменение происходит в нижней части куба колонны, под ребойлером. Здесь, благодаря более низкой температуре, скапливается конденсат (CBM). Температура в нижней части куба, как правило, не превышает 60 °C. В верхней части куба, наоборот, температура остается высокой, что создает контраст между горячей и холодной зонами [201–205].
- 6. Производится полное дренирование колонны, в ходе которого из куба сливается вся жидкость, включая верхний слой, содержащий ТАР-F.

В связи с тем, что накопление TAP-F может приводить к неконтролируему росту температуры в кубе колонны, возникла необходимость разработки системы моделирования, позволяющей контролировать и прогнозировать температуру в режиме реального времени. На основе полученной математической модели были определены технологические режимы, направленные на совершенствование работы колонны регенерации.

3.3.2. Математическое описание работы куба колонны регенерации HF

Целью разработки математического описания куба колонны регенерации HF является определение температуры в кубе колонны, которая служит индикатором стабильности работы всей системы. Для расчета температуры в кубе колонны необходимо использовать следующие данные:

- расход НF на регенерацию;
- концентрация TAP в HF;
- объем куба колонны-регенератора.

Содержание ТАР в потоке HF, отводимом в регенератор, определяется по формуле:

$$G_{\text{TAP}_{\text{HF per.}}} = \alpha \cdot G_{\text{HF per.}}$$
(3.48)

α – коэффициент, характеризующий содержание ТАР в потоке HF, отводимом на регенерацию, известный из литературных данных и равный 5,8·10⁻³ [12,206].

В кубе колонны протекает реакция гидрофторирования TAP с образованием TAP-F:

$$TAP+HF=TAP-F$$
(3.49)

-

Скорость этой реакции
$$W = k \cdot C_{\text{TAP}} \cdot C_{\text{HF}} \tag{3.50}$$

Кинетическая модель реакции гидрофторирования ТАР:

$$\begin{cases} \frac{dC_{\text{TAP}}}{dt} = -W \\ \frac{dC_{\text{HF}}}{dt} = -W \\ \frac{dC_{\text{TAP-F}}}{dt} = W \end{cases}$$
(3.51)

Н.у.: при $t=t_0 C=C_0$.

Для куба колонны регенерации HF применима модель идеального смешения, так как линейные размеры реакционной зоны соизмеримы.

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{dt} = \frac{C_i - C_i^0}{\tau} + \sum_{j=1}^{n} W_j \\ \frac{dT}{dt} = \frac{T - T_0}{\tau} + \frac{\eta_T}{\tau} + \sum_{j=1}^{n} W_j Q_j^{\text{x.p.}} \end{cases}$$
(3.52)

Изменение температуры в кубе вследствие снижения скорости испарения HF за счет накопления TAP-F определяется по формуле:

$$\eta_T = \frac{Q_{\Pi P \mu \chi} - Q_{y\chi}}{M_{\kappa y \delta a} C_p} \tag{3.53}$$

Тепло, приходящее в куб через ребойлер и отводимое:

$$Q_{\text{прих}} = M_{\text{масла}} \left(T_1 C p_1 - T_2 C p_2 \right) \cdot \tau , \qquad (3.54)$$

$$Q_{\rm yx} = W_{\rm ucn} \cdot r_{\rm ucn} \cdot \tau \,, \tag{3.55}$$

где $W_{\mu cn}$ – скорость испарения HF, кг/с; $r_{\mu cn}$ – теплота испарения HF, Дж/кг.

Сделаем допущение, что зависимость скорость испарения HF от массы TAP-F в кубе колонны является экспоненциальной.

$$w_{\mu c \Pi} = w_{\mu c \Pi}^{0} \cdot e^{-\beta_{\mu c \Pi}} \cdot M_{\text{TAP}-F}$$
(3.56)

где β_{ucn} – коэффициент, характеризующий зависимость скорости испарения HF от количества накопленного TAP-F, кг⁻¹ [207].

Согласно данным о работе промышленной установки алкилирования бензола олефинами, за период с 19 января 2011 по 25 января 2011 из куба колонны регенерации НF было слито 3979 кг TAP. При этом через колонну прошло 6910 кг HF в смеси с TAP. В итоге

общая масса ТАР, прошедшая через колонну за этот период, составила 4008 кг. Из этого количества на реакцию гидрофторирования было израсходовано 29 кг ТАР, что соответствует 118 молям ТАР. По стехиометрии, это же количество ТАР-F (продукт гидрофторирования) образовалось в результате реакции. Таким образом, на момент дренирования колонны масса ТАР-F составила около 31 кг.

Анализ других временных интервалов работы установки алкилирования показал, что предельная масса ТАР-F в кубе колонны регенерации HF, при которой достигается предельное значение температуры в кубе колонны (194 – 200 °C), составляет от 30 до 33 кг.

Тогда математическая модель куба колонны запишется следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{dt} = \frac{C_i - C_i^0}{\tau} + \sum W_j \\ \frac{dT}{dt} = \frac{T - T_0}{\tau} + \frac{M_{\text{macna}}(T_1 C p_1 - T_2 C p_2) - w_{\text{ucn}}^0 \cdot e^{-\beta \cdot M_{\text{TAP-F}}} \cdot r_{\text{ucn}}}{M_{\text{ky6a}} \cdot C p} + \sum_{j=1}^n W_j Q_j^{\text{x.p.}} \end{cases}$$
(3.57)

Н.у.: при *t*=*t*₀ *C*=*C*₀; *T*=*T*₀; при *M*_{ТАР-F}=0 кг *T*=180 °C.

Объем содержимого куба уменьшается каждые 10 дней до 1 м³ в связи с дренированием куба колонны.

Таким образом, при разработке математической модели реактора алкилирования бензола олефинами сделаны следующие допущения:

- режим в реакторе соответствует режиму идеального смешения;
- реакционная среда является квазигомогенной;
- скорости испарения НF экспоненциально убывает при увеличении концентрации TAP-F;
- при моделировании не учитывается отдельная фаза ТАР-F, образующих пленку.

Границы применимости модели реактора алкилирования бензола олефинами определяются регламентными значениями технологических параметров:

- температура в кубе колонны от 150 до 230 °C;
- pacxod HF в регенератор от 3 до $8 \text{ м}^3/\text{час.}$
- •

3.3.3. Оценка адекватности математического описания регенератора HF

Критерием адекватности математической модели куба колонны-регенератора является совпадение расчетных и экспериментальных дат нарушения режима работы колонны.

На рис. 58 изображен графике изменения температуры от количества TAP-F в кубе колонны регенерации, из которого что температура начинает расти экспоненциально после достижения определенного предела.



Рисунок 58 – Зависимость температуры в кубе колонны регенерации HF от количества фторидов тяжелых ароматических соединений

На рис. 59 представлен алгоритм прогнозирования возможной даты нарушения стабильной работы колонны регенерации HF.



Рисунок 59 – Алгоритм прогнозирования нарушений режимов работы колонны регенерации HF

Представленный алгоритм прогнозирования работы колонны заключается в последовательном расчете количества ТАР в реакторе алкилирования, расхода ТАР в регенератор в потоке HF, массы ТАР-F и значения температуры в кубе колонны. При достижении предельного значения температуры система выдает предупреждение о возможном нарушении режима работы. Это позволяет операторам заранее реагировать на потенциальные проблемы и предотвращать аварийные ситуации. Результаты проверки адекватности

предложенного алгоритма, приведенные в таблице 27, показывают точность прогнозирования нарушения в режимах работы колонны с помощью математической модели.

Таблица	27	—	Расчетные	И	экспериментальные	данные	ПО	нарушению	стабильной	работы
колонны	реге	ене	ерации HF							

	Количество ТАР- колонны на момен	F в кубе г сбоя, кг	Ошибка прогнозирования дать нарушения режима работы колонны, сут.				
Номер исследуемого периода работы колонны	Расчет через объем НF на регенерацию	Расчет по модели					
1	31,5	26,1	6				
2	29,6	28,3	4				
3	33,6	35,5	7				
4	34,1	33,9	4				
5	30,0	27,2	6				
6	30,2	31,1	0				

Расхождение между датой фактического и расчетного нарушения режима работы регенератора не превышает 7 суток. Это говорит о том, что разработанная математическая модель может применяться для мониторинга, прогнозных расчетов, а также повышения стабильности работы установки алкилирования бензола высшими олефинами.

Разница между датой фактического нарушения режима работы колонны регенерации НF не превышает семи суток. Это означает, что разработанная математическая модель, используемая для анализа работы регенератора, демонстрирует высокую точность и надежность. Она может быть эффективно применена для мониторинга текущего состояния оборудования, а также для проведения прогнозных расчетов, что позволит предотвращать возможные нарушения в работе колонны, повышая тем самым стабильность работы установки алкилирования бензола высшими олефинами.

3.4. Разработка математической модели процесса сульфирования линейных алкилбензолов

3.4.1. Методика расчета вязкости реакционной смеси

Поскольку сульфирование происходит в реакторе в тонкой пленке, то необходимым условием получения качественной АБСК является равномерное распределение АБ по реакционной поверхности цилиндров. Если не происходит равномерного распределения, то

структура пленки будет нарушена, что приведет к различному мольному соотношению SO₃/AБ, что является причиной ухудшения качества АБСК. При этом в разных зонах реакционной поверхности цилиндров может происходить как недосульфирование АБ (о чем говорит присутствие АБ в несульфированном остатке по результатам результатов анализа методом ИКспектроскопии и ГХ-МС), так и пересульфирование с образованием полимерных соединений.

Основным критерием однородности пленки является вязкость реакционной смеси.

Вязкость зависит от температуры охлаждающей воды и от вязкости отдельных компонентов смеси. При наличии в АБ компонентов с большой вязкостью структура реакционной пленки будет нарушена.

Для расчета коэффициента вязкости использована эмпирическая формула 3.10 (метод Оррика-Эрбара) [181,196]:

В таблице 28 представлены свойства основных компонентов реакционной смеси процесса сульфирования.

Компонент смеси	Молярная масса, г/моль	Плотность, кг/м ³	μ, сСт
Гомологи тетралина	287	978	726,1
Гомологи индана	273	971	492,3
Дифенилалканы	322	879	583,6
АБСК	329	845	163,8
H_2SO_4	98	1630	150,2
СК	329	852	180,1

Таблица 28 – Свойства веществ при Т – 308 К, Р – 0.04 МПа

Для расчета вязкости смеси (АБСК/ несульфированный остаток/H₂SO₄) использовался расчетный метод Кендалла-Монроэ [169], так как для более вязкой смеси наилучшие результаты расчета дал именно этот метод:

$$\mu_{cmecu}^{1/3} = \sum x_i \cdot \mu_i^{1/3}$$
(3.58)

где *x_i* – массовая доля i-го компонента смеси; *µ_i* – вязкость i-го компонента, сСт.

Результаты расчета вязкости смесей приведены в таблицах 29, 30.

Таблица 29 – Результаты расчета вязкости смеси АБСК марки А с высоковязкими компонентами при 313 К

Смесь (96,3 % АБСК, 1,7 %	Вязкость смеси,	Вязкость смеси для
BBK, 1 % H ₂ SO ₄)	сСт	АБСК марки А, сСт
АБСК/гомологи тетралина	173,6	
АБСК/гомологи индана	172,6	175,1
АБСК/дифенилалканы	171,6	

Смесь (95 % АБСК, 4 % ВВК, 0,6 % Н ₂ SO ₄)	Вязкость смеси, сСт	Вязкость смеси для АБСК марки Б, сСт
АБСК/гомологи тетралина	264,7	
АБСК/гомологи индана	229,9	266,4
АБСК/дифенилалканы	244,2	

Таблица 30 – Результаты расчета вязкости смеси АБСК марки Б с высоковязкими компонентами при 313 К

Таким образом, рассмотрение гомологов тетралина в качестве ВВК АБСК позволяет получать наиболее достоверные значения вязкости смеси.

Согласно расчетам, выполненным по приведенной выше методике, установлено, что критическая концентрация высоковязкого компонента составляет 0,024 %мас. При этой концентрации значение вязкости по АБСК составляет 175 сСт (максимально допустимое значение).

3.4.2. Методика расчета толщины пленки и времени контакта

Критерий Рейнольдса для стекающей пленки жидкости *Re*_{пл}, который определяет гидродинамический режим течения и рассчитывается по уравнению [210]:

$$Re_{\Pi\Pi} = \frac{4\Gamma}{\mu_{\mathcal{K}}} = 96 \tag{3.59}$$

Здесь

$$\Gamma = \frac{V_{\mathcal{K}}\rho_{\mathcal{K}}}{\Pi} \tag{3.60}$$

Ключевым параметром, определяющим режимы движения пленки, является критерий Рейнольдса (Re_{пл}), который позволяет классифицировать поведение жидкости в зависимости от её скорости, плотности, вязкости и характерных размеров. При значениях критерия Рейнольдса менее 30 наблюдается ламинарное течение пленки с гладкой поверхностью раздела фаз. В этом режиме жидкость движется слоями, и каждое из слоев движется параллельно друг другу. Визуально это можно представить как идеальную гладкую поверхность, где не происходит смешивания между слоями. Когда значение Рейнольдса превышает 30, но остается ниже 1200, возникает режим ламинарного течения с волнистой поверхностью раздела фаз. В этом случае на поверхности пленки начинают формироваться небольшие колебания или волны, что приводит к некоторому уровню смешивания между слоями. Хотя течение всё ещё остается ламинарным, волнистая поверхность способствует увеличению коэффициента тепло- и массопередачи, что делает этот режим более эффективным для процессов, требующих интенсивного тепло- и массообмена. При значениях критерия Рейнольдса выше 1200 происходит переход к турбулентному течению пленки. В этом режиме движение жидкости становится хаотичным и непредсказуемым, с образованием вихрей и значительным смешиванием между слоями.

При значении критерия Рейнольдса 96 течение пленки ламинарное, с волнистой поверхностью раздела фаз, следовательно, толщина пленки выражается уравнением [210]:

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{2,4\Gamma\nu_{\rm w}}{g}} \tag{3.61}$$

Время контакта т определяется отношением объема реакционной зоны к объемному расходу АБ:

$$\tau = \frac{V}{V_{\rm x}} = \frac{\left(\frac{\pi d^2}{4} - \frac{\pi (d - 2\delta)^2}{4}\right) \cdot n \cdot L}{V_{\rm x}}$$
(3.62)

Коэффициент массоотдачи определяет интенсивность процесса переноса вещества внутри пленки [211]:

$$\beta_{\rm H} = 0.55 \cdot 10^{-6} R e_{\rm fin}^{\frac{1}{3}} w_{\rm r}^{\frac{3}{2}}$$
(3.63)

В таблице 31 приведены характеристики однотрубного и многотрубного (120 трубок, диаметр 25 мм, длина 6 м) реакторов сульфирования.

Таблица 31 – Сравнение основных эксплуатационных параметров однотрубного и многотрубного реакторов сульфирования

Параметр	Однотрубный реактор (стакан в стакане)	Многотрубный реактор
Площадь реакционной поверхности, м ²	12,53	56,52
Толщина пленки, мм	0,68	0,56
Скорость газа, м/с	2,46	77,96
Массовый расход АБ, кг/ч	2600	3500
Массовый расход серы, кг/ч	346	485
Время контакта, с	10	27
Длительность межпромывочного цикла, сут.	14	15-20
Коэффициент массоотдачи, м/с	1,15.10-4	1,73.10-2

Увеличение коэффициента массоотдачи в многотрубном реакторе обусловлено значительным увеличением скорости газа. Полученные значения времени контакта и толщины пленки были использованы при создании математической модели процесса сульфирования АБ.

3.4.3. Математическое описание работы реактора сульфирования АБ

Согласно результатам, полученным в пункте (3.4.2), значении критерия Рейнольдса для пленки жидкости в реакторе сульфирования составляет 96, то есть течение пленки ламинарное, с волнистой поверхностью раздела фаз. В исследованиях А.Н. Терновской и А.П. Белопольского обнаружено, что абсорбция газов при образовании ПАВ заметно снижается при введении в жидкость ПАВ, каковым является АБСК [212]. Данный эффект может быть интерпретирован следующим образом: ПАВ гасит капиллярные волны на поверхности пленки, переводя волновой режим течения в ламинарный [213].

Концентрации компонентов в газовой и жидкой фазах могут быть определены в результате совместного решения уравнений движения и конвективной диффузии [214].

В жидкой фазе

$$\frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + v_x \frac{\partial u_x}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_{\rm CM}} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \Big[(\nu + \nu_T)_{\rm H} \frac{\partial u_x}{\partial x} \Big] + \frac{\partial}{\partial y} \Big[(\nu + \nu_T)_{\rm H} \frac{\partial u_x}{\partial y} \Big] + g , \qquad (3.64)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}_{y}}{\partial t} + u_{x}\frac{\partial \mathbf{v}_{y}}{\partial x} + \mathbf{v}_{y}\frac{\partial \mathbf{v}_{y}}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_{\text{CM}}}\frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x}\left[(\nu + \nu_{T})_{\text{K}}\frac{\partial \mathbf{v}_{y}}{\partial x}\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[(\nu + \nu_{T})_{\text{K}}\frac{\partial \mathbf{v}_{y}}{\partial y}\right] + g , \qquad (3.65)$$

$$\frac{\partial C_i^{\mathbb{X}}}{\partial t} + u_x \frac{\partial C_i^{\mathbb{X}}}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_i^{\mathbb{X}}}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \Big[([D] + \lceil I_{\perp} D_T)_{\mathbb{X}} \frac{\partial C_i^{\mathbb{X}}}{\partial x} \Big] + \frac{\partial}{\partial y} \Big[([D] + \lceil I_{\perp} D_T)_{\mathbb{X}} \frac{\partial C_i^{\mathbb{X}}}{\partial y} \Big],$$
(3.66)

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(a + a_T)_{\mathfrak{K}} \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[(a + a_T)_{\mathfrak{K}} \frac{\partial T}{\partial y} \right], \tag{3.67}$$

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0, \ y < \delta_0, \ z > 0.$$
(3.68)

В газовой фазе

$$\frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial u_x}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_{\Gamma a 3 a}} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial z} \left[(\nu + \nu_T)_{\Gamma} \frac{\partial u_x}{\partial z} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[(\nu + \nu_T)_{\Gamma} \frac{\partial u_x}{\partial y} \right],$$
(3.69)

$$\frac{\partial V_y}{\partial t} + u_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_{\text{rasa}}} \frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left[(\nu + \nu_T)_r \frac{\partial V_y}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[(\nu + \nu_T)_r \frac{\partial V_y}{\partial y} \right], \tag{3.70}$$

$$\frac{\partial c_{SO_3}^r}{\partial t} + u_x \frac{\partial c_{SO_3}^r}{\partial x} + v_x \frac{\partial c_{SO_3}^r}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left[([D] + \lceil I_{\perp} D_T)_{\Gamma} \frac{\partial c_{SO_3}^r}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[([D] + \lceil I_{\perp} D_T)_{\Gamma} \frac{\partial c_{SO_3}^r}{\partial y} \right],$$
(3.71)

$$\frac{\partial T_{\Gamma}}{\partial t} + u_{\chi} \frac{\partial T_{\Gamma}}{\partial x} + v_{\chi} \frac{\partial T_{\Gamma}}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(a + a_T)_{\Gamma} \frac{\partial T_{\Gamma}}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[(a + a_T)_{\Gamma} \frac{\partial T_{\Gamma}}{\partial y} \right], \tag{3.72}$$

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0, y < \delta_0, z > 0,$$
где (3.73)

где u, v - продольная и поперечная составляющие вектора скорости, м/с; a – коэффициент температуропроводности, м²/с; v, v_T – коэффициенты молекулярной и турбулентной вязкости, м²/с.

Было принято решение пренебречь поперечной составляющей вектора скорости и изменением продольная скорости по времени и по длине реактора.

Тогда система уравнений будет выглядеть следующим образом:

В жидкой фазе

$$\frac{\partial c_i^{\mathsf{m}}}{\partial t} + u_x \frac{\partial c_i^{\mathsf{m}}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \Big[([D] + \lceil I_{\perp} D_T)_{\mathsf{m}} \frac{\partial c_i^{\mathsf{m}}}{\partial x} \Big] + \frac{\partial}{\partial y} \Big[([D] + \lceil I_{\perp} D_T)_{\mathsf{m}} \frac{\partial c_i^{\mathsf{m}}}{\partial y} \Big], \tag{3.74}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u_x \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(a + a_T)_{\mathcal{H}} \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[(a + a_T)_{\mathcal{H}} \frac{\partial T}{\partial y} \right]$$
(3.75)

(3.76)

В газовой фазе

$$\frac{\partial c_{SO_3}^{\Gamma}}{\partial t} + u_x \frac{\partial c_{SO_3}^{\Gamma}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[([D] + \lceil I_{\perp} D_T)_r \frac{\partial c_{SO_3}^{\Gamma}}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[([D] + \lceil I_{\perp} D_T)_r \frac{\partial c_{SO_3}^{\Gamma}}{\partial y} \right], \tag{3.77}$$

$$\frac{\partial T_{\Gamma}}{\partial t} + u_{x} \frac{\partial T_{\Gamma}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(a + a_{T})_{\Gamma} \frac{\partial T_{\Gamma}}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[(a + a_{T})_{\mathbb{X}} \frac{\partial T}{\partial y} \right]$$
(3.78)

Уравнения массопереноса (3.67) и (3.72) записаны в матричной форме.

К уравнениям (3.65) – (3.74) устанавливаются граничные условия:

При y = 0: $u_x = v_x = 0$, $\frac{\partial C_i^*}{\partial y} = 0$; При $y = \delta_0$: $u_{\mathfrak{K}} = U_{\Gamma} = U_{\Gamma p}$; $\mu_{CM} \frac{\partial u_{\mathfrak{K}}}{\partial y} = \mu_{\Gamma a 3 a} \frac{\partial u_{\Gamma}}{\partial y} = \tau$; $D_{\mathfrak{K}} \frac{\partial C_i^{\mathfrak{K}}}{\partial y} = D_{\Gamma} \frac{\partial C_i^{\Gamma}}{\partial y} = j$; при y = R (на оси реакционной трубки) $\frac{\partial C_{SO_3}^{\mathfrak{K}}}{\partial y} = 0$; при z = 0 (на входе в реакционную трубку) $C_i^{\mathfrak{K}} = C_{i0}^{\mathfrak{K}}$; $C_{SO_3}^{\Gamma} = C_{SO_3(0)}^{\Gamma}$.

На основе представленной схемы превращений компонентов, изображенной на рис. 47, была разработана математическая модель, которая описывает процесс сульфирования АБ серным ангидридом в пленочном реакторе.

Данная модель основана на предположении о режиме идеального вытеснения, что подразумевает равномерное распределение реагентов в реакционной среде. Модель учитывает изменения в составе реакционной смеси, но и такие параметры, как температура, давление и концентрации реагентов. Для определения кинетических параметров реакций были использованы опытно-промышленные экспериментальные данные с установки сульфирования АБ.

В общем виде математическая модель реактора сульфирования бензола олефинами должна учитывать конвективный перенос, молекулярную диффузию в продольном и радиальном направлении, изменение температуры в реакторе за счет охлаждения, а также химическое превращение. Тогда уравнения материального и теплового баланса в нестационарном виде будут иметь следующий вид [170]:

$$\frac{\partial C_{i}^{*}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{i}^{*}}{\partial l} + D_{l} \frac{\partial^{2} C_{i}^{*}}{\partial l^{2}} + D_{r} \left(\frac{\partial^{2} C_{i}^{*}}{\partial r^{2}} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{i}^{*}}{\partial r} \right) + \sum_{j=1}^{N} W_{ij}$$

$$\frac{\partial C_{SO_{3}}^{*}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{SO_{3}}^{*}}{\partial l} - \frac{\beta F \Delta C_{SO_{3}}}{V_{r}}$$

$$\rho^{\text{CM}} C_{p}^{\text{CM}} \frac{\partial T}{\partial t} = -u \rho^{\text{CM}} C_{p}^{\text{CM}} \frac{\partial T}{\partial l} + \lambda_{l} \frac{\partial^{2} T}{\partial l^{2}} + \lambda_{r} \left(\frac{\partial^{2} T}{\partial r^{2}} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sum_{j=1}^{N} (-\Delta H_{j}) W_{j}$$
(3.79)

Н.у.: при $t=t_0 C_i^{*}=C_{i0}^{*}; C_{SO_3(0)}^{r}=T=T_0$

Гр. у.: при l=0 $C_i^{*}=C_{i0}^{*}$; $C_{SO_3}^{r}=C_{SO_3(0)}^{r}$; $T=T_0$

при
$$l=L: \frac{\partial c_l^*}{\partial l} = 0; \frac{\partial c_{SO_3}^*}{\partial l} = 0; \frac{\partial T}{\partial l} = 0$$

при $r = (R - \delta)$: $T = T_0$, с учетом массопереноса через границу раздела фаз:

$$D_r\left(\frac{\partial^2 C_i^{\#}}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C_i^{\#}}{\partial r}\right) = \frac{\beta F \Delta C_i}{V_{\#}}$$

При *(R- б)* <*r*<*R* или *(R- б)* >*r*:

$$D_r \left(\frac{\partial^2 C_i^{\mathsf{x}}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i^{\mathsf{x}}}{\partial r} \right) = 0$$

$$\lambda_r \left(\frac{\partial r^2}{\partial r^2} + \frac{\partial r}{\partial r} \right) = 0$$

при $r=R:\frac{\partial C_i^*}{\partial r}=0$; с учетом теплопередачи через стенку:

$$\lambda_r \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{K_T F_T \Delta T}{V_{\rm sc}}$$

На основании формализованной схемы превращений были записаны выражения для скоростей изменения концентраций *i*-го компонента в *j*-й реакции (W_{ij}) согласно закону действующих масс. Данные выражения представлены в таблице 32.

Таблица 32 – Выражения для скоростей изменения концентраций компонентов в процессе сульфирования

Компонент	Выражение для скорости
АБ	$-k_{1}C_{AB}C_{SO_{3}}-k_{2}C_{ABCK}C_{AB}+k_{-2}C_{HeCYJAB}C_{H_{2}O}-k_{4}C_{AB}C_{SO_{3}}^{2}-k_{5}C_{\Pi CK}C_{AB}$
	$-k_7 C_{AB} C_{SO_3}$
SO ₃	$-k_{1}C_{AB}C_{SO_{3}}-k_{3}C_{ABCK}^{2}C_{SO_{3}} -k_{4}C_{AB}C_{SO_{3}}^{2} -k_{7}C_{AB}C_{SO_{3}} -k_{9}C_{ABHenp}C_{SO_{3}}$
	$-k_{10}C_{A Б H е п p}C_{SO_3}$
АБСК	$ \begin{array}{l} k_1 C_{AB} C_{SO_3} - k_2 C_{AB} C_{ABCK} + k_{-2} C_{\text{несуль}\phi} C_{\text{H}_2\text{O}} - 2k_3 C_{ABCK}^2 C_{SO_3} + 2k_5 C_{AB} C_{\Pi CK} + 2k_6 C_{a \text{H} \Gamma ABCK} C_{H2O} \end{array} $

Продолжение таблицы 32

Компонент	Выражение для скорости
ПСК	$k_4 C_{AB} C_{SO_3}^2 - k_5 C_{\Pi CK} C_{AB}$
Ангидрид АБСК	$k_3 C_{ABCK}^2 C_{SO_3} - k_6 C_{ahrABCK} C_{H_2O}$
Непредельный АБ	$-k_7 C_{AB} C_{SO_3} - k_9 C_{ABhenp} C_{SO_3} - k_{10} C_{ABhenp} C_{SO_3}$
Несульфированный	$k_7 C_{AB} C_{SO_3} + k_9 C_{ABHenp} C_{SO_3} + k_{10} C_{ABHenp} C_{SO_3}$
остаток	
H ₂ O	$k_2 C_{A \overline{\text{Б}} C \overline{\text{K}}} C_{A \overline{\text{F}}} - k_6 C_{a \overline{\text{H}} \Gamma A \overline{\text{F}} C \overline{\text{K}}} C_{H2O} + k_7 C_{A \overline{\text{F}}} C_{\overline{\text{SO}}_3} - k_8 C_{\overline{\text{H}} e \overline{\text{C}} \overline{\text{J}} \overline{\text{J}} \overline{\text{J}}} C_{H2O}$
H_2SO_4	$k_{3}C_{ABCK}^{2}C_{SO_{3}}$
Легкие	$-4k_{11}C_{Ar}^4$
ароматические	
углеводороды	
BBK	$k_2 C_{\rm ABCK} C_{\rm AB} + k_{11} C_{Ar}^4$

В данном случае константы $k_1 - k_{11}$ являются эффективными, так как представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий механизма реакций.

Оценка гидродинамического режима в реакторе сульфирования АБ

Исходные данные для расчета критерия Пекле для реактора сульфирования алкилбензолов SO₃:

- коэффициент теплопроводности АБ: 151,2 Вт/(м·К);
- плотность АБ: 853,6 кг/м³;
- теплоемкость АБ: 1,884 кДж/(кг·К).

С учетом конструкционных характеристик реактора сульфирования (*H*=6 м, *D*=0,025 м), рассчитанное по формуле (3.24) значение *Pe_T* = 390.

Следовательно, диффузионный критерий Пекле будет находиться в пределах:

$$Pe_D = 260 \div 371,4 \tag{3.80}$$

Дополнительно были выполнены оценки величины, входящих уравнения математических моделей:

 $D_r \sim D_l \sim 10^{-9}$ $l \sim 10^{-2}$ $r \sim 10^{-3}$ $\beta \sim 10^{-4}$ $V_{\rm x} \sim 10^{-2}$ $F \sim 10^{0}$

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

Таким образом, слагаемые в уравнениях имеют следующий порядок:

$$u \frac{\partial C_i^{*}}{\partial l} \sim 10^{1};$$

$$D_l \frac{\partial^2 C_l^{*}}{\partial l^2} \sim 10^{-7};$$

$$D_r \left(\frac{\partial^2 C_l^{*}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_l^{*}}{\partial r}\right) \sim 10^{-5};$$

$$\frac{\beta F \Delta C_l}{V_{**}} \sim 10^{-4}$$

$$u \rho^{\text{CM}} C_p^{\text{CM}} \frac{\partial T}{\partial l} \sim 10^{14}$$

Диффузионной составляющей в уравнениях математической модели можно пренебречь.

Полученное значение *Pe_D*>200 и оценка вклада диффузионной составляющей дает право использовать модель идеального вытеснения и учитывать при моделировании только конвективную составляющую.

Тогда математическая модель реактора сульфирования АБ SO3 примет вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_{i}^{\mathsf{m}}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{i}^{\mathsf{m}}}{\partial l} + \frac{\beta F \Delta C_{i}}{V_{\mathsf{m}}} + \sum_{j=1}^{N} W_{ij} \\ \frac{\partial C_{SO_{3}}^{\mathsf{r}}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{SO_{3}}^{\mathsf{r}}}{\partial l} - \frac{\beta F \Delta C_{SO_{3}}}{V_{\mathsf{r}}} \\ \rho^{\mathsf{cm}} C_{p}^{\mathsf{cm}} \frac{\partial T}{\partial t} = -u \rho^{\mathsf{cm}} C_{p}^{\mathsf{cm}} \frac{\partial T}{\partial l} - \frac{K_{T} F_{T} \Delta T}{V_{\mathsf{m}}} + \sum_{j=1}^{N} (-\Delta H_{j}) W_{j} \end{cases}$$
(3.81)

Н.у.: при $t=t_0 C_i^{\pi}=C_{i0}^{\pi}; C_{SO_3}^{\Gamma}=C_{SO_{3(0)}}^{\Gamma}; T=T_0$

Гр. у.: при l=0 $C_i^{*}=C_{i0}^{*}$; $C_{SO_3}^{r}=C_{SO_{3(0)}}^{r}$; $T=T_0$

при
$$l=L: \frac{\partial C_l^{*}}{\partial l} = 0; \frac{\partial C_{SO_3}^{r}}{\partial l} = 0; \frac{\partial T}{\partial l} = 0$$

В стационарном виде модель примет вид:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_i^{*}}{\partial \tau} &= -\frac{\beta F \Delta C_i}{V_{\mathsf{w}}} + \sum_{j=1}^N W_{ij} \\
\frac{\partial C_{SO_3}^{*}}{\partial \tau} &= -\frac{\beta F \Delta C_{SO_3}}{V_{\mathsf{r}}} \\
\rho^{\mathsf{CM}} C_p^{\mathsf{CM}} \frac{\partial T}{\partial \tau} &= -K_T F_T \Delta T + \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j
\end{aligned} \tag{3.82}$$

Гр. у.: при $\tau = 0 C_i^{\mathfrak{m}} = C_{i0}^{\mathfrak{m}}; C_{SO_3}^{\mathfrak{r}} = C_{SO_{3(0)}}^{\mathfrak{r}}; T = T_0$

Активность реакционной смеси определяется как [215-217]:

$$a = a_0 e^{-\alpha C_{\text{BBK}}}.$$
(3.83)

При *С*_{ВВК}=0 *α*=1; при *С*_{ВВК}=1 *α*=0.

$$F = \pi \cdot (D - 2h) \cdot H , \qquad (3.84)$$

$$V_{\mathcal{H}} = \pi \cdot H \cdot \frac{(D-2h)^2}{4}, \qquad (3.85)$$

$$V_{\rm r} = V - V_{\rm sc} \tag{3.86}$$

Коэффициент массоотдачи определяет интенсивность процесса переноса вещества внутри пленки [218]:

$$\beta = 0,127 \cdot \operatorname{Re}_{\Pi J \Pi}^{0,58} \cdot \omega_{\Gamma} \cdot \left(\frac{D}{L}\right)^{0,66}, \qquad (3.87)$$

Одновременно с тем учитывается изменение динамической вязкости и плотности жидкой фазы в зависимости от состава и температуры [219–222]:

$$\mu_{\mathfrak{K}} = \sum \mu_i \cdot x_i \tag{3.88}$$

$$\rho_{\mathfrak{K}} = \sum \rho_i \cdot x_i \tag{3.89}$$

Пересчет вязкости *i*-го компонента при температуре T_2 исходя из вязкости при температуре T_1 осуществляется по выражению:

$$\mu_i^{T2} = (\mu_i^{T1^{-0,2661}} + \frac{(T_2 - T_1)}{233})^{\frac{1}{-0.2661}})$$
(3.90)

$$\Delta \rho_i = -\Delta T \cdot 10^{-3} * (2,34 - 1,9 \cdot \rho_i^{T1}), \qquad (3.91)$$

Одним из ключевых аспектов, определяющих скорость и направление химических процессов, является разность между фактической и равновесной концентраций реагентов. В начале процесса фактическая концентрация SO₃ равна нулю. По мере поступления SO₃ в реактор осуществляется перенос SO₃ из газовой фазы в жидкую, что приводит к увеличению фактической концентрации SO₃. При этом в системе начинают происходить химические реакции, в результате которых SO₃ расходуется.

Чтобы оценить равновесное состояние системы, важно воспользоваться термодинамическими уравнениями состояния. Одним из таких уравнений является уравнение состояния идеального газа, которое позволяет получить представление о том, как меняются концентрации при различных условиях. В первой версии модели, разработанной для расчета равновесных концентраций, использовалась формула Вильсона [218], позволяющая определить константу фазового равновесия:

$$K_i = \frac{p_{ci}}{p} \exp\left(5,31(1+\omega_i)\left(1-\frac{T_{ci}}{T}\right)\right)$$
(3.92)

Значения справочных параметров определены по [223] и составили 0,51 для ацентрического фактор (ω_i); 91,9 кг/см² для критического давления (p_{ci}); 491,4 для критической температуры (T_{ci}).

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \tag{3.93}$$

$$Xi = \frac{y_i}{\kappa} \tag{3.94}$$

Зная мольную долю и концентрации веществ в жидкой фазе, находим равновесную концентрацию SO₃ в жидкой фазе.

$$C_{\text{равн}} = x_{SO_3} \cdot \sum C_i \tag{3.95}$$

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

$$G_{\text{ras}}^{p_i} = G_{\text{ras}} \frac{p}{p_i} \tag{3.96}$$

Уравнение состояния Вильсона, разработанное для описания поведения реальных газов, является одним из самых простых и доступных инструментов в термодинамике. Оно позволяет оценивать свойства газов и их взаимодействия, однако его применение имеет свои ограничения, особенно в сложных системах. Уравнение состояния Вильсона основывается на предположении, что молекулы газа взаимодействуют друг с другом, и это взаимодействие можно описать с помощью определенных параметров. Оно учитывает такие факторы, как давление, температура и объем, но не всегда способно точно предсказать поведение молекул в условиях, когда они находятся в близком контакте друг с другом. Это становится особенно актуальным в случае углеводородов, где молекулы могут иметь сложные структуры. Основные ограничения уравнения состояния Вильсона связаны с его неспособностью учитывать многие важные факторы, влияющие на взаимодействие молекул. Для точного предсказания равновесных состояний и оценки физических свойств углеводородных систем требуется более сложный подход. В ответ на ограничения уравнения Вильсона были разработаны более сложные кубические уравнения состояния, которые способны лучше описывать поведение реальных газов. Среди наиболее известных из них можно выделить уравнения Соаве-Редлиха-Квонга (SRK) [224] и Пенга-Робинсона (PR) [225].

Эффективность уравнения PR была подтверждена в различных исследованиях, что сделало его основным инструментом для расчета углеводородных смесей в промышленности и научных исследованиях. Кроме того, уравнение Пенга-Робинсона позволяет учитывать не только идеальные газовые состояния, но и реальные условия, что делает его более универсальным [225]. Поэтому использование более точных уравнений состояния, таких как PR, позволяет оптимизировать процессы, связанные с переработкой углеводородов, и улучшить эффективность производства. Уравнение Пенга-Робинсона было использована для расчетов в данном исследовании.

Уравнение PR приведено к следующему виду:

$$p = \frac{RT}{\nu - b} - \frac{\alpha(T, \omega)}{\nu \cdot (\nu + b) + b \cdot (\nu - b)'}$$
(3.97)

где ν – молярный объем, м³; b – объем, занимаемый молекулами, м³; α – температурная зависимость, определяемая по выражению

 $\alpha(T, \omega)$ – температурная зависимость, определяемая по формуле:

$$\alpha(T,\omega) = \frac{(1 + [0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2] \cdot (1 - \sqrt{T_r})^2}{(1 - \sqrt{T_r})^2},$$
(3.98)

где ω_i – ацентрический фактор; T_r – приведенная температура, К.

После преобразований кубическая форма уравнения состояния PR записывается в следующем виде:

$$Z^{3} - (1 - B) \cdot Z^{2} + (A - 2B - 3B^{2}) \cdot Z - (AB - B^{2} - B^{3}) = 0$$
(3.99)

где *Z* – фактор сжимаемости системы; *А*, *B* – константы, определяемые по уравнениям:

$$A = \frac{\alpha(T, \varpi) \cdot p}{R^2 \cdot T^2} \tag{3.100}$$

$$B = \frac{bp}{BT} \tag{3.101}$$

Таким образом, при создании математической модели процесса сульфирования были сделаны следующие допущения [226–228]:

• процесс протекает в стационарном режиме;

• отсутствуют перекрёстные взаимодействия между АБ с различной длиной углеводородной цепи;

• пленка жидкости симметрична относительно оси реактора;

• отсутствуют радиальные градиенты температуры и концентрации;

• полностью развитая пленка (эффекты входа и выхода в реактор не учитываются);

• режим в реакторе соответствует режиму идеального вытеснения;

• не происходит попадания капель жидкости в газ или пузырьков газа в пленку жидкости;

• дезактивация реагирующей смеси происходит вследствие образования вязкого компонента, что обратно пропорционально влияет на константы скорости реакции.

Граница применимости модели реактора алкилирования бензола олефинами определяются регламентными значениями:

расход АБ в реактор: от 2700 до 4500 кг/ч;

- мольное соотношение SO₃:АБ: от 0,95 до 1,08 моль/моль
- температура реакционного газа на входе в реактор: от 45 до 50°С;
- температура АБ на входе в реактор: от 20 до 45°С.

3.4.4. Оценка адекватности математического описания работы реактора сульфирования алкилбензолов

При решении обратной кинетической задачи методом случайного поиска с параболическим спуском по выбранному направлению поиска констант. Точность описания экспериментальных данных находится в пределах погрешности количественного анализа.

В промышленной лаборатории основные показатели качества АБСК определяются с помощью следующих методов анализа (таблица 33).

Наименование показателя	Норг	ма для	A	Метод анализа			
	Ма	прок					
	А	Б	В				
Содержание АБСК, %мас. (не менее)	96	90	80	ГОСТ 28954-91			
Содержание H ₂ SO ₄ , %мас. (не более)	2	5	15	п. 4.2. ТУ 2481-036-			
				04889375-95			
Содержание несульфированных соединений в пересчете на	2	10	-	п. 4.3. ТУ 2481-036-			
основное вещество, %мас. (не более)				04889375-95			
Молекулярная масса, г/моль	318-	-	-	п. 4.3. ТУ 2481-036-			
	326			04889375-95			
Цветность водного раствора АБСК с массовой долей 5% (по							
основному веществу):							
в единицах йодной шкалы, не более	1	-	-	п. 4.5 ТУ 2481-036-			
				04889375-95			
или по методу Клетта, не более	80	100	-	п. 4.6 ТУ 2481-036-			
				04889375-95			

Таблица 33 – Методы анализа показателей качества АБСК в заводской лаборатории

Экспериментальные и рассчитанные с помощью математической модели показатели работы реактора сульфирования сопоставимы (Приложение Г, таблица ГЗ).

Также для оценки адекватности математической модели использовались критерии Фишера и Стьюдента.

Рассчитав дисперсии для переменных X_{Abck}^{pacu} и X_{Abck}^{3kcn} (расчетные и экспериментальные доли Abck в продуктовом потоке) получаем 0,053 и 0,020.

Тогда, по формуле для расчета по F - критерию Фишера находим:

$$F_{\rm 3MII} = \frac{0,053}{0,02} = 2,66 \tag{3.102}$$

По таблице распределения критерия Фишера [192] при степенях свободы в обоих случаях равных 109 определяем, что при степенях значимости 0,05 и 0,01 табличный критерий

Фишера составил 1,6 и 1,87 соответственно. Таким образом, полученная величина $F_{3M\Pi} = 2,66$ попадает в зону значимости.

Аналогично были рассчитаны значения критерия Фишера для таких параметров как доля несульфированного остатка в продуктовом потоке и температура на выходе из реактора. Результаты представлены в таблице 34.

Таблица 34 – Значения критерия Фишера для параметров математической модели процесса сульфирования алкилбензолов

Параметр	Значение критерия Фишера F _{эмп}
Доля АБСК в продуктовом потоке	2,66
Доля несульфированного остатка в	2,27
продуктовом потоке	
Температура на выходе из реактора	3,63

Таким образом, для всех исследуемых параметров значение критерия Фишера превышает табличное значение, что говорит об адекватном описании процесса сульфирования математической моделью.

Критическое значение критерия Стьюдента для требуемого уровня значимости определяется по таблице распределения Стьюдента. При степенях значимости 0,05 и 0,01 это значение составило 2,0 и 2,66 соответственно [193].

Значения критерия Стьюдента для параметров математической модели процесса алкилирования бензола олефинами приведены в таблице 35.

Таблица 35 – Значения критерия Стьюдента для параметров математической модели процесса сульфирования алкилбензолов

Параметр	Значение критерия Стьюдента t _{эмп}
Доля АБСК в продуктовом потоке	0,93
Доля несульфированного остатка в	0,32
продуктовом потоке	
Температура на выходе из реактора	0,43

Таким образом, для всех исследуемых параметров значение критерия Стьюдента меньше табличного значения. Рассчитанные с помощью математической модели величины адекватны экспериментальным данным с заданной достоверностью.

Разработанные математические модели процессов алкилирования и сульфирования программно реализованы на языке программирования Delphi и выполнены в виде модулей компьютерной моделирующей системы комплекса производства АБСК, которая является инструментом для оптимизации и прогнозирования работы основных стадий синтеза.

3.5. Функциональные возможности компьютерной моделирующей системы комплекса производства АБСК

Представленная компьютерная моделирующая система состоит из модулей расчета блоков дегидрирования парафинов и гидрирования диолефинов, алкилирования бензола, регенерации HF, а также сульфирования АБ [229–232]:

3.5.1. Модуль расчета блоков дегидрирования парафинов и гидрирования диолефинов

На рис. 60 представлено активное окно модуля расчета блоков дегидрирования парафинов и гидрирования диолефинов.



Рисунок 60 – Активное окно модуля расчета блоков дегидрирования парафинов и гидрирования диолефинов

Данный модуль предназначен для мониторинга, оптимизации и прогнозирования процессов дегидрирования и гидрирования. Программой предусмотрено выполнение следующих типов расчета: *«текущий»* и *«прогнозный»*.

В процессе анализа работы установки для дегидрирования катализатора обычно осуществляется серия текущих расчетов, основанных на данных, собранных из единой

тематической витрины данных завода (ЕТВД). Эта витрина представляет собой централизованный источник информации, который аккумулирует данные о всех аспектах работы установки. Каждый расчет выполняется с изменением дат запроса, что позволяет отслеживать динамику и изменения в работе установки за определенный период. В результате таких расчетов формируется таблица (рис. 61), которая включает различные параметры, такие как температура, давление, выход олефинов и содержание кокса на катализаторе.

1	состав продуктов установки "Пакол-Дифайн"												
N#	Компонент(масс.%)/показатель	06.02.2007	15.02.2007	23.02.2007	06.03.2007	15.03.2007	25.03.2007	05.04.2007	15.04.2007	20.04.2007	05.05.2007	10.05.2007	22.0 -
1	Парафины общие	86,78	86,49	86,69	87,02	87,22	86,63	86,94	87,6	86,78	87,72		87,5
2	Олефины общие	9,77	10,27	10,39	10.34	10,18	10,44	10,16	10	10,42	9,81	10,01	9,95
3	Диолефины общие	0,22	0,09	0,03	0,09	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08
4	Изопарафины общие	2,5	2,41	2,21	1,95	1,94	2,19	2,18	1.82	2,1	1,9	2,16	1.93
5	Изонепредельные	0,31	0,3	0,28	0,25	0,24	0,28	0,27	0,22	0,27	0,22	0,26	0,23
6	Ароматика	0,36	0,36	0,33	0,3	0,28	0,32	0,3	0,24	0,3	0,23	0,29	0,25
7	Водород в ВСГ (после Пакол)	96,09	95,47	95,27	95,69	95,05	94,62	95,15	95,73	95,22	95,29	95,22	94,5
8	УВ газы в ВСГ (после Пакол)	3,91	4,53	4,73	4,31	4,95	5,38	4,85	4,27	4,78	4,71	4,78	5,0/
9	Содержание кокса на кат-ре дегидр., %	0	0,1	0,1	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5	0,6	0,7
10	Активность (р-р Пакол)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,9	0,9
11	Входная температура (р-р Пакол)	470,5	472,2	472,3	472	472,6	472,5	472,6	472	472,6	472,3	472,3	472
12	Выходная температура (р-р Пакол)	449,9	450,8	451,3	451,3	452,4	452,1	452,6	452,5	451,9	453,2	452,7	452
13	Степень превращения (Пакол), %	10,53	10,92	10,96	10,92	10,74	11,06	10,75	10,52	11	10,32	10,58	10,4
14	Селективность (Пакол), %	94,3	94,06	93,99	93,98	94,05	93,83	93,99	94,1	93,77	94,2	94	94,0
15	Объем переработанного сырья, тыс.куб.м	18	23	38	58	79	92	112	130	138	166	175	197
16	Входная температура (р-р Дефайн)	179,1	190,4	184,9	185,5	187,2	187.1	187,2	187,2	187,2	186	186,4	187
17	Выходная температура (р-р Дефайн)	179,1	180,4	184,9	185,5	187,2	187,1	187,2	187,2	187,2	186	186,4	187
18	Расход серы, ppm	0	2	5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
19													
20													
21													
22													
23													
24													
25													
26													
27													
28													
23													-8
30													_ n Ē
1									_				
	сНАЗАД Иотериалиний больно: Овистить таблику Расшеревние резулатата Конформать в бучер обмена Крезистору алклировании->												

Рисунок 61 – Результаты расчета блоков дегидрирования парафинов и гидрирования диолефинов

Полученные результаты могут быть использованы для мониторинга активности катализатора дегидрирования, а также для оценки содержания кокса, который может негативно сказываться на эффективности процесса. Кокс, образующийся на поверхности катализатора, может снижать его активность и, следовательно, выход целевых продуктов. Поэтому контроль его содержания является важной частью управления процессом.

Прогнозный расчет — это метод оценки, который позволяет предсказать влияние различных технологических параметров на результаты работы установки. Он особенно важен в контексте дегидрирования, где необходимо достичь определенного выхода олефинов, обычно около 9,68%, хотя этот показатель может варьироваться в зависимости от требований конкретного процесса. Прогнозный расчет включает в себя серию итераций, в ходе которых программа анализирует и подбирает оптимальную температуру для достижения заданного выхода олефинов. При этом важно, что все остальные технологические параметры остаются неизменными. Это позволяет сосредоточиться на одной переменной – температуре, и понять, как она влияет на выход продукта. Температура в реакторе дегидрирования играет центральную роль. В процессе прогноза устанавливается темп подъема температуры, который необходим для

достижения заданного выхода олефинов. Итерационный процесс, который используется в прогнозном расчете, позволяет не только находить оптимальные значения температуры, но и выявлять возможные узкие места в технологической цепочке. Например, если программа показывает, что выход олефинов значительно снижается при определенных температурных условиях, это может сигнализировать о необходимости пересмотра других параметров, таких как скорость потока реагентов или состав катализатора. Критическим моментом является достижение температуры 495 °C, что служит критерием завершения цикла расчетов. Эта температура была выбрана на основе экспериментальных данных и теоретических расчетов, подтверждающих ее оптимальность для большинства процессов дегидрирования. Этот порог является ключевым, так как именно при такой температуре достигается оптимальная активность катализатора и максимальный выход олефинов. Кроме того, в современных установках часто применяются системы автоматизации и мониторинга, которые позволяют в реальном времени отслеживать параметры процесса и вносить коррективы без необходимости остановки работы установки. Это значительно увеличивает эффективность работы и снижает риски, связанные с перегревом или недостатком катализатора. Использование таких технологий делает процесс более предсказуемым и управляемым, что в свою очередь способствует повышению общей производительности предприятия. Таким образом, текущие и прогнозные расчеты, основанные на данных из ЕТВД, являются важными инструментами для оптимизации работы установки дегидрирования, позволяя не только отслеживать текущие показатели, но и предсказывать влияние изменений в технологических параметрах на конечный результат.

В рамках данного исследования использовался *«текущий»* тип расчета с целью получения данных по составу олефинов – сырья процесса алкилирования, в том числе содержания ароматики и диолефинов в нем.

3.5.2. Модуль расчета блоков алкилирования бензола, регенерации НF и сульфирования АБ

На рис. 62 представлено активное окно модуля расчета блоков алкилирования бензола, регенерации НF и сульфирования AБ.



Рисунок 62 – Активное окно модуля расчета блоков алкилирования бензола, регенерации HF и сульфирования АБ

На форму пользователя вынесены такие данные как

- расходы компонентов входного сырьевого потока алкилирования (олефины, бензол, диолефины, легкая ароматика, НF и парафины) и его начальная температура;

- начальная активность HF-катализатора, его расход в колонну-регенератор;

- соотношение компонентов (C₁₀+C₁₁)/(C₁₂+C₁₃) в сырье алкилирования – показатель его

реакционной способности;

- текущий уровень заполнения куба колонны регенерации HF;

- температура в кубе колонны-регенератора;

- расход серы на сжигание для синтеза сульфирующего агента – серного ангидрида;

- расход АБ и SO₃ в реактор сульфирования;

- температура сырья реактора сульфирования и температура охлаждающей воды;

- содержание прекурсоров ВВК в сырье сульфирования.

При этом состав олефинов – сырья процесса алкилирования – определяется с использованием модуля расчета блоков дегидрирования парафинов и гидрирования диолефинов.

Функциональные возможности модуля расчета блоков алкилирования бензола, регенерации НF и сульфирования АБ включают

- текущий расчет, позволяющий проводить мониторинг работы реакторов алкилирования и сульфирования, корректировать кинетические параметры реакций при получении нового массива экспериментальных данных;

165

- прогнозный расчет, позволяющий определять дату необходимой промывки колонны регенерации при накоплении критического количества TAP-F;

- оптимизационный расчет, позволяющий определять значение расхода HF в регенератор с целью поддержания оптимальной активности HF;

- прогнозный расчет, позволяющий определять длительность межпромывочного цикла работы реактора сульфирования при заданном содержания прекурсоров BBK в сырье сульфирования;

- оптимизационный расчет, позволяющий определять график оптимального расхода серы на сжигания при заданном содержании прекурсоров ВВК в сырье сульфирования.

На рис. 63 приведено окно с результатами расчета блоков алкилирования бензола, регенерации НF и сульфирования АБ.

🌠 Результаты расчетов процессов алкилирования и сульфирования														
Сокращенные результаты Расширенные результаты														
Nº n∕	АЛКИЛИРОВАНИЕ													
1	Дата алкил.	30.05.2016	30.05.2016	01.04.2016	01.06.2016	17.03.2016	18.03.2016	21.05.2016	22.05.2016	26.03.2016	27.03.2016	29.05.2016	30.03.2016	30.05.2016
2	ЛАБ,кг/час,расч	6998,39	6998,39	7474,37	6811,47	7417,18	7338,37	6617,73	6759,41	7474,37	7474,37	6884,42	7474,37	6998,39
3	ЛАБ,кг/час,эксп	7113,66	7113,66	6997,67	6921,41	7014,97	7025,57	6969,93	7065,41	6997,67	6997,67	6800,49	6997,67	7113,66
4	ЛАБ,кг/час,погреш	1,62	1,62	6,81	1,59	5,73	4,45	5,05	4,33	6,81	6,81	1,23	6,81	1,62
5	ТА,кг/час,расч	309,38	309,38	415,16	300,16	405,49	394	297,67	299,54	415,16	415,16	309,78	415,16	309,38
6	ТА,кг/час,эксп	247,44	247,44	301,67	258,28	305,94	296,73	273,02	269,21	301,67	301,67	246,6	301,67	247,44
7	ТА,кг/час,погреш	25,03	25,03	37,62	16,22	32,54	32,78	9,03	11,27	37,62	37,62	25,62	37,62	25,03
8	НF на рег,м3/ч	4,95	4,95	4,16	4,77	4,21	4,11	4,92	4,84	4,16	4,16	4,97	4,16	4,95
9*	Опт.НF на рег,м3/ч	3,88	3,88	4,65	3,76	4,54	4,42	3,72	3,77	4,65	4,65	3,83	4,65	3,88
10×	Дней до слива	21	21	15	24	16	17	23	23	15	15	21	15	21
11	СУЛЬФИРОВАНИЕ													
12	Дата сульф.	30.05.2016	30.05.2016	01.04.2016	01.06.2016	17.03.2016	18.03.2016	21.05.2016	22.05.2016	26.03.2016	27.03.2016	29.05.2016	30.03.2016	30.05.2016
13	Сера,кг/ч	375,85	375,85	374,91	375,99	372,05	371,85	374,92	376,1	371,99	371,94	376,02	372,02	375,85
14	ЛАБобщ,кг/ч	2799,94	2799,94	2800,08	2799,93	2799,16	2800,05	2800,71	2800,14	2799,89	2799,11	2799,61	2800,52	2799,94
15*	Вязкость, сСт	168,04	168,04	168,84	168,4	169,71	170,15	168,36	168,83	169,73	169,67	168,11	169,61	168,04
16×	Несульф.,%масс.(расч.)	1,58	1,58	1,71	1,61	1,8	1,83	1,63	1,7	1,74	1,75	1,58	1,75	1,58
17	Дол.АБСК,%масс.(расч.)	97,37	97,37	97,17	97,32	97,21	97,13	97,39	97,35	97,25	97,24	97,34	97,24	97,37
18	Дол.H2SO4,%масс.(расч.)	0,72	0,72	0,77	0,73	0,68	0,71	0,68	0,65	0,7	0,7	0,74	0,69	0,72
19	SO3/LAB, моль/моль	1,014	1,014	1,012	1,015	1,004	1,003	1,011	1,015	1,004	1,004	1,015	1,004	1,014
20	SO3/LAB отт., моль/моль	1,005	1,005	1,008	1,006	1,007	1,009	1,005	1,005	1,008	1,008	1,006	1,008	1,005
21	S опт., кг/час	372,44	372,44	373,46	372,75	373,21	373,99	372,39	372,29	373,43	373,33	372,63	373,52	372,44
22×	Дней до промывки	13	13	13	13	11	11	13	13	11	11	13	11	13

Рисунок 63 – Окно с результатами расчета блоков алкилирования бензола, регенерации HF и сульфирования АБ

Основными параметрами, представляющими интерес с точки зрения оптимизации процесса, являются выработка АБ, оптимальный расход НF в регенератор, длительность межпромывочного цикла колонны-регенератора, доля АБСК в продуктовом потоке, оптимальное мольное соотношение SO₃/AБ (оптимальный расход серы на сжигание), длительность межпромывочного цикла работы реактора сульфирования.

Данная компьютерная моделирующая система передана для использования на производстве ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ» в научно-производственных целях. Программа предназначена для определения оптимальных технологических параметров технологии

получения АБСК путем расчета оптимального расхода НF в регенератор и оптимального расхода серы на сжигание с последующим получением SO₃.

Разработанная компьютерная моделирующая система позволяет:

 осуществлять прогнозные расчеты параметров основных показателей эффективности работы реакторов алкилирования и сульфирования с учетом состава сырья и технологических режимов;

• исследовать изменение активности HF-катализатора алкилирования при образовании тяжелых ароматических соединений;

• рассчитывать оптимальные режимные параметры работы установки алкилирования, в том числе оптимальный расход НF в регенератор, в зависимости от состава перерабатываемого сырья;

• рассчитывать текущее значение активности HF-катализатора алкилирования;

• определять оптимальное мольное соотношение SO₃/AБ на стадии сульфирования и рассчитывать оптимальный расход серы на сжигание в зависимости от состава сырья и текущей вязкости реакционной среды;

• прогнозировать длительность межпромывочного цикла работы реактора сульфирования;

• определять оптимальные режимы проведения процессов алкилирования и сульфирования с целью повышения концентрации АБСК.

Внедрение компьютерной моделирующей системы позволяет повысить ресурсоэффективность технологии производства АБСК путем определения оптимальных режимов эксплуатации оборудования с учетом специфики перерабатываемого сырья и технологической схемы процесса.

Полученные результаты подтверждаются актом о внедрении на предприятие компьютерной моделирующей системы производства синтетических моющих средств, включающей стадии дегидрирования, гидрирования и алкилирования на установку ЛАБ-ЛАБС ООО «Киришинефтеоргсинтез» (Приложение E).

Выводы по главе 3

 Разработана математическая модель жидкофазного процесса алкилирования бензола олефинами, учитывающая изменение активности НF-катализатора алкилирования при образовании тяжелых ароматических соединений. Разработано математическое описание работы куба колонны регенерации HF, позволяющее рассчитывать текущее значение температуры в зависимости от количества образовавшихся фторидов тяжелых ароматических соединений.

3) Разработана математическая модель жидкофазного процесса сульфирования алкилбензолов, учитывающая изменение активности реакционной среды при образовании высоковязких компонентов (тетралинов и сульфонов), а также явления тепло- и массопереноса.

Разработанные математические модели с высокой степенью достоверности описывают соответствующие стадии синтеза АБСК и могут быть использованы для повышения эффективности работы промышленной установки.

4. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ БЛОКА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

Эффективность работы установки алкилирования зависит от множества факторов, среди которых можно выделить два основных критерия: увеличение выработки АБ и поддержание стабильности системы «реактор-регенератор». Эти аспекты играют решающую роль в оптимизации процесса и повышении его экономической целесообразности. Для этого требуется регулировать активность HF-катализатора и его расход на регенерацию. В разделе диссертационной работе. посвяшенном повышению эффективности работы блока алкилирования, были использованием компьютерной проведены исследования с моделирующей системы.

4.1. Закономерности функционирования блока алкилирования бензола олефинами

В данном разделе описаны зависимости показателей процесса алкилирования от основных режимных параметров, а также выполнен анализ работы сопряженных аппаратов химико-технологической системы в условиях нестабильной работы колонны регенерации HF.

4.1.1. Зависимость показателей процесса алкилирования бензола олефинами от основных режимных параметров

Эффективность протекания процесса алкилирования бензола олефинами зависит от ряда ключевых режимных параметров, таких как температура, давление, соотношение реагентов и скорость подачи. Эти факторы оказывают значительное влияние на выход целевого продукта и его качество.

4.1.1.1. Влияние температуры процесса

Основным условиям выбора температуры для процесса HF-алкилирования бензола олфинами является поддержание HF в жидкой фазе и образование минимального количество побочных продуктов.

Обычно процесс ведут при температуре до 50 °C (323 К). На рис. 64 – 66 представлены результаты исследования зависимости бромного числа, выработки АБ и ТА, оптимального расхода катализатора на регенерацию от температуры.



Рисунок 64 – Зависимость бромного числа тяжелого алкилата от температуры процесса (расчет



модели)

по модели)



Рисунок 66 – Зависимость выработки TA от температуры процесса (расчет по модели)

Численные исследования влияния температуры на процесс проходило в диапазоне от 313 до 357 К. Обнаружено, что в интервале от 313 до 343 К выход АБ резко возрастает, при дальнейшем повышении температуры рост практически прекращается. Повышение температуры приводит к усилению образования побочных продуктов, о чем свидетельствуют график выработки тяжелого алкилата и график изменения бромного числа ТА.

4.1.1.2. Влияние соотношения бензол/олефины в сырье

Одним из ключевых факторов, влияющих эффективность процесса алкилирования, является соотношение бензола и олефинов, поступающих в реактор. Далее рассмотрено влияние этого соотношения влияет на выход целевого продукта и качество получаемых веществ.

Бензол не только служит исходным материалом для синтеза АБ, но и обеспечивает необходимое разбавление олефинов. Недостаток бензола может привести к усилению побочных реакций полимеризации олефинов, в результате чего образуются нежелательные продукты, не соответствующие установленным стандартам качества.

Результаты исследование влияния мольного соотношения бензол/олефины на селективность по АБ и на бромное число ТА представлены на рис. 67, 68.



Рисунок 67 – Зависимость селективности по АБ от содержания бензола в сырье (расчет по



Рисунок 68 – Зависимость бромного числа от содержания бензола в сырье (расчет по модели)

Исследования показывают, что оптимальное мольное соотношение бензол/олефины должно находиться в пределах 5:1. При таком соотношении достигается максимальный выход АБ без значительного увеличения выработки побочных продуктов. Если же это соотношение превышает 9:1, наблюдается незначительное увеличение выхода АБ, однако при этом возрастает значение бромного числа, что указывает на повышение содержания ненасыщенных углеводородов в конечном продукте. Это, в свою очередь, негативно сказывается на его качестве.

4.1.1.3. Влияние расхода катализатора

Немаловажное значение для оптимизации работы блока алкилирования комплекса имеет отношение HF-кислоты и количества получаемого конечного продукта – АБ. Одним из

назначений HF, кроме каталитического воздействия на реакцию алкилирования, является экстрагирование побочных продуктов, в частности, TAP, которые могут попадать в редистилляционной колонне в конечный продукт и повышать бромный индекс AБ, что делает его неконкурентоспособным по качеству. В процессе алкилирования мольное соотношение HF/алкилбензолы особенно влияет на бромное число конечного продукта и поддерживается на уровне от 1,0 до 1,6. Если оно выше 1,6, уменьшение бромного числа незначительно. Кроме того, изменение этого соотношения приводит к изменению цвета TA, получаемого с низа редистилляционной колонны, что также нежелательно [13].

4.1.1.4. Влияние содержания диолефинов в сырье

Исследовано влияние содержания диолефинов в сырье на бромное число продуктов, а также выработку АБ и ТА. Необходимо отметить, что бромное число является показателем качества продукции и поэтому строго контролируется. Данное число отображает количество ненасыщенных соединений в продукте, а именно массу брома в граммах, которая присоединится к 100 граммам органического вещества. Бромное число определяется потенциометрическим титрованием. Значение бромного число ТА не должно превышать значение 4 г/100 г по нормам технологического регламента, бромного индекса АБ – не более 4 мг/100 г.

Установлено, что концентрация ТАР, образующихся в реакторе алкилирования, в первую очередь определяется содержанием диолефинов в сырье. При увеличении содержания диолефинов с 0,017% до 0,028 %мас., бромное число ТА возросло с отметки 3,6 до 4,0 г/100 г. (рис. 69).



Рисунок 69 – Влияние содержания диолефинов в сырье алкилирования на бромное число TA (расчет по модели)

Увеличение значения бромного числа ТА при увеличении содержания диолефинов в сырье алкилирования объясняется интенсификацией реакций образования непредельных продуктов.

Увеличение содержания диолефинов в сырье приводит к снижению выработки АБ и ТА (рис. 70, 71).



Рисунок 70 – Зависимость выработки АБ от содержания диолефинов в сырье (расчет по модели)



Рисунок 71 – Зависимость выработки TA от содержания диолефинов в сырье (расчет по модели)

Причиной наблюдаемых закономерностей является снижение активности HFкатализатора алкилирования вследствие образования TAP.

4.1.2. Закономерности работы сопряженных аппаратов химико-технологической системы в период нарушения режимов стабильной работы колонны регенерации HF

В ходе анализа режимных параметров эксплуатации колонны регенерации HF были выявлены определенные закономерности, указывающие на возможные причины сбоев. Исследование охватывало периоды времени за 2-3 недели до предполагаемого сбоя и 1-2 недели после него, что позволило установить связь между изменениями в режимах работы оборудования и последующими нарушениями. Одной из основных причин нарушений является колебание температуры, которое может быть вызвано несколькими факторами: изменениями в составе сырья, неэффективной работой предшествующих реакторов или внешними условиями. Эти изменения могут привести к изменению мольного соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования, что, в свою очередь, влияет на стабильность работы колонны регенерации HF [233].

На рис. 72 – 75 представлены данные о мольном соотношении водорода и сырья в реакторе дегидрирования в периоды, предшествующие и следующие за сбоями в работе колонны регенерации НF в 2008, 2009 и 2010 годах. Анализ этих данных показал, что в

периоды нарушений наблюдается значительное отклонение от нормальных значений соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования.



Рисунок 72 – Мольное соотношение водород/сырье в реакторе дегидрирования в октябре 2008 г. (экспериментальные данные с установки)



Рисунок 73 – Мольное соотношение водород/сырье в реакторе дегидрирования в июне 2010 г. (экспериментальные данные с установки)



Рисунок 74 – Мольное соотношение водород/сырье в реакторе дегидрирования в августе 2010 г. (экспериментальные данные с установки)



Рисунок 75 – Мольное соотношение водород/сырье в реакторе дегидрирования в сентябре 2010 г. (экспериментальные данные с установки)

Очевидно, что в периоды нарушений режимов в колонне разделения HF и TAP наблюдаются значительные изменения в мольном соотношении водород/сырье. Графики на рис. 72 – 75 демонстрируют, что в моменты, когда режимы работы колонны нарушаются, происходит локальное падение мольного соотношения водород/сырье В реакторе дегидрирования. Важно отметить, что подобные нарушения режимов могут быть вызваны различными факторами, включая изменения температуры, давления или состава сырья, что делает необходимым регулярный мониторинг. Для оптимизации работы реактора и минимизации негативных последствий, связанных с изменением мольного соотношения водорода и сырья, необходимо проводить тщательный анализ причин таких нарушений и рассматривать показатель мольного соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования парафинов в комплексе с другими.

4.1.2 Оценка влияния концентрации диолефинов в продуктовом потоке реактора дегидрирования на стабильность работы колонны регенерации HF

На рис. 76 – 79 приведены значения содержания диолефинов в выходном потоке реактора дегидрирования парафинов.



Рисунок 76 – Содержание диолефинов до и после реактора гидрирования в октябре 2008 г. (экспериментальные данные с установки)



Рисунок 77 – Содержание диолефинов до и после реактора гидрирования в июне 2009 г. (экспериментальные данные с установки)



Рисунок 78 – Содержание диолефинов до и после реактора гидрирования в августе 2010 г. (экспериментальные данные с установки)



Рисунок 79 – Содержание диолефинов до и после реактора гидрирования в сентябре 2010 г. (экспериментальные данные с установки)

Исследования показывают, что во время периодов нарушений режима работы колонны наблюдается тенденция к повышению содержания диолефинов в выходном потоке реактора дегидрирования. На графиках видно, что после гидрирования содержание диолефинов снижается до минимального аналитически определяемого значения 0,1 мас. %, при этом соотношение значений в любых двух соседних точках «0,1 мас. %» не разрешено и может быть предположено по соответствующему значению в реакторе дегидрирования.

4.1.3 Связь между бромными индексами/числами продуктов процесса алкилирования и режимом работы колонны регенерации

На рис. 80 –85 приведены значения бромного индекса АБ и бромного числа ТА за 2009 и 2010 гг.



Рисунок 80 – Бромный индекс АБ в июне 2009 г. (экспериментальные данные с установки)



Рисунок 81 – Бромное число тяжелого алкилата в июне 2009 г. (экспериментальные данные с установки)



Рисунок 82 – Бромный индекс АБ в августе 2010 г. (экспериментальные данные с установки)



Рисунок 83 – Бромное число тяжелого алкилата в августе 2010 г. (экспериментальные данные с установки)

В августе 2010 г. прослеживается совпадение резкого увеличения значений бромного индекса АБ и бромного числа ТА с датами сбоя колонны.



Рисунок 84 – Бромный индекс АБ в сентябре 2010 г. (экспериментальные данные с установки)



Рисунок 85 – Бромное число тяжелого алкилата в сентябре 2010 г. (экспериментальные данные с установки)

Графики со значениями бромного числа ТА за сентябрь 2010 г. не указывают на совпадение между резкими изменениями бромного индекса АБ и бромного числа ТА и режимом колонны разделения HF и TAP.

Исследования показывают, что между высокими значениями бромного индекса АБ и бромного числа ТА, а также датами нарушения режимов работы колонны регенерации HF, существует четкая корреляция. В периоды, когда наблюдаются экстремальные значения этих параметров, также фиксируется низкое соотношение ВСГ/сырье и высокое содержание

диолефинов. Это указывает на то, что увеличение количества ненасыщенных углеводородов может приводить к нарушениям стабильности работы колонны регенерации HF.

Следует такж отметить, что экстремальные значения бромного индекса и бромного числа могут наблюдаться как непосредственно перед сбоем, так и за некоторое время до него. Это свидетельствует о кумулятивном характере влияния параметров системы «дегидрированиегидрирование-алкилирование» на стабильность работы колонны регенерации HF-катализатора.

4.2. Влияние содержания ароматических соединений в составе сырья на стадию алкилирования

Легкая ароматика в сырье реактора алкилирования, подвергается деалкилированию, что приводит к образованию более простых углеводородов. Далее происходит полимеризация короткоцепочечных олефинов с образованием BBK.

Согласно проведенным исследованиям, оптимизация показателей многостадийного производства АБСК возможна только при учете сопряженности аппаратов всей химикотехнологической схемы. Для поддержания оптимальной активности HF-катализатора алкилирования требуется учесть режимы работы реактора дегидрирования, а именно составить график изменения расхода кислоты в регенератор в зависимости от содержания ароматики в сырье [234,235].

Для того чтобы рассчитать оптимальный расход HF в регенератор, необходимо количество TAP, образующихся в реакторе алкилирования (рис. 86).



Рисунок 86 – Блок-схема определения оптимального расхода фтористоводородной кислоты в регенератор

В процессе дегидрирования образуются не только целевые моноолефины, но и побочные диолефины, которые после стадии гидрирования в определенном количестве попадают на стадию алкилирования бензола олефинами с сырьем. Следовательно, необходимо знать, в

каком количестве данные диолефины доходят до стадии алкилирования. Затем оставшиеся диолефины участвуют в реакциях образования тяжелых ароматических углеводородов, причем количество образовавшегося ТАР будет зависеть от текущей активности плавиковой кислоты. Однако для того, чтобы рассчитать количество плавиковой кислоты, которое должно быть отправлено на регенерацию, необходимо учесть, что в среднем в составе дезактивированной фтористоводородной кислоты содержится порядка 0,58 % мас. ТАР.

Таким образом, количество дезактивированной фтористоводородной кислоты, которое необходимо отправлять на регенерацию, можно определить по следующей формуле:

$$V_{HF_{\text{per.}}} = \frac{G_{\text{TAPpeaktop}}}{0,0058 \cdot \rho_{HF}}$$
(4.1)

где $V_{HF_{pee.}}$ – дезактивированной фтористоводородной кислоты, которое необходимо отправлять на регенерацию, м³/час; $G_{\text{TAP}\text{peakrop}}$ – расход TAP, которые образуются в реакторе алкилирования бензола олефинами, кг/час; ρ_{HF} – плотность плавиковой кислоты, кг/м³.

Из вышеописанного следует, что оптимальное количество фтористоводородной кислоты, которую необходимо отправить на регенерацию в колонну-регенератор, напрямую зависит от того, сколько образовалось побочных веществ (диолефинов) в реакторе дегидрирования высших парафинов при текущей активности платинового катализатора.

Полученные значения оптимальных расходов НF регенератор указаны в таблице 36.

Количество ТАР в реакторе алкилирования, кг/час	Оптимальная активность HF, отн.ед.	Расход Н F в регенератор, м ³ /час
23,0	0,50	4,1
23,5	0,51	4,2
240	0,52	4,3
24,5	0,53	4,3
25,0	0,54	4,4
25,5	0,55	4,5
26,0	0,56	4,5
26,5	0,57	4,6
27,0	0,58	4,6
27,5	0,59	4,7
28,0	0,60	4,7

Таблица 36 – Оптимальные значения расхода НF в колонну-регенератор (расчет по модели)

Зависимость значения оптимального расхода НF в регенератор от количества TAP в реакторе алкилирования можно описать регрессионным уравнением с величиной аппроксимации 0,9838:
$$y = -0,0093x^2 + 0,5955x - 4,6542, \tag{4.2}$$

где y – расход HF в регенератор, м³/час; x – количество TAP в реакторе алкилирования, кг.

Как показано в таблице, различному составу сырья процесса алкилирования соответствует различное количество накопленного в реакторе ТАР. Это обуславливает различие в значениях оптимальной активности HF, при которых обеспечивается равновесие реакций образования ТАР из АБ, за счет чего достигается максимальная выработка целевого продукта [233,236].

4.3. Закономерности изменения оптимальных параметров процесса алкилирования

Одним из ключевых факторов, определяющих эффективность процесса алкилирования бензола олефинами, является активность HF-катализатора. Рассмотрим, зависимость активности HF от концентрации TAP в реакторе алкилирования, а также варианты оптимизации режимов работы оборудования для повышения выработки AБ.

Концентрация ТАР в реакторе напрямую влияет на активность катализатора HF. При увеличении концентрации ТАР наблюдается рост выработки всех продуктов, однако это также приводит к интенсификации реакций, способствующих образованию ТАР. В результате этого процесса может произойти снижение активности HF, что негативно сказывается на выходе AБ.

Регенерация НF является важнейшим технологическим этапом, направленным на поддержание оптимальной активности катализатора, поэтому необходимо контролировать и ругулировать расход HF в регенератор. При недостаточном расходе HF на регенерацию активность катализатора будет ниже оптимальной, что приведет к уменьшению выхода AБ и ухудшению качества продукта.

При выработке рекомендаций по оптимизации режимов работы следует учитывать весь производственный комплекс, так как содержание диолефинов в исходном сырье оказывает значительное влияние на концентрацию ТАР в реакторе. Таким образом, оптимизация активности HF-катализатора в процессе алкилирования требует комплексного подхода, учитывающего множество факторов, таких как концентрация TAP, режимы работы оборудования на предшествующих стадиях и состав сырья. Ниже рассмотрены тенденции изменения оптимальной активности HF-катализатора в зависимости от параметров процесса дегидрирования.

4.3.1. Исследование взаимосвязи активности фтористоводородного катализатора процесса алкилирования от состава парафинов на входе в реактор дегидрирования

Парафины, содержащие 10-11 углеродных атомов, характеризуются меньшей реакционной способностью в процессе дегидрирования по сравнению с парафинами, имеющими 12-13 углеродных атомов. Это связано с тем, что парафины с большей молекулярной массой обладают более стабильной структурой, что делает их менее подверженными к реакциям, требующим разрыва углеродных связей. С другой стороны, изопарафины, которые представляют собой разветвленные формы парафинов, демонстрируют значительно большую реакционную способность. Это связано с тем, что разветвленная структура способствует более легкому разрыву связей.

Парафиновые углеводороды с высокой молекулярной массой, особенно изо-строения, склонны к образованию кокса на платиновых катализаторах дегидрирования., что негативно сказывается на активности катализаторов. Кокс, осаждаясь на поверхности катализатора, блокирует активные центры, что приводит к снижению его эффективности и увеличению частоты регенерации. Для снижения интенсивности коксообразования необходимо минимизировать концентрацию ароматических углеводородов и углеводородов изо-строения в сырье.

Для достижения максимальной эффективности процесса дегидрирования необходимо использовать сырье, в котором будет высокая концентрация парафинов с 12-13 углеродными атомами. При расчете показателей процесса для различных составов сырья процесса дегидрирования (таблица 37) было установлено, что соотношение парафинов с меньшей и большей молекулярной массой напрямую влияет на выход целевых продуктов [237].

Таблица 37 – Различные составы сырья на входе в реактор дегидрирования (экспериментальные данные с промышленной установки)

	Содержание компонента в сырье, %					
	мас.					
Компонент	06.04.2019	02.04.2019	22.10.2019			
$C_{9}H_{20}$	-	-	-			
C10H22	11,58	14,22	12,70			
C ₁₁ H ₂₄	27,57	30,90	36,73			
C ₁₂ H ₂₆	34,23	30,72	28,97			

Продолжение таблицы 37

	Содержание компонента в сырье, %					
		мас.				
Компонент	06.04.2019	02.04.2019	22.10.2019			
$C_{13}H_{28}$	23,67	21,25	18,74			
C14 H30	0,18	0,38	0,95			
Циркулирующие АБ	0,18	1,03	1,87			
Остаток (изопарафиновые углеводороды)	2,59	1,50	2,73			
Соотношение углеводородов в сырье						
дегидрирования (C ₁₀ +C ₁₁)/(C ₁₂ +C ₁₃)	0,676	0,861	1,033			

В таблице 38 приведены результаты расчета параметров процесса дегидрирования для разных временных отрезков.

Тоблица 38	Покаратал		ΠΑΓΙΙΠΟΙΙ		nonti iv n	novouuu v	THADICOD
таолица 56	- HUKasaluli	и процесса	і дсі идри	рования для	разныл в	временных (презков

Массовое соотношение	Массовое соотношение	Количество олефинов		
парафинов	олефинов	после реакторов		
(С10+С11)/(С12+С13) в	(С10+С11)/(С12+С13) в	дегидрирования и		
сырье дегидрирования	продуктах гидрирования	гидрирования, кг/час		
0,675	0,563	4844		
0,859	0,474	4855		
1,031	0,597	4776		

Из данных, представленных в таблице 38, видно, что из сырья с большим значением соотношения (C₁₀+C₁₁)/(C₁₂+C₁₃) (т.е. более легкое сырье) образуется меньшее количество олефинов. Данные олефины являются сырьем для процесса алкилирования. Снижение количества получаемых олефинов можно связать с их низкой реакционной способностью по сравнению с более тяжелыми парафинами.

На рис. 87 можно наблюдать зависимость реакционной способности олефинов по длине цепи. Данная зависимость представлена для реакций алкилирования бензола моноолефинами [83].



Рисунок 87 – Значения предэкспоненциального множителя реакций алкилирования бензола моноолефинами в зависимости от количества атомов углерода в молекуле олефина

На рис. 88 представлено влияние активности НF-катализатора на выработку при различных составах сырья реактора дегидрирования.



Рисунок 88 – Зависимость выработки алкилбензолов от активности HF-катализатора (расчет по модели)

Оптимальная активность HF-катализатора и соотношение расходов кислоты в реактор и регенератор зависит от типа сырья в реактор дегидрирования. Различные типы составов сырья можно характеризовать различным соотношение парафинов с меньшей и большей молекулярной массой: (C₁₀+C₁₁)/(C₁₂+C₁₃). Результаты расчетов приведены в таблице 39 [238].

Таблица 39 — Рассчитанные оптимальные параметры процесса алкилирования с учетом различных типов сырья, поступающего в реактор дегидрирования парафинов (расчет по модели)

ошение нентов (С ₁₂ +С ₁₃) в еактора рования	альная ость онт, . ед.	кг/час	альный д НF в cop, м ³ /час	АБ,	ительная ка АБСК, ут.	
Соотно компо (С ₁₀ +С ₁₁)/ сырье р дегидри	Оптим активно отн	TAP,	Оптима расхо, регенерат	Оптимальный режим	Текущий режим	Дополни выработт т/с
0,7	0,44	20	3,59	6611	6523	2,1
0,9	0,50	23	4,13	6694	6607	2,0
1,0	0,60	26	4,67	6593	6506	2,1

Из таблицы следует, что использование сырья с меньшей молекулярной массой в процессе дегидрирования подразумевает под собой обеспечение более высокой активности плавиковой кислоты. Это возможно обеспечить путем увеличения количества фтористоводородной кислоты, которую необходимо отправить в колонну-регенератор. Данная мера позволяет уравновесить влияние меньшей реакционной способности сырья с меньшей молекулярной массой более активной фтористоводородной кислотой за счет ее меньшей загрязненности [236].

Олефины С₁₂₋₁₃ проявляют значительно большую реакционную способность в реакциях дегидрирования по сравнению с олефинами с меньшим числом углеводородных атомов С₉₋₁₁. Это означает, что при переработке сырья с высоким содержанием более тяжелых олефинов можно ожидать более эффективного процесса дегидрирования. Сравнение двух категорий сырья показывает, что для олефинов с меньшей молекулярной массой требуется более жесткие условия: высокие температуры и давления. Напротив, при использовании более тяжелого сырья можно применять менее жесткие условия, что, в свою очередь, позволяет снизить концентрацию побочных продуктов, таких как диолефины.

Таким образом, использование более тяжелого сырья на стадии дегидрирования является целесообразным, так как оно обеспечивает большую реакционную способность углеводородов с длинной цепью. Однако для достижения максимальной эффективности процесса необходимо учитывать оптимальные значения активности HF-катализатора процесса алкилирования.

Для каждого состава сырья существует свое оптимальное значение активности HF, которое позволяет добиться наилучшего выхода AБ (таблица 40). Например, для сырья с соотношением $(C_{10}+C_{11})/(C_{12}+C_{13})$, равным 0,7 и 0,9, оптимальная активность HF составляет 0,44 и 0,6 отн.ед. соответственно.

(С ₁₀ +С ₁₁)/(С ₁₂ +С ₁₃) в	Оптимальная
сырье реактора	активность HF,
дегидрирования	отн. ед.
0,50	0,39
0,55	0,41
0,60	0,42
0,65	0,44
0,70	0,45
0,75	0,46
0,80	0,48
0,85	0,50
0,90	0,52
0,95	0,54
1,00	0,58
1,05	0,62

Таблица 40 – Зависимость оптимальной активности HF-катализатора процесса алкилирования от состава сырья реактора дегидрирования (расчет по модели)

Таким образом, при использовании более легкого сырья на стадии дегидрирования парафинов возникает необходимость повышения значения оптимальной активности HF-катализатора. Регулирование активности HF-катализатора и его расхода в регенератор играет ключевую роль в повышении продуктивности процесса. Увеличение активности катализатора может привести к увеличению выхода АБ примерно на 2 тонны в сутки, что подчеркивает важность точного контроля условий процесса и выбора оптимальных параметров в каждом конкретном случае.

4.3.2. Установление влияния соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования высших парафинов на оптимальные параметры процесса алкилирования

В ходе проведенного исследования параметр водород/сырье варьировался в пределах от 6 до 8 моль/моль с шагом 1. Результаты экспериментов были сведены в таблицу

Таблица 41 где представлена зависимость концентрации диолефинов и олефинов от изменения мольного соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования парафинов.

Мольное	Соотношение	Расход целевых
соотношение	$(C_{10}+C_{11})/(C_{12}+C_{13})$	продуктов
одород/сырье в	после	(олефинов) после
реакторе	дегидрирования	дегидрирования и
дегидрирования,		гидрирования, кг/час
моль/моль		
6	0,553	5222
7	0,547	4837
8	0,547	4505

Таблица 41 – Полученные данные на модели по работе реактора дегидрирования высших парафинов

Как показывают результаты, при увеличении мольного соотношения водород/сырье наблюдается снижение концентрации диолефинов, которые являются основным источником образования ТАР на стадии алкилирования.

На рис. 89 представлено влияние активности НF на количество полученного AБ при изменяющемся соотношении водород/сырье в процессе дегидрирования.



Рисунок 89 – Влияние активности HF на количество полученного АБ при изменяющемся водород/сырье в процессе дегидрирования (расчет по модели)

Оптимальные показатели процесса алкилирования бензола моноолефинами при изменяющемся водород/сырье в процессе дегидрирования высших парафинов сведены в таблице 42.

Таблица 42 – Оптимальные показатели процесса алкилирования бензола моноолефинами при изменяющемся водород/сырье в процессе дегидрирования высших парафинов (расчет по модели)

/сырье на адии прования, 5/моль	((С ₁₂ +С ₁₃) в х реактора ования	аальная ость опт, н. ед.	кг/час	альный од НF в тор, м ³ /час	АБ, кг/час		ительная отка АБ, сут.
Водород ста дегидри молн	(С ₁₀ +С ₁₁)) продукта дегидрир	Оптил активн отр	TAP,	Оптим расхо регенера	Оптим альны й режим	Текущий режим	Дополн вырабо _Т /
6	0,552	0,50	26,0	4,1	7240	7140	2,4
7	0,548	0,51	23,5	4,2	6732	6639	2,2
8	0,548	0,52	23,0	4,5	6289	6202	2,0

При увеличении активности HF с 0,5 до 0,52 отн.ед., а также увеличении расхода кислоты в регенератор с 4,1 до 4,5 кг/час, можно компенсировать снижение выхода АБ, вызванное изменением мольного соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования парафинов.

Снижение концентрации диолефинов и, соответственно, выход ТАР в реакторе алкилирования приводит к уменьшению выработки АБ почти на 1000 кг/час. Однако, оптимизация режимов работы реактора алкилирования, учитывающая изменение мольного соотношения водород/сырье, может привести к значительному увеличению выработки целевого продукта (до 2 тонн в сутки).

4.3.3. Зависимость оптимальной активности процесса алкилирования от длительности работы катализатора дегидрирования

Как показали исследования, современные технологии позволяют использовать компьютерные моделирующие системы для анализа и оптимизации процессов в химическом производстве. Учет режимов работы реактора и длительности работы катализатора дегидрирования позволяет создавать графики оптимального расхода НF в регенератор в целях обеспечения его оптимальной активности.

Проведенные расчеты показывают, что с течением времени на катализаторе дегидрирования накапливается кокс, что приводит к снижению его активности. Это явление требует корректировки условий работы реактора. Одним из решений является повышение температуры в реакторе дегидрирования, что может временно компенсировать снижение активности Рt-катализатора. Однако стоит отметить, что увеличение температуры в реакторе дегидрирования приводит к повышению содержания диолефинов и, соответственно, TAP в реакторе алкилирования (таблица 43). Это изменение в составе сырья алкилирования может негативно сказаться на качестве AБ.

Таблица	43	—	Результаты	расчета	показателей	работы	установок	дегидрирования	И
алкилиро	вани	<mark>я (</mark> р	асчет по моде	ели)					

Массовая концентрация кокса на катализаторе, %	Температура процесса дегидрирования, °С	Количество побочных продуктов (диолефинов), кг/час	ТАР, кг/час	Оптимальный расход Н F в колонну- регенератор, м ³ /час
0,00	470	56,2	20,2	3,6
0,31	472	58,67	21,1	3,8
0,72	474	61,4	22,2	3,9
0,92	476	63,8	23,1	4,1
1,11	478	66,4	23,9	4,3
1,33	480	68,8	24,8	4,4
1,63	482	71,4	25,7	4,6
1,94	484	73,9	26,6	4,7

Во время дегидрирования олефинов протекает реакция поликонденсации, в результате которой образуются коксогенные структуры. Эти структуры, представляющие собой отложения кокса, постепенно закрывают активные центры катализатора, что приводит к его дезактивации. Этот процесс имеет серьезные последствия для эффективности дегидрирования, так как скорость побочных реакций возрастает сильнее, по сравнению со скоросью целевых, что в конечном итоге приводит к увеличению содержания диолефинов в продуктах. При протекании процесса алкилирования, содержание диолефинов в сыревом потоке приводит к образованию ТАР (рис. 90).



Рисунок 90 – Влияние степени дезактивации катализатора дегидрирования высших парафинов на количество полученных диолефинов и количество тяжелых ароматических углеводородов на стадии алкилирования (расчет по модели)

Увеличение количества диолефинов на входе в реактор приводит к росту количества ТАР на 31,5%. Это изменение требует корректировки условий процесса для поддержания оптимальной производительности. В частности, для поддержания оптимальной активности катализатора на уровне 0,5 отн.ед. в конце цикла работы катализатора дегидрирования необходимо увеличить расход HF в колонне-регенератор на 30,4%.

4.4. Прогнозирование неконтролируемого роста температуры в кубе колонны регенерации НF с использованием математической модели

При накоплении TAP-F, температура может достигнуть критического уровня, что в свою очередь может повлечь за собой сбои в работе колонны-регенератора. Разработанный алгоритм прогнозирования возможной даты нарушения режима описан в пункте 3.3.3. Алгоритм включает в себя несколько ключевых этапов: расчет показателей процесса алкилирования, расчет общего количества TAP в реакторе, расчет расхода TAP в колонну регенерации HF-катализатора, расчет количества накопленных в кубе колонны TAP-F, расчет температуры в кубе колонны.

Когда расчетное значение температуры достигает предельного значения, алгоритм выдает предупреждение о возможном нарушении режима работы колонны-регенератора. Это позволяет операторам заранее принять меры для предотвращения аварийных ситуаций.

Для подтверждения адекватности предложенной модели была проведена проверка на соответствие расчетной и фактической дате нарушения нормального режима работы колонны. Результаты проверки, показывают, что расхождение между фактической и расчетной датой нарушения не превышает 7 суток, что говорит о высокой точности модели и ее способности эффективно прогнозировать возможные сбои в работе колонны регенерации HF.

4.5. Определение оптимальных режимов совместной работы системы «реакторрегенератор» установки алкилирования бензола олефинами с использованием математической модели

Трансформация легких ароматических соединений с элементами материального баланса представлена на рис. 91.



Рисунок 91 – Превращение легких ароматических соединений в технологии синтеза АБСК

В сырье реактора алкилирования содержится 730 кг/час ароматики (экспериментальные данные).

В реакторе алкилирования образуется 41 кг/час непредельных ЛАБ и 370 кг/час гомологов тетралина (расчеты на математической модели). Исходя из времени заполнения куба колонны, расход тетралинов в регенератор составляет около 92,5 кг/час.

Остальные тетралины (277,5 кг/час) направляется в реактор сульфирования, формируя BBK.

Количество непредельных АБ, поступающих в реактор сульфирования в потоке АБ рассчитывается, исходя из экспериментального значения бромного индекса АБ и составляет около 13 кг/час. Остальные непредельные АБ в количестве 28 кг/час (согласно расчету на математической модели) поступают в колонну регенерации HF, где наряду с гомологами тетралина образуют фториды.

При увеличении расхода ароматики в реактор алкилирования увеличивается количество образующихся тетралинов и фторидов ТАР в колонне регенерации. Профилактическое

дренирование колонны исключило возникновение нештатных ситуаций, однако, при его отсутствии время стабильной работы колонны сократилось бы, так как критическая концентрация TAP-F накапливалась раньше. В таблице 44 показана зависимость времени наполнения куба колонны регенерации HF от расхода ароматики на алкилирование

Таблица 44 – Зависимость времени наполнения куба колонны регенерации HF от расхода легких ароматических соединений на алкилирование (расчет по модели)

Расход легких ароматических соединений на алкилирование, кг/час	Время наполнения куба колонны-регенератора, сут.	Время накопления критической концентрации ТАР-F без профилактического дренирования, сут
300	12,8	37
350	11,3	35
400	10,0	33
450	9,0	31
500	8,2	29
550	7,5	27
600	6,9	25
650	6,3	23
700	6,0	21
750	5,5	19

Зависимость времени накопления критической концентрации TAP-F в кубе колоннырегенератора от количества легких ароматических соединений в сырье алкилирования можно описать регрессионным уравнением с величиной достоверности 0,9913:

$$y = 59,149e^{-0.001x},\tag{4.3}$$

где *у* – время накопления критической концентрации TAP-F в кубе колонны-регенератора, сут.; *x* – расход легких ароматических соединений в реактор алкилирования, кг/час.

С увеличением расхода легких ароматических соединений в потоке сырья в реактор алкилирования наблюдается закономерное снижение длительности бесперебойной работы системы «реактор-регенератор» [239–241].

С целью определения оптимального расхода HF на регенерацию был проведен расчет циклов работы катализаторов дегидрирования различных марок (КД-1 и КД-2). Исходные данные для данного расчета приведены в таблице 45.

Manka	Длител	Соста	Состав сырья реактора дегидрирования								Я,
катали	ьность	ic.	ac.	ac.	ac.	ac.	ac.	Б, %		, %	celpe
затора	цикла,	% ма	м %	м %	м %	м %	м %	K. A		аток	ход (
-	сут.	C9, 6	C ₁₀ ,	C11,	C ₁₂ ,	C ₁₃ ,	C ₁₄ ,	Цир	mac.	Ост	Pac M ³ /t
КД-1	235	0,00	14,35	30,86	30,30	21,61	0,40	1,01		1,47	74,96
КД-2	370	0,02	14,43	27,72	30,72	23,7	0,40	0,12		2,89	75,02

Таблица 45 – Исходные данные для расчета циклов работы катализаторов дегидрирования (экспериментальные данные с промышленной установки)

Расход диолефинов после реактора гидрирования, определенный с помощью компьютерной моделирующей системы, был принят в качестве исходных данных для расчета реактора алкилирования.

В таблице 46 и на рис. 92 приведены результата расчета оптимального расхода НF в регенератор в зависимости от марки катализатора дегидрирования и длительности его работы (крайние точки – начало и конец цикла).

Таблица 46 – Значения оптимального расхода НF в регенератор (расчет по модели)

					Дополнительная
Тип катализатора	Диолефины дегидрирован	после ия, % масс.	Оптимальный регенератор, м ³	выработка АБ (на конец цикла),	
HOLINALISALSPU				т/сут.	
дегидрирования	Начало	Конец	Начало цикла	Конец	
	цикла	цикла		цикла	
КД-1	0,1	0,74	4,00	7,00	2,12
КД-2	0,1	0,54	3,00	5,00	2,02



Рисунок 92 – Зависимость оптимального расхода НF в регенератор в зависимости от марки и длительности работы катализатора дегидрирования (расчет по модели)

Таким образом, одним из критических факторов, влияющих на эффективность производства, является оптимальный расход НF в колонну регенерации. Этот параметр зависит от состава сырья и типа катализатора, используемого в процессе дегидрирования. Понимание этих взаимосвязей позволяет значительно повысить выход АБ. Состав сырья, поступающего в реактор алкилирования, определяет концентрацию диолефинов, образующихся в процессе дегидрирования: чем больше диолефинов, тем большее количество HF требуется отводить на регенерацию.

Наиболее эффективным катализатором, используемым в процессе дегидрирования, является катализатор КД-2. Он обеспечивает минимальное образование диолефинов в реакторе алкилирования при максимальной длительности своего цикла работы. Это, в свою очередь, позволяет сократить расход НF в колонну регенерации. В начале рабочего цикла с использованием катализатора КД-2 необходимо обеспечить расход HF на регенерацию в объеме 3 м³/час, постепенно повышая его до 5 м³/час к концу цикла.

Поддержание оптимального расхода HF на регенерацию имеет решающее значение для повышения выработки AБ. Исследования показывают, что правильная настройка этого параметра может увеличить выработку AБ примерно на 2 тонны в сутки к концу цикла работы катализатора дегидрирования.

Рост оптимального расхода HF на регенерацию увеличивается к концу цикла по следующей причине (рис. 93).



Рисунок 93 – Причины повышения оптимального расхода HF в регенератор к концу цикла работы катализатора дегидрирования

Рост расхода НF к концу цикла работы катализатора дегидрирования обусловлен тем, что по мере работы катализатора происходит его закоксовывание, приводящее к снижению активности. Для компенсации этого эффекта необходимо повышать температуру в реакторе, что, в свою очередь, способствует увеличению образования диолефинов. Таким образом, увеличение температуры приводит к росту количества TAP, что требует большего расхода HF на регенрацию.

На рис. 94 приведено сравнение текущего и оптимального расхода HF в регенератор в текущем цикле работы катализатора дегидрирования.



Рисунок 94 – Сравнение фактического и оптимального расхода НF в регенератор в одном из циклов работы катализатора дегидрирования (расчет по модели)

С использованием математической модели выполнено сравнение расхода АБ при текущем и оптимальном расходе НF в регенератор в одном из циклов работы катализатора дегидрирования. Установлено, что средняя выработка АБ при фактическом и оптимальном расходе HF в регенератор составляет 6506,6 и 6534,5 кг/час соответственно. Результатом поддержания оптимального расхода HF в регенератор является увеличение расхода AБ на 2 т/сут. на конец межпромывочного цикла.

Исследования показывают, что при поддержании оптимального режима работы увеличение выработки АБ на установке алкилирования может достигать выработки до 2 тонн в сутки к концу цикла работы катализатора дегидрирования. Дополнительным фактором, влияющих на эффективность процесса, является работа теплообменника перед колонной регенерации HF. Снижение нагрузки на теплообменник при снижении расхода HF на регенерацию позволяет уменьшить скорость коррозии, что, в свою очередь, создает дополнительные условия для повышения стабильности работы установки и продления срока службы оборудования.

На рис. 95 показан эффект от поддержания оптимальной активности катализатора с точки зрения увеличения срока стабильной работы системы.



Рисунок 95 – Продолжительность стабильной работы установки производства АБ

Установка, работающая без профилактического дренирования колонны и без соблюдения рекомендаций по оптимальным режимам работы системы «реактор-регенератор», сталкивается с нарушениями режима работы колонны регенерации НF на месяц раньше, чем при поддержании оптимального значения расхода HF на регенерацию. Более того, при соблюдении всех рекомендаций, нарушения могут возникнуть на десять месяцев позже.

В последнем цикле работы катализатора дегидрирования нарушение в режиме работы колонны не наблюдалось, что подтверждает важность системного подхода к управлению процессами. Таким образом, внедрение профилактических мер и оптимизация расхода HF на регнерацию становятся необходимыми для достижения высоких показателей в производстве AБ.

В период с апреля по ноябрь 2014 года проведен мониторинг работы установки алилирования бензола олефинами, на основании которого разработаны рекомендации по поддержанию оптимального расхода HF на регенерацию.

На рис. 96 представлены данные, отражающие количественный эффект в выработке АБ при фактическом и оптимальном значениях расхода НF на регенерацию (рис. 97).



Рисунок 96 – Выработка АБ при текущем (экспериментальные данные) и оптимальном расходе

кислоты в колонну (расчет по модели)



Рисунок 97 – Текущий (экспериментальные данные) и оптимальный расход HF в колонну

(расчет по модели)

В рассматриваемый промежуток времени среднее значение расхода HF в регенератор составило 4,15 м³/час, т.е. увеличено по сравнению с данными за 2012-2013 гг. В таблице 47 представлены результаты от поддержания оптимального расхода HF в регенератор.

	Выработка АБ, кг/час		Расход	HF на	Дополнительная выработка АБ, т/сут		
Лятя			регенер	рацию,			
Дага		iuc	м³/час				
	Текущ.	Опт.	Текущ.	Опт.	1/091.		
23.04.2014	6650	6738	4,3	4,0	2,12		
01.05.2014	6701	6791	4,3	4,2	2,15		
15.05.2014	6701	6790	4,1	4,4	2,14		
01.06.2014	6762	6853	4,2	4,6	2,17		
15.06.2014	6728	6818	4,2	4,3	2,16		
02.07.2014	6666	6755	4,2	4,1	2,13		
15.07.2014	6706	6796	4,2	4,6	2,14		
01.08.2014	6736	6826	4,3	4,6	2,16		
19.08.2014	6698	6787	4,0	4,3	2,14		
03.10.2014	6673	6850	4,1	4,4	4,3		
10.10.2014	6519	6605	3,9	3,6	2,1		
17.10.2014	6641	6729	4,0	3,9	2,1		
24.10.2014	6634	6722	4,0	4,2	2,1		
25.10.2014	6683	6772	4,0	4,3	2,1		
26.10.2014	6657	6746	3,9	4,2	2,1		
27.10.2014	6650	6738	3,9	4,0	2,1		
28.10.2014	6708	6797	4,0	4,5	2,1		
29.10.2014	6684	6773	3,9	4,4	2,1		
30.10.2014	6705	6795	4,0	4,5	2,1		
31.10.2014	6753	6844	4,0	4,5	2,2		
07.11.2014	6664	6753	3,9	4,3	2,1		
12.11.2014	6673	6850	4,1	4,4	4,3		

Таблица 47 – Прогнозируемый эффект от поддержания оптимального расхода HF в регенератор (расчет по модели)

Внедрение рекомендаций по оптимизации режимов работы колонны регенерации HF обеспечивает экономическую выгоду для предприятия в размере 36 млн. рублей в год. Переход от нештатного режима к контролируемому режиму работы способствует повышению стабильности технологического процесса и снижению рисков, связанных с взрывопожароопасностью.

Выводы по главе 4

1) Оптимальная активность катализатора достигается при равновесии обратимой реакции образования ТАР из АБ. При увеличении соотношения $(C_{10}+C_{11})/(C_{12}+C_{13})$ в сырье с 0,7 до 1,0, активность катализатора возрастает с 0,44 до 0,6 отн.ед.

2) При увеличении мольного соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования с 6 до 8 моль/моль еаблюдается снижение концентрации диолефинов с 0,57% до 0,46% мас. и уменьшение количества ТАР в реакторе алкилирования с 4 до 3 кг/час. Это приводит к снижению выработки АБ на 1000 кг/час. Для компенсации этого явления, необходимо увеличить активность HF с 0,5 до 0,52 отн.ед., что требует повышения расхода HF в регенератор с 4,1 до 4,5 кг/час.

3) При увеличении объема переработанного сырья на стадии дегидрирования наблюдается рост содержания диолефинов в сырье алкилирования — от 56,25 кг/час в начале цикла до 73,94 кг/час в конце. Это увеличение напрямую влияет на количество ТАР в реакторе алкилирования, которое возрастает при этом с 20,3 до 26,6 кг/час.

4) Разработана методика расчета текущей и оптимальной активности HF-катализатора, которая позволяет точно оценить параметры процесса и повысить его эффективность.

5) Поддержание оптимальных режимов совместной работы системы «реактор-регенератор» установки алкилирования бензола олефинами в технологии синтеза АБ позволяет повысить производительность на 2–2,5 т/сут, увеличить срок стабильной работы колонны-регенератора HF на 10 месяцев и предотвратить нарушения в работе колонны за счет прогнозирования температурного режима в кубе с точностью до 7 суток.

5. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ БЛОКА СУЛЬФИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

Основными критериями эффективности работы установки сульфирования АБ является доля АБСК в продуктовом потоке, а также длительность межпромывочного цикла работы реактора сульфирования. В данном разделе диссертационной работы представлены результаты применения компьютерной моделирующей системы к повышению эффективности работы блока сульфирования.

5.1. Зависимость показателей эффективности процесса сульфирования алкилбензолов от режимных параметров и состава перерабатываемого сырья

Основными параметрами, влияющими на эффективность процесса сульфирования, являются температура процесса, содержание легких ароматических соединений в сырье, мольное соотношение SO₃/AБ.

5.1.1. Зависимость вязкости АБСК от режимов работы реактора сульфирования

Вязкость АБСК определяется по методике, описанной в п. 3.5.1.

На рис. 98 представлена зависимость вязкости АБСК от массовой доли ароматики в сырье реактора дегидрирования.



Рисунок 98 – Зависимость вязкости АБСК от массовой доли легких ароматических соединений в сырье реактора дегидрирования при различном расходе сырья в реактор сульфирования при температуре 315 К (расчет по модели)

Исследования показывают, что увеличение содержания ароматических соединений в сырье приводит к увеличению вязкости конечного продукта. Зная регламентируемые значения вязкости АБСК марки А, можно установить допустимые значения содержания ароматических соединений в сырье. Это особенно актуально при различных расходах сырья в реакторе алкилирования. Например, при увеличении расхода сырья, необходимо учитывать, что более высокая концентрация ароматических соединений может привести к увеличению вязкости, что приведет к изменению оптимальных параметров процесса.

Рассмотрим зависимость вязкости АБСК от температуры в реакторе сульфирования в рабочем интервале температур (рис. 99)



Рисунок 99 – Зависимость вязкости АБСК от температуры процесса сульфирования (расчет по модели)

При повышении температуры в процессе сульфирования наблюдается снижение вязкости реакционной смеси, однако оно также приводит к усилению побочных реакций, что, в свою очередь, негативно сказывается на качестве АБСК. В результате увеличения температуры активируются реакции, которые приводят к образованию несульфированных соединений. Эти соединения снижают общую эффективность процесса и качество конечного продукта. Из анализа, представленного на рис. 98 видно, что допустимое значение вязкости для АБСК составляет до 175 сСт. Это значение достигается при содержании ароматики в исходном сырье реактора дегидрирования на уровне около 0,5% по массе.

Бромный индекс является показателем ненасыщенности углеводородов и играет ключевую роль в определении активности соединений в реакциях сульфирования. Когда в реакционной среде присутствуют непредельные соединения, они активно участвуют в реакциях сульфирования, что приводит к образованию побочных продуктов, таких как СК. Эти побочные продукты, как правило, имеют более высокую вязкость по сравнению с целевым продуктом. Это также может привести к затруднениям в процессе последующей переработки и снижению общего выхода целевых продуктов. Кроме того, стоит учитывать, что оптимизация процессов дегидрирования и сульфирования требует тщательного контроля температуры и состава сырья.

Важно поддерживать баланс между температурой и содержанием легких ароматических соединений, чтобы минимизировать образование побочных продуктов и обеспечить высокое качество АБСК. В современных условиях, когда требования к качеству химических веществ становятся всё более строгими, такие аспекты, как контроль за вязкостью и содержание непредельных соединений, становятся критически важными для успешного производства [226,238].



На рис. 100 представлена зависимость вязкости СК от бромного индекса АБ.

Рисунок 100 – Зависимость вязкости АБСК от бромного индекса АБ (расчет по модели)

Таким образом, бромный индекс АБ не оказывает существенного влияния на вязкость АБСК ввиду незначительной массовой доли непредельных АБ и ДАБ в реакционной смеси (около 0,05%).

Образование несульфированного остатка, происходящее в результате сульфирования в боковую цепь, характеризуется более низкой скоростью. Это связано с тем, что в течение данного времени изменения структуры реакционной пленки, вызванные изменением вязкости, не успевают оказать значительного влияния на конверсию. Важно отметить, что вязкость реакционной среды играет ключевую роль в динамике реакции, так как она влияет на скорость диффузии реагентов и продуктов, а также на их взаимодействие.

В процессе сульфирования важную роль играют реакции деалкилирования легких ароматических соединений и полимеризация олефинов, которые ведут к образованию тетралинов. Эти реакции не только определяют скорость сульфирования, но и влияют на свойства конечного продукта. В модели процесса сульфирования учитываются скорости протекания реакций, а также динамика накопления BBK, представленного тетралинами и сульфонами. Это проиллюстрировано на рис. 101.



Рисунок 101 – Динамика накопления высоковязкого компонента в реакторе сульфирования в течение межпромывочного цикла (расчет по модели)

На рис. 102 представлена зависимость вязкости АБСК от количества легких ароматических соединений, прошедшей через реактор сульфирования за межпромывочной период.



Рисунок 102 – Зависимость вязкости АБСК от количества легких ароматических соединений, прошедших через реактор сульфирования за межпромывочной период (расчет по модели)

Резкое возрастание вязкости в конце межпромывочного периода говорит о накоплении высоковязкого компонента в реакторе. На начальном этапе диффузия SO₃ к реагентам не затруднена, поэтому вязкость изменяется несущественно. При увеличении концентрации высоковязких компонентов в системе диффузия затрудняется, увеличивается скорость взаимодействия между реагентами в самой углеводородной фазе. По такой реакции (взаимодействие АБ и АБСК) образуются сульфоны, которые относятся к высоковязким

203

компонентам. Это объясняет резкое увеличение вязкости реакционной смеси в конце межпромывочного цикла.

Накопление ВВК в реакторе сульфирования является индикатором дезактивации реакционной среды. Тенденции изменения расчетных параметров процесса сульфирования в ходе межпромывочного цикла (рис. 103) также служат дополнительным подтверждением дезактивации [242].



Рисунок 103 – Тенденции изменения расчетных параметров процесса сульфирования по ходу межпромывочного цикла (расчет по модели)

Снижение доли АБСК и H₂SO₄ связано со снижением скорости реакций (за счет дезактивации реакционной смеси при накоплении высоковязкого компонента). Следовательно, реакция протекает не до конца, и непрореагировавшие АБ переходят в несульфированный остаток. Конверсия SO₃ снижается за счет уменьшения количества SO₃, участвующего в целевой реакции.

Представленные зависимости в полной мере соотносятся с экспериментальными данными (рис. 104).



Рисунок 104 – Характер изменения расчетных и экспериментальных параметров и показателей процесса сульфирования по ходу межпромывочного цикла (расчет по модели)

При практически постоянной доле АБСК в продуктовом потоке, к концу межпромывочного цикла наблюдается повышение давления в реакторе сульфирования (связанное с затруднением диффузии в органическую пленку). Увеличение мольного соотношения SO₃/АБ к концу цикла позволяет поддержать долю АБСК, но конверсия SO₃ при этом снижается [243–245].

Таким образом, подтверждается зависимость концентрации высоковязкого компонента и, следовательно, массовой доли АБСК в продуктовом потоке от количества легких ароматических соединений, прошедших через реактор сульфирования в составе перерабатываемого сырья.

5.1.2. Зависимость доли алкилбензосульфокислоты в продуктовом потоке реактора от режимов работы реактора сульфирования

5.1.2.1.Влияние концентрации серного ангидрида

Состав газовоздушной смеси играет ключевую роль в процессе сульфирования, так как он напрямую влияет на скорость и эффективность химических реакций. В частности, увеличение концентрации SO₃ при постоянном объемном расходе газа вызывает как увеличение мольного соотношения SO₃ к AБ, так и ускорение диффузии SO₃ в жидкую фазу. Это ускорение реакций может быть чрезмерным и в таком случае вызывает перегрев верхней части реакционного аппарата. Такое тепловое воздействие может вызвать нежелательные побочные реакции, что негативно сказывается на выходе целевого продукта, что снижает общую эффективность процесса и может потребовать дополнительных этапов очистки.

В этой связи исследовано влияние концентрации SO₃ в исходной газовоздушной смеси на состав и выход конечного продукта. Изменение концентрации происходило за счет регулирования объема осушенного воздуха, подаваемого в реактор. Результаты приведены на рис. 105–107.



Рисунок 105 – Влияние концентрации серного ангидрида в исходной газовоздушной смеси на массовый выход продукта (расчет по модели)



Рисунок 106 – Влияние концентрации серного ангидрида в исходной газовоздушной смеси на долю АБСК в продуктовом потоке (расчет по модели)



Рисунок 107 – Влияние концентрации серного ангидрида в исходной газовоздушной смеси на состав продукта (расчет по модели)

На основе представленных графиков можно сделать вывод, что выход и доля целевого продукта в процессе сульфирования АБ демонстрируют первоначальный рост, который связан с увеличением степени превращения исходного сырья. Этот процесс достигает своего пика, после чего наблюдается снижение как выработки АБ, так и доли целевого продукта. Причины данного снижения можно объяснить уменьшением скорости массопереноса SO₃. В процессе сульфирования увеличение вязкости может замедлять диффузию SO₃ к активным участкам молекул сырья, что, в свою очередь, снижает скорость реакции. Это можно проследить по изменению коэффициента массопереноса (рис. 108) и вязкости (рис. 109).



Рисунок 108 – Влияние концентрации SO₃ в исходной газовоздушной смеси на коэффициент массопереноса (расчет по модели)



Рисунок 109 – Влияние концентрации SO₃ в исходной газовоздушной смеси на вязкость жидкой фазы (расчет по модели)

При протекании реакции сульфирования вязкость реакционной смеси возрастает в среднем в 100 раз, что соотносится с литературными данными [154]. Наиболее интенсивный рост вязкости реакционной смеси происходит при изменении координаты по длине реактора от 0 до 1,5 м. Это вызывает закономерное снижение коэффициента массопереноса.

Ключевыми факторами, влияющими на коэффициент массопереноса, являются линейная скорость газа и концентрации SO₃ в реакционной среде. При увеличении скорости газа, молекулы SO₃ быстрее перемещаются к целевым веществам, что может привести к повышению коэффициента массопереноса. Однако, как показывает практика, с увеличением концентрации SO₃ наблюдается снижение линейной скорости газа. Это связано с тем, что при высокой концентрации SO₃ объем осушенного воздуха, необходимый для поддержания процесса, уменьшается.

Таким образом, оптимальное значение концентрации SO₃ в потоке воздуха при сульфировании АБ составляет 5,2 %об.

208

5.1.2.2. Влияние температуры процесса

Температура играет ключевую роль в регулировании химических процессов, поскольку она существенно влияет на скорость реакций и состав конечных продуктов. Для компенсации тепла, выделяющегося в ходе реакции, используется охлаждающая рубашка, которая позволяет поддерживать стабильную температуру в реакторе. Важно отметить, что температура охлаждающей воды, циркулирующей в рубашке, должна оставаться постоянной, чтобы обеспечить надежное охлаждение и избежать колебаний температуры внутри реактора. В рамках проведенного исследования, основанного на разработанном программном обеспечении, были изучены характеристики влияния температуры сырья на выход и состав конечного продукта. Результаты представлены на рис. 110–112.



Рисунок 110 – Влияние температуры сырья на массовый выход продукта (расчет по модели)



Рисунок 111 – Влияние температуры сырья на содержание целевого продукта (расчет по

модели)



Рисунок 112 – Влияние температуры сырья на состав продуктового потока (расчет по модели)

Согласно представленным графикам, температура сырья на входе в реактор не оказывает значительного влияния на выход продукта. Это связано с тем, что температура охлаждающей воды, используемой для регулирования теплового режима в реакторе, остается постоянной. Таким образом, несмотря на колебания температуры сырья, в реакторе устанавливается относительно стабильный температурный режим, что позволяет поддерживать оптимальные условия для протекания реакции.

При этом с увеличением температуры сырья наблюдается снижение доли АБСК в продуктовом потоке. Это связано с экзотермичностью процесса сульфирования, при котором выделяется тепло.

5.1.2.3. Влияние соотношения SO₃/алкилбензолы

Одним из ключевых параметров, влияющих на эффективность процесса сульфирования, является соотношение SO₃ и AБ реагентов. Для понимания взаимодействия реагентов в процессе сульфирования, важно рассматривать их в мольном отношении. Это связано с тем, что мольное соотношение более точно отражает молекулярные взаимодействия и позволяет лучше контролировать процесс. В реальных условиях производства, при относительно стабильном массовом расходе AБ, который составляет около 3200 кг/ч с допустимыми отклонениями в 5 кг/ч, мольный расход реагентов может значительно варьироваться. Это связано с непостоянством состава продуктового потока реактора алкилирования.

Практика ведения промышленного процесса показывает, что лучшие показатели процесса сульфирования достигаются при мольном соотношении SO₃/AБ, равном 1,08 моль/моль. При меньшем соотношении происходит недосульфирование АБ, при более высоком

соотношении SO₃/AБ увеличивается кислотность среды, происходит интенсификация образования сульфонов. Закономерности изменения расхода продукта и содержания АБСК в продуктовом потоке отображены на рис. 113–114.



Рисунок 113 – Влияние мольного соотношения реагентов на массовый выход продукта (расчет по модели)



Рисунок 114 – Влияние мольного соотношения реагентов на содержание целевого продукта (расчет по модели)

При возрастании мольного соотношения SO₃/AБ доля AБСК в выходном потоке реактора сульфирования сначала увеличивается, так как SO₃ взаимодействует со всем имеющимся количеством AБ. Далее доля AБСК снижается за счет протекания реакции образования сульфонов, скорость которой увеличивается в кислой среде. Полученные результаты соотносятся с исследованиями мирового уровня [246, 247].

В зарубежных технологиях сульфирования АБ серным ангидридом с 1988 году изучалось влияния состава несульфированного остатка на свойства АБСК. Показано, что с

увеличением содержания сульфонов возрастает вязкость и снижается стабильность АБСК (рис. 115).



Рисунок 115 – Зависимость вязкости и стабильности АБСК от содержания сульфонов (расчет по модели)

Одним из ключевых факторов, определяющих скорость образования сульфонов, является кислотность среды, в которой проходит реакция. развитие получило направление, связанное с определением оптимального мольного соотношения SO₃/AБ. Установлено, что содержание несульфированного остатка при изменении мольного соотношения SO₃/AБ имеет экстремальный характер (рис. 116) [246]. Аналогичные зависимости наблюдаются и для других конструкций реакторов, например, для вращающегося реактора сульфирования AБ (рис. 117) [247].



Таким образом, экстремальная зависимость доли АБСК в продуктовом потоке от мольного соотношения SO₃/АБ наблюдается для любой конструкции реакторов сульфирования.

Для повышения эффективности производства АБСК потребуется решение задач, связанных с исследованием изменения цветности целевого продукта.

5.1.2.4. Влияние содержания легких ароматических углеводородов в сырье

Ниже рассмотрена зависимость доли АБСК от количества легких ароматических соединений, проходящих через реактор сульфирования, а также накопленного в реакторе (ВВК) (рис. 118).



Рисунок 118 – Зависимость доли АБСК от количества легких ароматических соединений и количества накопленного ВВК (расчет по модели)

Исследования показывают, что максимальная доля АБСК достигается при минимальном расходе легких ароматических соединений. Это связано с тем, что при низком количестве ароматических соединений в реакторе сульфирования происходит более эффективное взаимодействие с SO₃, что приводит к образованию большего количества АБСК. На начальных этапах межпромывочного цикла, когда в реакторе отсутствует высоковязкий компонент, наблюдается наиболее высокая эффективность процесса.

Накопление BBK в реакторе сульфирования значительно снижает долю AБСК. На конец межпромывочного цикла, когда уровень BBK достигает своего максимума, даже низкое содержание легких ароматических соединений в сырье может не компенсировать негативного влияния высокой ыязкости реакционной среды.

Рис. 119 иллюстрирует, что при увеличении мольного соотношения SO₃/AБ в реакторе сульфирования наблюдается рост доли АБСК, однако этот эффект снижается с ростом количества легких ароматических соединений в сырье.



Рисунок 119 – Зависимость доли АБСК от содержания легких ароматических соединений в сырье реактора сульфирования (расчет по модели)

5.1.3. Влияние содержания воды в реакционной смеси

Вода является неотъемлемым компонентом схемы превращений, участвуя в реакциях гидратации ангидрида АБСК (рис. 47).

Помимо этого, в связи с наличием некоторого количества влаги в осушенном воздухе, SO₃ и H₂O при взаимодействии образуют серную кислоту. Очевидно, что поддержание влажности реакционной среды на определенном уровне является важной задачей, так как нехватка воды приводит к недостаточной гидратации ангидрида АБСК, вследствие чего снижается выработка целевого продукта. Избыток же влаги, в свою очередь, приводит к избыточному образованию серной кислоты.

Математическая модель процесса сульфирования, учитывающая протекание приведенных выше реакций, описывает процесс сульфирования с достаточной степенью точности, поэтому может успешно применяться для определения оптимального содержания воды в сырье, в том числе при различном составе сырья, важнейшим показателем чего является содержание в нем легких ароматических соединений.

В таблице 48 представлены результаты расчета показателей процесса сульфирования при варьировании содержания воды в исходной реакционной смеси в диапазоне от 0 до 1 % мас.

Исходная влажность реакционной смеси, % мас.	0,05	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85	0,95	1
АБСК, % мас.	94,12	95,48	96,75	96,97	96,89	96,81	96,73	96,66	96,58	96,51	96,47
Несульф. остаток, % мас.	4,70	3,36	2,10	1,82	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83	1,84	1,84
Ангидрид АБСК, % мас.	2,85	1,52	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ , % мас.	1,13	1,11	1,10	1,16	1,1230	1,32	1,39	1,47	1,54	1,61	1,65
Тетралины, % мас.	1,19	1,18	1,17	1,16	1,16	1,17	1,17	1,17	1,16	1,16	1,16

Таблица 48 – Результаты расчета показателей процесса сульфирования при различных значениях влажности реакционной среды (расчет по модели)

При содержании воды выше 3 % мас. наблюдается снижение доли АБСК и рост содержания серной кислоты, что связано с полным расходованием ангидрида АБСК.

Рассмотрим зависимость оптимального содержания воды в реакционной среде реактора сульфирования от содержания легких ароматических углеводородов в сырье. На рис. 120 представлены результаты, полученные для однотрубного пленочного реактора.



Рисунок 120 – Оптимальная влажность сырья при различном содержании в нем легких ароматических соединений (однотрубный реактор) (расчет по модели)

Оптимальное содержание воды в реакционной смеси зависит от состава сырья. Так, при содержании в нем 4 % мас. легких ароматических соединений оптимальная концентрация воды – 0,23 % мас, при 5 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас., при 6 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас., при 6 % мас. легких ароматических соединений – 0,27 % мас.

Наличие оптимальной концентрации воды обусловлено тем, что в условиях недостаточной влажности увеличение содержания воды в реакционной среде интенсифицирует

гидратацию ангидрида АБСК и подавляет реакцию образования высоковязких сульфонов. При дальнейшем увеличении концентрации воды происходит ускорение образования серной кислоты, которая имеет значения вязкости выше, чем у АБ и АБСК, что приводит к снижению концентрации целевого продукта.

При этом чем больше ароматики содержится в АБ, тем сильнее выражен дефицит целевых компонентов АБ. В условиях нехватки АБ протекает реакция образования ангидрида АБСК по реакции.

2АБСК+ SO₃→ангидрид АБСК+ H₂SO₄

 $(\Delta G = -47, 7, \kappa Дж/моль, \Delta H = -227, 6, \kappa Дж/моль)$

В таблице 49 представлено расчетное содержание ангидрида АБСК в условиях недостатка воды (0,2 % мас.) при различном содержании ароматики в АБ.

Таблица 49 – Расчетное содержание ангидрида АБСК в условиях недостатки воды (0,2 % мас.) при различном содержании легких ароматических соединений в АБ (для однотрубного реактора, расчет по модели)

Ароматика в АБ, % мас.	Ангидрид АБСК в продуктовом потоке, %				
	мас.				
4	0,15				
5	0,34				
6	0,60				

Для гидратации большего количества ангидрида требуется большее количество воды, что и подтверждается результатами, представленными на рис. 120.

На рис. 121 представлены результаты, полученные для многотрубного пленочного реактора.



Рисунок 121 – Оптимальная влажность сырья при различном содержании в нем ароматики (многотрубный реактор) (расчет по модели)
Согласно результатам, представленным на рис. 121, при содержании в сырье 4 % мас. легких ароматических соединений оптимальная концентрация воды – 0,05 % мас, при 5 % мас. легких ароматических соединений – 0,1 % мас., при 6 % мас. легких ароматических соединений – 0,15 % мас.

Значения оптимальной влажности для процесса сульфирования, протекающего в многотрубном реакторе ниже, чем для процесса, протекающего в однотрубном реакторе. Это обусловлено меньшим количеством образующегося ангидрида АБСК. В таблице 50 приведено расчетное содержание ангидрида АБСК в условиях недостатки воды при различном содержании легких ароматических соединений в АБ (для многотрубного реактора).

Таблица 50 – Расчетное содержание ангидрида АБСК в условиях недостатки воды (0.05 % мас.) при различном содержании легких ароматических соединений в АБ (для многотрубного реактора, расчет по модели)

Ароматика в АБ, % мас.	Ангидрид АБСК в продуктовом потоке, %
	мас.
4	0,11
5	0,14
6	0,18

Таким образом, для многотрубного реактора характерно образование меньшего количества ангидрида АБСК, чем для однотрубного. Это может быть обусловлено более равномерным распределением органической фазы в тонкой пленке, в результате чего не наблюдается такого дефицита АБ в верхних ее слоях, как для однотрубного реактора. В результате оптимальная влажность для многотрубного реактора сульфирования (до 0,15 % мас. ниже, чем для однотрубного (0,23-0,27 % мас.).

При влажности сырья 0,3-0,4 % мас. процесс сульфирования в многотрубном реакторе приближается по своей эффективности к однотрубному.

5.1.4. Влияние мольного соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования

Одним из факторов, влияющих на эффективность процесса сульфирования, является мольное соотношение водород/сырье в реакторе дегидрирования. С использованием метода математического моделирования рассмотрено влияние этого соотношения на показатели процесса сульфирования (рис. 122).



Рисунок 122 – Зависимость длительности межпромывочного цикла и давления на входе в реактор сульфирования от мольного соотношения водород/сырье на стадии дегидрирования (расчет по модели)

Критерием окончания межпромывочного цикла является достижение концентрации высоковязкого компонента значения 0,024 % мас., т.к. при этом значении достигается значение вязкости АБСК 175 сСт.

В ходе расчетов было установлено, что с увеличением мольного соотношения водород/сырье происходит улучшение показателей процесса сульфирования: наблюдается более полное гидрирование диолефины, что снижает количество ароматики, приводящей к образованию ВВК на стадии сльфирования (рис. 123).



Рисунок 123 – Зависимость доли АБСК в продуктовом потоке реактора сульфирования от мольного соотношения водород/сырье на стадии дегидрирования (расчет по модели)

Данные, представленные в таблице 51, показывают, что наименьшие показатели качества наблюдаются при низком мольном соотношении водород/сырье, равном 5,6 моль/моль. В этом случае содержание АБСК в продуктовом потоке оказывается на грани минимально допустимого значения — 96 %мас.

Таблица 51 – Взаимосвязь содержания легких ароматических соединений в АБ и мольного соотношения водород/сырье на стадии дегидрирования парафинов и (экспериментальные данные с промышленной установки)

Дата	Мольное соотношение	Содержание
, ,	водород/сырье в реакторе	легких
	дегидрирования, моль/моль	ароматических
		соединений в
		АБ, % мас.
3.10.2016	5,59	7,93
12.09.2016	6,04	7,79
11.08.2016	6,50	7,75

Влияние снижения мольного соотношения водород/сырье на стадию сульфирования с точки зрения выработки АБСК и показателей процесса сульфирования представлена в таблице 52.

Таблица 52 – Влияние снижения мольного соотношения водород/сырье на показатели процесса сульфирования (расчет по модели)

Водород/сырье на дегидрировании, моль/моль	Выработка АБСК, кг/час	Доля АБСК в продуктовом потоке, % мас.	Доля несульф. остатака, %	Доля H2SO4, % мас.
7,0	67212	97,6	<u>мас.</u> 1,6	1,1
6,5	7265	97,2	1	1,0
6,0	7249	96,5	1,6	0,9

При работе на пониженном мольном соотношении водород/сырье наблюдается увеличение выработки АБСК. Это связано с тем, что при низком соотношении происходит рост выработки олефинов, что, в свою очередь, приводит к увеличению производства АБ. Однако, несмотря на рост выработки, запас качества по доле АБСК остается минимальным.

При повышении мольного соотношения до 6,5 моль/моль в последнем цикле работы катализатора дегидрирования наблюдается незначительное снижение выработки АБСК, но при этом доля АБСК в продуктовом потоке увеличивается.

Таким образом, мольное соотношение водород/сырье на стадии дегидрирования является важнейшим параметром, влияющим на качество продуктов сульфирования. Понижение этого соотношения ведет к уменьшению доли АБСК в продуктовом потоке, что негативно сказывается на эффективности работы реактора и качестве конечного продукта.

5.1.5. Закономерности изменения цветности алкилбензосульфокислоты

Цветность АБСК зависит от множества факторов, включая химический состав, степень сульфирования, а также технологии производства и очистки. АБСК представляют собой сложные смеси различных изомеров и гомологов, которые могут иметь разнообразные цвета в зависимости от их химической структуры. Например, анионные АБСК с более длинными боковыми цепями, как правило, имеют более темный цвет по сравнению с веществами, у которых боковые цепи короче. Это связано с тем, что более длинные цепи могут создавать более сложные молекулярные взаимодействия, влияющие на оптические свойства. Степень сульфирования также играет важную роль в цветности АБСК. Процесс сульфирования добавляет сульфатные группы к молекулам, что может изменять их цветовые характеристики. Кроме того, что в процессе сульфирования могут образовываться побочные продукты и примеси, которые также способны влиять на цвет конечного продукта.

Чистая АБСК без несульфированного остатка и других примесей имеет характерный амарантовый цвет (красно-розовый), который является показателем высокого качества. Продукт с такими характеристиками используют в продуктах, где цвет играет важную роль. Чистота и цветность АБСК не только влияют на их функциональные свойства, но и на восприятие потребителями, что делает контроль над этими параметрами неотъемлемой частью в производственной практике. В таблице 53 приведены характеристики веществ, входящих в состав продуктового потока реактора сульфирования АБ [248].

Таблица 53 –	Агрегатное	состояние и	и свойства	компонентов	р продуктового	потока	реактора
сульфировани	ия АБ						

Вещество	Агрегатное состояние при Т –	Цвет
	308 К, Р – 0.04 МПа	
АБСК	вязкая жидкость	от светло-коричневого до черноватого цвета
дисульфокислоты	вязкая жидкость	коричневый
H_2SO_4	жидкость	бесцветная
сульфоны	кристаллы	бесцветные
пиросульфоновая	жидкость	бесцветная
	жидкость	бесцветная
эфиры	жидкость	бесцветная
сульфатные спирты	жидкость	бесцветная
сультоны	жидкость	желтая

Красно-розовая окраска чистой АБСК является результатом присутствия ряда химических соединений, которые играют ключевую роль в формировании этого цвета [249]:

Таксими соединениями могут являться нафтолы — оксипроизводные нафталина:



При сульфировании нафтолов образуются нафтол-сульфокислота (красная), которая

o—so.

Кислота при этом приобретает светло-желтый цвет (свежая кислота) [249].

Далее происходит окисление свободной АБСК кислородом воздуха, в результате чего кислота темнеет.

Реакция окисления интенсифицируется при снижении температуры. Цвет можно восстановить при воздействии протонного восстановителя, например, перекиси водорода.

Таким образом, можно выделить следующие причины потемнения АБСК:

• Реакции пересульфирования АБСК в избытке SO₃, образование дисульфокислот.



• Реакции окисления АБСК, в результате которых нарушается равновесия реакции дегидратации нафтол-сульфокислоты.

Для поддержания стабильного светлого цвета АБСК равновесие реакции дегидратации нафтол-сульфокислоты должно быть смещено вправо (реакция 5.2).





При окислении АБСК (в процессе старения) образуется дополнительное количество сультонов:



Равновесие реакции дегидратации смещается влево:



Наличие в смеси насыщенно желтых сультонов и красно-бурой нафтол-сульфокислоты приводит к приобретению АБСК коричневого цвета.

Помимо этого, в процессе старения происходит сульфирование АБСК и АБ, входящих в состав несульфированного остатка, содержащейся в продуктовой смеси серной кислотой. При этом образуются полисульфокислоты, придающие продукту темную окраску. Ввиду своей экзотермичности, реакция интенсифицируется при снижении температуры, поэтому в условиях низких температур показатели цветности АБСК ухудшаются быстрее. А. Морено отмечает, сульфоны, в отличии от непрореагировавших АБ, практически переходят в целевой продукт в процессе старения АБСК, поэтому целесообразно поддерживать менее жесткие условия по соотношению SO₃/АБ, в последующем увеличивая время старения [246,250].

На рис. 124 показана динамика изменения цвета и снижения содержания непрореагировавших АБ в АБСК при старении образца АБСК.



Рисунок 124 – Динамика изменения цвета и снижения содержания непрореагировавших АБ в АБСК при старении (экспериментальные данные)

Таким образом, при старении АБСК непрореагировавшие АБ переходят в целевой продукт, а также в дисульфокислоты, в результате чего происходит потемнение кислоты и снижение его товарных свойств [251].

Хотя в рамках данной работы моделирование динамики изменения цветности не было осуществлено по причине недостатка экспериментальных данных о содержании цветообразующих компонентов в АБСК, очевидно, что вязкость реакционной среды является важным фактором, влияющим на характеристики продукта. При увеличении вязкости среды наблюдается ряд эффектов, которые могут негативно сказываться на равномерности сульфирования. В случае пересульфирования образуются более темные и насыщенные по цвету соединения.

При высокой вязкости молекулы вещества могут быть более плотно упакованы, что изменяет их оптические свойства. Это приводит к изменению спектра поглощения света и, соответственно, к изменению цветности АБСК [252–255]. Исследования показывают, что существует прямая зависимость между цветностью ароматических веществ и количеством легких ароматических соединений, прошедших через реактор сульфирования за межпромывочный период (таблица 54).

Таблица 54 – Динамика изменения цветности АБСК и длительность межпромывочного периода в зависимости от количества легких ароматических соединений, прошедших через реактор сульфирования (экспериментальные данные)

Межпромывочный		Количество легких			
период		ароматических соединений, прошедших через реактор сульфирования за	Цветность, ед. Клетта (эксперимент)		
		межпромывочный период, т. (эксперимент)	На начало периода	На конец периода	
начало	08.01.2018		-		
конец	16.01.2018	51,8	10	22	
начало	04.03.2018				
конец	11.03.2018	56,7	11	20	
начало	06.04.2018				
конец	18.04.2018	51,2	10	16	
начало	29.12.2018				
конец	05.01.2018	47,1	9	13	
начало	03.07.2018				
конец	14.07.2018	112,7	11	52	
начало	07.08.2018				
конец	21.08.2018	107,4	11	39	
начало	08.04.2019		10	15	
конец	14.04.2019				
начало	14.04.2019	57,6	10	12	
конец	23.04.2019				
начало	21.06.2019	53,5	10	17	
конец	01.07.2019				

При большом количестве легких ароматических соединений, прошедших через реактор за межпромывочный период, наблюдается резкий рост скорости изменения цветности (в соответствии с темпом роста вязкости).

Пример:

Период 3-51,2 т. ароматики-12 дней-увеличение цветности на 6 ед. Клетта.

Период 5-112,7 т. ароматики-11 дней-увеличение цветности на 41 ед. Клетта.

На рис. 125, 126 представлен темп изменения цветности АБСК в некоторых межпромывочных периодах.



При увеличении количества легких ароматических соединений, прошедших через реактор сульфирования, возрастает и темп изменения цветности АБСК. При этом значение цветности на конец межпромывочного периода зависит от его начального значения.

В некоторых межпромывочных периодах достигается значение цветности АБСК до 52 ед. Клетта, количество ароматики, прошедшей через реактор сульфирования за межпромывочной период, составляет около 112 т.

Резкий рост цветности АБСК в конце межпромывочного периода можно объяснить накоплением в реакционной пленке высоковязких компонентов смеси в следствие увеличения времени контакта реагентов и увеличения кислотности среды (увеличивается концентрация сульфонов) (рис. 127).



Рисунок 127 – Корреляция цветности АБСК и доли легких ароматических соединений и изопарафинов в сырье реактора дегидрирования (экспериментальные данные)

Между данными параметрами наблюдается положительная корреляция, что говорит о том, что на цветность АБСК влияет содержание тех же компонентов, которые определяют

вязкость целевого продукта (высоковязких соединений, в том числе тетралинов и сульфонов) [256].

5.1.6. Закономерности изменения давления рецикла алкилбензосульфокислоты

Одним из ключевых показателей, позволяющих оценить эффективность работы системы, является давление рецикла АБСК. Этот параметр не только указывает на текущее состояние системы, но и служит косвенным индикатором накопления ВВК в системе. К концу межпромывочного цикла наблюдается резкое увеличение давления рецикла, что указывает на то, что концентрация ВВК в системе достигла критического значения и требуется осуществить промывку реактора.

Зависимость давления рецикла АБСК от содержания легких ароматических углеводородов в сырье реактора сульфирования представлена на рис. 128.



Рисунок 128 – Анализ содержания легких ароматических углеводородов в сырье реактора сульфирования и давления рецикла АБСК (экспериментальные данные)

Тенденции изменения рассматриваемых параметров хорошо соотносятся с друг другом. При максимальном содержании легких ароматических соединений в АБ на уровне 6,35 % мас. наблюдается максимальное давление рецикла АБСК, которое составляет 225 кПа (для 11.06.2016).. Этот факт указывает на наличие прямой зависимости между содержанием легкой ароматики ароматики и давлением рецикла. При высоком содержании легких ароматических соединений в сырье реактора сульфирования происходит образование большего количества BBK, что способствуют образованию отложений на входе в распределительное устройство. В результате нарушается проходимость потока и наблюдается рост давления в системе.

Уменьшение диаметра отверстия происходит по аналогии с отложением парафинов в нефтяном трубопроводе и связано с невысокими температурами в реакторе сульфирования. При

этом, согласно литературным данным, с увеличением скорости потока интенсивность накопления отложений сначала растет, вследствие увеличения скорости массопереноса, достигает максимума и при определенной скорости начинает убывать. Эт связано с тем, что с ростом скорости частицы ВВК удерживаются во взвешенном состоянии, и возрастает возможность смыва отложившегося ВВК, в связи с превосходством сил касательных напряжений над силами сцепления между частицами ВВК и поверхностью трубы. При этом, количество АБСК, проходящей через распределительное устройство, зависит от доли свободного сечения и определяется по формуле [257]:

$$Q = \alpha KS \sqrt{\frac{\Delta P}{\rho}}, \tag{5.6}$$

где *а* – доля свободного сечения.

Очевидно, что при отложении высоковязкого компонента доля свободного сечения α снижается, то есть снижается пропускная способность отверстия. Для компенсации этого явления и пропускания того же объема жидкости с расходом Q растет давление на входе, то есть увеличивается перепад давлений. Имеющиеся экспериментальные данные по давлению в начале и конце межпромывочного цикла на входе в реактор позволяют оценить долю свободного сечения. На начало и конец межпромывочного цикла объемный расход жидкости, проходящей через распределительное устройство, определяется по выражениям (5.7) и (5.8) соответственно.

$$Q_1 = \alpha_1 KS \sqrt{\frac{\Delta P^{\text{Hay}}}{\rho}} \tag{5.7}$$

$$Q_2 = \alpha_2 KS \sqrt{\frac{\Delta P^{\text{KOH}}}{\rho}}$$
(5.8)

Здесь α_1 и α_2 – доля свободного сечения на начало и конец межпромывочного цикла; $\Delta P^{\text{нач}}$ и $\Delta P^{\text{кон}}$ – перепад давлений на начало и конец межпромывочного цикла.

Давление на выходе из реактора практически постоянно и составляет около 4 кПа. Перепад давлений рецикла в начале межпромывочного цикла в среднем равен 215 кПа, а в конце – 235 Па. Разделив первое уравнение на второе, получаем

$$1 = \frac{1}{\alpha_2} \sqrt{\frac{215}{235}}$$
(5.9)

Выражая из полученного уравнения α₂, получаем, что доля свободного сечения распределительного отверстия на момент окончания межпромывочного цикла составляет 0,956 %.

Обработка данных за межпромывочный период с 17.06.2016-30.06.2016 показала наличие следующей связи между давлением рецикла и долей свободного сечения подводящего патрубка (рис. 129).



Рисунок 129 – Зависимость доли свободного сечения подводящего патрубка от давления рецикла АБСК (расчет по модели)

Математически эта связь описывается уравнением

$$\alpha = -0.0075 \cdot P_{pey}^2 + 3.2 \cdot P_{pey} - 241.31 \tag{5.10}$$

Здесь *Р*_{рец} - давление рецикла АБСК.

Чтобы связать давление рецикла с вязкостью АБСК и концентрацией высоковязкого компонента, необходимо выразить плотность смеси через вязкость. С этой целью целесообразно использовать формулу (3.43) [181,196].

Сделаем следующие допущения:

- смесь является бинарной и состоит из АБСК и ВВК;

– вязкость компонентов смеси остается постоянной, что допустимо в данном температурном диапазоне (40±1 °C) и составляет 163.8 и 726.1 сСт, соответственно.

Согласно формуле Кендалла-Монроэ рассчитывается вязкость смеси [257]:

$$\mu_{CMECU} = (\sum x_i \cdot \mu_i^{1/3})^3 = (x_{ABCK} \cdot \mu_{ABCK}^{1/3} + x_{BBK} \cdot \mu_{BBK}^{1/3})^3, \qquad (5.11)$$

где x_{AECK} , x_{BBK} – массовые доли АБСК и ВВК; μ_{AECK} , μ_{BBK} и μ_{cmecu} – динамическая вязкость АБСК, ВВК и реакционной смеси соответственно.

Динамическая вязкость заменяется на кинематическую [258]:

$$v_{cM} = \frac{\mu_{cM}}{\rho_{cM}} \tag{5.12}$$

Здесь v_{cM} – кинематическая вязкость жидкости, сСт; μ_{cM} – динамическая вязкость жидкости ρ_{cM} – плотность жидкости, кг/м³.

Учитывая это, выразив плотность реакционной смеси из формулы Оррика-Эрбара, получим:

$$\rho_{cM} = \frac{v_{cM}}{e^{(A + \frac{B}{T})} \cdot M_{cM}}$$
(5.13)

Подставляя формулы (5.10) и (5.13) в уравнение (5.6), получаем выражение, описывающее связь давление рецикла с текущей вязкостью смеси.

$$Q = (-0,0075 \cdot P_{pey}^2 + 3.2 \cdot P_{pey} - 241.31) KS \sqrt{\frac{\Delta P \cdot e^{(A + \frac{B}{T})} \cdot M_{CM}}{\rho v_{CM}}}.$$
(5.14)

Полученные результаты соотносятся с экспериментальными значениями давления рецикла АБСК и давления на входе в реактор сульфирования в зависимости от количества легких ароматических соединений, прошедших через реактор сульфирования за межпромывочной период 14.10.2020-27.10.2020 (рис. 130).



Рисунок 130 – Давление рецикла АБСК и давление на входе в реактор сульфирования в зависимости от количества легких ароматических соединений, прошедших через реактор сульфирования (расчет по модели)

С использованием компьютерной моделирующей системы исследовано влияния мольного соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования на давление на входе в реактор сульфирования. Для трех различных дат с мольным соотношением водород/сырье, составляющим 5,593; 6,037 и 6,504 моль/моль, был рассчитан состав продуктового потока (олефинов). Полученные данные по составу использовались для последовательного расчета реакторов алкилирования и сульфирования (рис. 131).



Рисунок 131 – Зависимость длительности межпромывочного цикла и давления на входе в реактор сульфирования от мольного соотношения водород/сырье на стадии дегидрирования (расчет по модели)

При более высоком мольном соотношении водород/сырье на стадии дегидрирования происходит более полное гидрирование диолефинов. В результате на стадии сульфирования образуется меньшее количество BBK.

5.2. Оптимизация параметров процесса сульфирования алкилбензолов

Разработанная математическая модель процесса сульфирования основывается на уравнениях, описывающих динамику реакций, протекающих в реакторе, а также изменения концентрации реагентов и продуктов. Важной частью модели является учёт динамики накопления BBK и возможность прогнозирования изменения основных показателей качества AECK на протяжении межпромывочного цикла. Кроме того, модель предоставляет рекомендации по оптимальному дозированию серы в реактор сульфирования в зависимости от текущей концентрации BBK, что позволяет повысить выработку целевого продукта.

5.2.1. Анализ показателей процесса сульфирования в течение межпромывочных циклов

Ниже представлен анализ показателей процесса сульфирования в течение двух межпромывочных циклов (рис. 132, 133).



Рисунок 132 – Динамика изменения доли АБСК и цветности АБСК в 1-м межпромывочном цикле (экспериментальные данные)

В первом периоде на конец межпромывочного цикла наблюдается отсутствие запаса по качеству продукта. Это означает, что качество АБСК находится на границе допустимого уровня, однако цветность продукта остается в пределах нормы. В данном случае повышение мольного соотношения SO₃/АБ может стать решением для продления межпромывочного цикла, несмотря на возможный рост цветности. Однако важно учитывать, что при этом может произойти ухудшение цветовых характеристик продукта, что также влияет на его рыночную привлекательность.



Рисунок 133 – Динамика изменения доли АБСК и цветности АБСК во 2-м межпромывочном цикле (экспериментальные данные)

231

К концу второго межпромывочного цикла имеется запас по качеству АБСК, однако наблюдается отсутствие запаса по цветности продукта. Снижение мольного соотношения SO₃/АБ может помочь продлить межпромывочный период, сохраняя при этом цветность АБСК при снижении доли АБСК в продуктовом потоке до допустимого значения (96 %мас).

В разделе 5.1.2.3. показано, что зависимость доли АБСК от мольного соотношения SO₃/AБ имеет экстремум. Оптимизация процесса сульфирования требует комплексного подхода, включающего анализ текущих параметров и использование математических моделей для прогнозирования результатов.

5.2.2. Оптимизация мольного соотношения SO₃/алкилбензолы с использованием математической модели

Разработанная процесса сульфирования ΑБ математическая модель позволяет прогнозировать оптимизировать мольное соотношение SO₃/AБ В течение И всего межпромывочного цикла. Модель учитывает накопление ВВК и определяет оптимальное значение данного параметра. Результатом моделирования является график мольного соотношение SO₃/AБ в реакторе сульфирования на каждый день межпромывочного цикла.

Модель была протестирована на сырье с различным содержанием легких ароматических соединений (рис. 134). Функция прогнозного оптимизационного расчета позволяет повысить эффективность процесса сульфирования и сохранить стабильно высокое качество сульфированного продукта в течение всего межпромывочного цикла.



Рисунок 134 – Составы сырья для проведения прогнозного расчета с оптимизацией (экспериментальные данные)

Ниже представлены результаты оптимизационного прогнозного расчета с целью поддержания доли АБСК в продуктовом потоке на постоянном уровне на протяжении всего межпромывочного цикла работы реактора сульфирования АБ. Расчет проведен для сырья с различным содержанием легких ароматических соединений в сырье. В таблице 55 и на рис. 135 представлены результаты расчета с целью поддержания доли АБСК в продуктовом потоке на уровне 96,6 %мас.

Таблица 55 – Результаты прогнозного оптимизационного расчета для различных составов сырья реактора сульфирования (расчет по модели)

Лень	Вязкий компонент в реакторе			Оптимальное соотношение		
межпромывоч ного цикла	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
1	0,003	0,004	0,005	1,012	1,013	1,013
2	0,005	0,006	0,007	1,014	1,014	1,015
3	0,007	0,008	0,01	1,015	1,016	1,017
4	0,008	0,01	0,012	1,017	1,018	1,020
5	0,010	0,012	0,014	1,018	1,020	1,022
6	0,011	0,014	0,016	1,020	1,022	1,024
7	0,013	0,015	0,018	1,022	1,024	1,026
8	0,014	0,017	0,02	1,023	1,027	1,029
9	0,016	0,019	0,021	1,025	1,029	1,032
10	0,017	0,021	0,023	1,027	1,032	1,035
11	0,018	0,022		1,029	1,034	
12	0,020	0,024		1,031	1,037	
13	0,021			1,033		
14	0,022			1,035		
15	0,024			1,037		

При этом оптимальное соотношение SO₃/AБ для поддержания доли АБСК на постоянном уровне 96,6 % мас. ежедневно увеличивается, для сырья 1 с 1,012 до 1,037 моль/моль, для сырья 2 – с 1,013 до 1,037 моль/моль, для сырья 3 – с 1,013 до 1,035 моль/моль.



Рисунок 135 – Результаты прогнозного оптимизационного расчета для различных составов сырья реактора сульфирования (расчет по модели)

Как видно из представленных результатов расчета, для сырья 3 с большим содержанием легкой ароматики критическая концентрация высоковязкого компонента (0,024 % мас.) накапливается за 10 суток, а для сырья 1 - 3а 15 суток. Оптимальное соотношение SO₃/AE, необходимое для поддержания стабильного уровня AECK (96,6 % мас.), также зависит от типа сырья: для сырья 3 это соотношение должно быть выше, чем для сырья 1.

Результаты оптимизационного расчета с целью поддержания АБСК на уровне 96,2% мас. представлены на рис. 136.



Рисунок 136 – Результаты прогнозного оптимизационного расчета для различных составов сырья реактора сульфирования (расчет по модели)

Проведение прогнозного расчета для поддержания АБСК на уровне 96,2 % мас. дает аналогичные результаты: для сырья 1 длительность межпромывочного цикла на 4 дня больше, чем для сырья 3.

Экономический эффект от оптимизации мольного соотношения SO₃/AБ в зависимости от содержания ароматики в сырье реактора сульфирования заключается в предотвращении потерь в выработке AБСК за счет снижения конверсии SO₃ (рис. 137).



Рисунок 137 – Экономический эффект от оптимизации мольного соотношения SO₃/AБ

Исследования показали, что при оптимизации межпромывочного цикла можно достичь значительного экономического эффекта, который в пересчете на выработку АБСК составил 2.9 на конец периода. В связи с накоплением ВВК в системе возникает необходимость в разработке графика оптимального соотношения SO₃/АБ при различных условиях, таких как содержание легких ароматических соединений в АБ и показания датчика по давлению рецикла АБСК. После обработки экспериментальных данных были получены результаты, которые имеют дальнейшей оптимизации процесса. решающее значение ДЛЯ Эти данные были систематизированы в таблице 56 и на рис. 138, что позволяет наглядно оценить влияние различных факторов на эффективность выработки АБСК. Данные результаты получены для среднего расхода АБ в реактор, равного 2800 кг/час.

Таблица 56 – Таблица оптимального соотношения SO₃/алкилбензолы в зависимости от текущего состава сырья и давления рецикла АБСК (при расходе АБ 2800 кг/час) (расчет по модели)

Легкие ароматические соединения в алкилбензолах, % мас.	Давление рецикла алкилбензосульфокислот, кПа	Оптимальное соотношение SO3/алкилбензолы, моль/моль
6,6	219	1,03
6,7	214	1,031
6,8	201	1,031
7,1	219	1,034
7,2	222	1,035
7,3	233	1,036
7,4	215	1,037
7,5	228	1,038
7,6	215	1,039
7,7	211	1,04
7,8	217	1,041
7,9	216	1,041
8,0	217	1,042

На рис. 138 представлен график, который демонстрирует зависимость между давлением рецикла АБСК и оптимальным соотношением SO₃/АБ в ходе межпромывочного цикла, а также его связь с накоплением BBK в системе.



Рисунок 138 – Соответствие между давлением рецикла АБСК и оптимальным мольным соотношением SO₃/АБ в ходе межпромывочного цикла (расчет по модели)

В межпромывочном цикле наблюдается увеличение концентрации BBK, косвенным показателем чего выступает возрастающее давление рецикла АБСК. Рост концентрации BBK приводит к явлениям недостаточного и избыточного сульфирования реагентов в различных слоях реакционной пленки. Для предотвращения этих нежелательных эффектов необходимо регулировать мольное соотношение SO₃/AБ, ориентируясь на давление рецикла АБСК.

В таблице 57 показан эффект от поддержания оптимального соотношения SO₃/AБ при различном содержании легких ароматических соединений в сырье дегидрирования.

ісгких ароматических зний в сырье 1рования, % мас.	ієгких ароматических единений в сырье алирования, % мас.	Фактические параметры		Оптимальные параметры		нительная выработка АБСК, т/сут
с вр	с яго со алк	Соотношение SO ₃ /AБ.	Доля АБСК, % мас.	Соотношение SO ₃ /AБ.	Доля АБСК, % мас.	ГОПО
До со: деі	Ħ	моль/моль		моль/моль		Ц
0,45	4	1,018	97,7	0,998	98,2	0,42
0,57	5	1,035	96,9	1,017	97,4	0,44
0,84	6	1,012	96,0	1,023	97,2	0,95

Таблица 57 – Эффект от поддержания оптимального соотношения SO₃/АБ (расчет по модели)

Регулирование соотношения SO₃/AБ в зависимости от содержания легких ароматических соединений в сырье дегидрирования позволяет оптимизировать концентрацию AБСК, добиваясь ее максимально возможного значения. Так, при концентрации легких ароматических соединений в сырье реактора дегидрирования, равной 0,45 % мас., необходимо обеспечить соотношение SO₃/ЛАБ, равное 0,998 вместо 1,018 для увеличения концентрации AБСК с 97,7 до 98,2 %. При увеличении концентрации легких ароматических соединений в сырье до 0,84 % мас. требуется увеличить соотношение SO₃/AБ до 1,023 вместо 1,012 для достижения концентрации AБСК 97,17 вместо 95,99 %.

5.2.3. Оптимизация расхода сырья с использованием математической модели

Для обеспечения равномерной степени сульфирования АБ следует поддерживать оптимальную толщину пленки органической жидкости. Методика расчета толщины пленки подробно описана в п. 3.5.2. Оптимальной является толщина пленки, равная диффузионной зоне, при этом не образуются участки с недостаточной и избыточной степенью сульфирования АБ.

Уравнение, определяющее диффузию внутрь пленки:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla)C_i = D\Gamma \Delta C_i + W_j \tag{5.15}$$

Химические реакции произойдут на границе пленки и в тонкой диффузионной зоне, с характерной толщиной

$$\delta^2 \sim D\Gamma \tau = D\Gamma \frac{L}{u} = D\Gamma \frac{3L\nu_{\rm CM}}{gh^2} \tag{5.16}$$

Если нет дополнительного перемешивания в слое, то оптимальная толщина пленки равна диффузионной зоне, т.е.

$$\delta = \left(D\Gamma \frac{3L\nu_{\rm CM}}{g}\right)^{1/4} \tag{5.17}$$

где *D*г~10⁻⁹м²/с; *L* – длина трубок (6,0 м).

При этом текущая вязкость реакционной среды ν_{cM} рассчитывается с помощью математической модели.

С другой стороны, толщину пленки можно определить по выражению (3.59)

$$\delta = \left(\frac{2.4\nu_{\rm CM}\Gamma}{g\rho}\right)^{1/3}$$

Подставляя значение оптимальной толщины пленки δ , рассчитанное по уравнению (5.16), в уравнение (5.17), выражаем оптимальную плотность орошения Γ , которая соответствует текущей вязкости реакционной смеси:

$$\Gamma = \frac{h^3 g \rho}{2.4 \nu_{\rm CM}},\tag{5.18}$$

Оптимальный расход АБ в реактор сульфирования определяется по уравнению:

$$q = \Gamma \cdot \Pi \cdot n \tag{5.19}$$

Ниже приведены расчеты оптимального расхода АБ в течение межпромывочного цикла для сырья, содержащего 2 %мас. (таблица 58), 4 % мас. (таблица 59) и 6% мас. (таблица 60) легких ароматических соединений.

Таблица 58 – Оптимальный расход АБ в реактор сульфирования для сырья с концентрацией легких ароматических соединений 2 %мас. (расчет по модели)

	Текущи	ий режим	Оптимальный режим	
День межпромывочного цикла	Вязкость смеси, сСт	Текущий расход АБ в реактор сульфирования, кг/час	Вязкость смеси, сСт	Оптимальный расход АБ в реактор сульфирования, кг/час
1	160,5		160,5	3348
2	161,5		161,5	3344
3	162,8		162,5	3339
4	163,7		163,1	3334
5	164,7		164,1	3333
6	166,0		165,0	3325
7	167,0	2500	166,0	3321
8	167,9	5500	167,0	3316
9	168,9		167,6	3312
10	170,2		168,6	3307
11	171,1		169,5	3303
12	172,1		170,5	3299
13	173,4		171,5	3294
14	175,0		172,1	3290
15			173,1	3286
16			174,0	3281
17			175,0	3277

При содержании в сырье 2 % мас. легких ароматических соединений на 1-й день межпромывочного цикла вязкость реакционной смеси составила 160,5 сСт, оптимальный расход АБ в реактор сульфирования – 3348,3 кг/час. В данном случае вязкость реакционной смеси составила 175 сСт на 17 день межпромывочного цикла при оптимальном расход АБ в реактор сульфирования, равном 3277,2 кг/час. Для сравнения, первоначальный расход АБ в реакторе был 3500 кг/час, что позволило достичь той же вязкости (175 сСт) на 14 день. Это означает, что при уменьшении расхода АБ на 222,8 кг/час, длительность межпромывочного цикла увеличилась на 3 суток.

	Исходнь	ый режим	Оптимальный режим		
День межпромывочного цикла	Вязкость смеси, сСт	Оптимальный расход АБ в реактор сульфирования, кг/час	Вязкость смеси, сСт	Оптимальный расход АБ в реактор сульфирования, кг/час	
1	160,5		160,5	3348	
2	161,8		161,5	3343	
3	162,8		162,5	3338	
4	164,1		163,7	3332	
5	165,0		164,7	3327	
6	166,3		165,7	3322	
7	167,3	3500	166,6	3317	
8	168,6		167,6	3312	
9	169,5		168,9	3307	
10	170,8		169,8	3302	
11	171,8		170,8	3297	
12	173,1		171,8	3292	
13	175,0		172,7	3287	
14			174,0	3282	
15			175,0	3277	

Таблица 59 – Оптимальный расход АБ в реактор сульфирования для сырья с концентрацией легких ароматических соединений 4 %мас. (расчет по модели)

При содержании в сырье 4 % мас. легких ароматических соединений на 1-й день межпромывочного цикла вязкость реакционной смеси составила 160,5 сСт, оптимальный расход АБ в реактор сульфирования – 3348,3 кг/час.

В данном случае вязкость реакционной смеси, равная 175 сСт, была достигнута на 15 день межпромывочного цикла, оптимальный расход АБ при этом составил 3277,2 кг/час. В данном случае вязкость реакционной смеси составила 175 сСт на 15 день межпромывочного цикла при оптимальном расход АБ в реактор сульфирования, равном 3277,2 кг/час. Для сравнения, первоначальный расход АБ в реакторе был 3500 кг/час, что позволило достичь той же вязкости (175 сСт) на 13 день. Это означает, что при уменьшении расхода АБ на 222,8 кг/час, длительность межпромывочного цикла увеличилась на 2 суток.

	Исходни	ый режим	Оптимальный режим		
День межпромывочного цикла	Вязкость смеси, сСт	Оптимальный расход АБ в реактор сульфирования, кг/час	Вязкость смеси, сСт	Оптимальный расход АБ в реактор сульфирования, кг/час	
1	160,7		160,6	3348	
2	161,9		161,6	3342	
3	163,1		162,7	3337	
4	164,4		163,8	3332	
5	165,6		164,9	3326	
6	166,9		166,0	3321	
7	168,1	2500	167,1	3315	
8	169,4	5500	168,2	3310	
9	170,7		169,3	3305	
10	171,9		170,4	3299	
11	173,2		171,5	3293	
12	174,5		172,7	3288	
13			173,8	3282	
14			175,0	3272	

Таблица 60 – Оптимальный расход АБ в реактор сульфирования для сырья с концентрацией легких ароматических соединений 6 %мас. (расчет по модели)

При повышении вязкости реакционной среды наблюдается снижение оптимального расхода сырья в реактор, что объясняется необходимостью увеличения времени контакта при дезактивации реакционной среды [259].

5.2.4. Оптимизация конструкционных характеристик реактора сульфирования алкилбензолов

Для повышения эффективности этого процесса необходимо учитывать множество технологических параметров и составов сырья. В этом контексте разработанная математическая модель процесса сульфирования АБ становится незаменимым инструментом для прогнозирования влияния различных факторов на объем и качество получаемой продукции.

Коэффициент массоотдачи, входящий в уравнения математической модели, характеризует эффективность переноса массы между фазами, и его увеличение напрямую влияет на выход целевого продукта. Одним из ключевых факторов, влияющих на коэффициент массоотдачи, является критерий Рейнольдса, который определяет режим течения жидкости в реакторе. Увеличение критерия Рейнольдса пленки жидкости может быть достигнуто за счет повышения скорости газа, расхода АБ в реактор и изменения конструктивных параметров реактора [260].

Для достижения оптимальных условий сульфирования целесообразно рассмотреть возможность изменения конструкции реактора. Уменьшение числа трубок с увеличением их диаметра может способствовать более эффективному распределению потоков и увеличению их скорости. Это приведет к улучшению турбулизации и, как следствие, к повышению эффективности процесса.

На рис. 139 представлена зависимость выхода АБСК от времени контакта, которое является показателем расхода сырья в реакционные трубки.



Рисунок 139 – Зависимость доли АБСК в продуктовом потоке от времени контакта

При уменьшении времени контакта с 27 до 19 секунд концентрация АБСК практически не снижается и остается на уровне около 97 %мас.

С целью определения оптимальной конструкции реактора проводился расчет на математической модели процесса сульфирования АБ, при котором варьировались конструкционные параметры, такие как диаметр реакционных труб и их количество. При постоянстве объема реакционного пространства изменение этих параметров значительно повлиять на эффективность процесса. В таблице 61 представлены результаты расчетов значений времени контакта и критерий Рейнольдса для пленки стекающей жидкости для 6 вариантов конструкции реактора сульфирования [242,261].

Для всех представленных вариантов конструкции реактора сульфирования приняты одинаковые значения массового расхода АБ в реактор (3500 кг/час), одинаковая длина реакционных трубок (6 м), скорость газа (77,96 м/с), объем реакционного пространства (0,353 м³).

	Вариант конструкции реактора						
Параметр	120 трубок диаметром 25 мм	100 трубок диаметром 27 мм	80 трубок диаметром 31 мм	60 трубок диаметром 35 мм	40 трубок диаметром 43 мм	20 трубок диаметром 61 мм	
	Численное значение параметра						
Площадь реакционной поверхности, м ²	56,5	51,6	46,1	40,0	32,6	23,1	
Объемный расход АБ на 1 трубку, м ³ /с·10 ⁵	0,95	1,14	1,43	1,91	2,86	5,72	
Скорость течения пленки АБ, м/с	0,22	0,23	0,25	0,27	0,31	0,39	
Толщина пленки АБ мм.	0,57	0,59	0,61	0,64	0,69	0,77	
Время контакта, с.	27,0	25,4	23,7	21,5	18,9	15,0	
Re пленки	95,3	105,4	117,2	135,3	166,1	235,4	
Re газа·10 ⁻⁵	1,05	1,16	1,30	1,50	1,85	2,63	
Коэффициент массоотдачи·10 ² , м/с	1,73	1,79	1,85	1,95	2,08	2,34	

Таблица 61 – Варьирование конструкционных параметров реактора сульфирования АБ

С увеличением диаметра трубок площадь поверхности контакта между жидкостью и стенками трубки уменьшается. Чем больше диаметр трубки, тем больше объем жидкости, который протекает через нее за единицу времени, возрастает скорость течения пленки. При увеличении объемного расхода жидкости увеличивается и толщина пленки, образуемой на поверхности трубки. Увеличение скорости потока приводит к увеличению коэффициента массоотдачи.

В результате расчетов, выполненных с использованием с использованием математической модели, были получены значения концентрации АБСК, несульфированного остатка и H₂SO₄ в продуктовом потоке реактора сульфирования (таблица 62).

Вариант конструкции реактора сульфирования	Доля АБСК, % мас.	Доля несульфированного остатка, % мас.	Доля H ₂ SO ₄ , % мас.
d=25 мм, n=120	97,40	1,82	0,70
d=27 мм, n=100	97,49	1,84	0,67
d=31 мм, n= 80	97,51	1,81	0,68
d=35 мм, n=60	97,70	1,75	0,55
d=43 мм, n=40	98,30	1,20	0,50
d=61 мм, n=20	98,10	1,38	0,52

Таблица 62 – Влияние конструкционных характеристик реактора сульфирования на выход АБСК и побочных продуктов (расчет на модели)

При увеличении диаметра трубок реактора с 25 мм до 43 мм наблюдается увеличение концентрации целевого продукта в течение межпромывочного цикла. Это связано с тем, что более широкий диаметр трубок позволяет улучшить распределение реагентов и снизить сопротивление потоку. Однако при дальнейшем увеличении диаметра трубок наблюдается обратный эффект – концентрация АБСК снижается. Это связано с увеличением толщины пленки АБ.

Увеличение скорости движения потоков и критерия Рейнольдса способствует росту коэффициента массоотдачи. Это означает, что более высокая скорость подачи сырья улучшает процесс переноса вещества, что в свою очередь снижает образование несульфированного остатка и увеличивает образование целевого продукта.

Таким образом, уменьшение количества трубок в реакторе со 120 до 40 и увеличении их диаметра с 25 до 43 мм. при постоянном объеме реакционного пространства приводит к снижению концентрации BBK в реакторе. Это также способствует увеличению продолжительности межпромывочного цикла без потери качества получаемых продуктов.

Анализ эффективности реконструкции реактора сульфирования, представленный в таблице 63, подтверждает, что правильный выбор параметров конструкции и условий работы реактора может значительно улучшить его производительность.

Таблица 63 – Продолжительность межпромывочного цикла при оптимизации конструкции реактора сульфирования АБ (расчет по модели)

ІЫВОЧНЫЙ КЛ	Продол межпромывоч реактора су.	жительность ного цикла работы пьфирования, сут.	Увеличение длительности межпромывочного цикла работы реактора	Увеличение выработки АБСК за межпромывочный цикл при оптимизации конструкции реактора, тонн	
ир МодпжэМ	без оптимизации	с оптимизацией по конструкции	сульфирования при оптимизации конструкции реактора, %		
1	16	23	43,7	554,4	
2	18	25	38,9	598,2	
3	22	32	45,5	792,0	

Таким образом, оптимизация конструкционных характеристик реактора сульфирования АБ позволяет увеличить длительность межпромывочного цикла до 45,5 %, а также сократить число необходимых остановок производства, связанных с промывками трубок реактора. В свою очередь эти изменения приводят к дополнительной выработке АБСК.

Выводы по главе 5

1) Показано, что значения оптимальной влажности для процесса сульфирования зависит от количества образующегося ангидрида АБСК и определяется содержанием легких ароматических соединений в сырье реактора сульфирования. Так при содержании в нем 4 % мас. легких ароматических соединений оптимальная концентрация воды – 0,23 % мас, при 5 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас., при 6 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас., при 6 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас., при 6 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас., при 6 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас., при 6 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас., при 6 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас., при 6 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас., при 6 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас., при 6 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас., при 6 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас., при 6 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас., при 6 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас.

2) Снижение мольного соотношения водород/сырье на стадии дегидрирования парафинов приводит к увеличению содержания ВВК и снижению доли АБСК в продуктовом потоке реактора сульфирования снижается. Так при снижении мольного соотношения водород/сырье с 7 до 6 моль/моль доля АБСК в продуктовом потоке реактора сульфирования снижается с 97,6 до 96,5 % мас.

3) Рост цветности АБСК по ходу межпромывочного цикла объясняется накоплением в реакционной пленке высоковязких компонентов смеси в следствие увеличения времени контакта реагентов и увеличения кислотности среды (мольного соотношения SO₃/AБ).

4) Наличие экстремальной зависимости доли АБСК в продуктовом потоке от мольного соотношения SO₃/AБ и проведенный анализ своевременности промывки реактора сульфирования определяет возможность проведения оптимизации работы установки в течение

межпромывочного цикла с учетом содержания алкилароматических соединений в сырье. Для сырья 1 с большим содержанием ароматики критическая концентрация высоковязкого компонента (0,024 % мас.) накапливается за 10 суток, а для сырья 1 – за 15 суток. При этом оптимальное соотношение SO₃/AБ для поддержания доли AБСК на постоянном уровне 96,6 % мас. ежедневно увеличивается, для сырья 1 с 1,012 до 1,037 моль/моль, для сырья 2 – с 1,013 до 1,035 моль/моль.

Оптимальная толщина пленки АБ в реакторе сульфирования обеспечивается расходом АБ и зависит от текущей вязкости реакционной среды. Для сырья с содержанием 4 % мас. легких ароматических соединений на 1-й день межпромывочного цикла вязкость реакционной смеси составила 160,5 сСт, оптимальный расход АБ в реактор сульфирования – 3348,3 кг/час. В данном случае вязкость реакционной смеси составила 175 сСт на 15 день межпромывочного цикла при оптимальный расход АБ в реактор сульфирования, равном 3277,2 кг/час. Для сравнения, первоначальный расход АБ в реакторе был 3500 кг/час, что позволило достичь той же вязкости (175 сСт) на 13 день. Это означает, что при уменьшении расхода АБ на 222,8 кг/час, длительность межпромывочного цикла увеличилась на 2 суток.

5) Изменение конструкции реактора сульфирования путем увеличения диаметра реакционных трубок с 25 до 43 мм и уменьшения их количества со 120 до 40 при постоянном объеме реакционного пространства способствует увеличению продолжительности межпромывочного цикла работы реактора сульфирования на 45,5 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения диссертационного исследования разработана научная концепция совершенствования жидкофазных процессов получения алкилбензосульфокислот в промышленных реакторах в условиях дезактивации реакционных сред с использованием метода математического моделирования, которая базируются на учете закономерностей дезактивации жидких реакционных сред, механизма и химизма превращений углеводородов в многокомпонентном сырье, закономерностей тепло- и массообмена, кинетических и гидродинамических параметров процессов, конструкционных особенностей реакционных аппаратов с применением математических моделей.

В соответствии с целью и задачами настоящей работы обработан массив экспериментальных данных за многолетний период работы промышленной установки синтеза АБСК. Были разработана нестационарная математическая модель, учитывающая физикохимические закономерности превращений углеводородов, конструкционные характеристики оборудования и гидродинамические режимы в аппаратах технологической схемы.

Математические модели реакторов жидкофазных процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ позволяют рассчитывать активность HF-катализатора алкилирования в зависимости от количества тяжелых ароматических соединений в реакторе и динамику изменения активности реакционной среды процесса сульфирования в зависимости от концентрации высоковязких компонентов. В результате проведенного исследования удалось установить закономерности дезактивации катализаторов и реакционных сред жидкофазных процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ в технологии синтеза АБСК.

С использованием разработанных нестационарных математических моделей предложены методы решения научно-прикладных задач по оптимизации режимов эксплуатации промышленных установок алкилирования бензола высшими олефинами и сульфирования алкилбензолов серным ангидридом в условиях дезактивации жидких реакционных сред с учетом состава сырья и режимов работы оборудования на предшествующих стадиях производства.

В соответствии с природой дезактивирующих компонентов и данными по работе оборудования на установках дегидрирования парафинов и гидрирования диолефинов, на основе результатов математического моделирования, сформулирован комплекс технических решений, обеспечивающий совершенствование производства АБСК, которое достигнуто за счет:

1) обеспечения оптимальной активности HF-катализаторе в реакторе алкилирования бензола олефинами;

2) обеспечения стабильной работы системы «реактор алкилирования -регенератор»;

3) выработки максимального количества АБСК требуемой степени чистоты согласно сделанным рекомендациям по технологическим режимам;

4) увеличения длительности межпромывочного цикла работы реактора сульфирования.

Эффект от внедрения ресурсоэффективной технологии синтеза АБСК состоит в увеличении дохода предприятия на 36 млн. руб. в год и заключается в дополнительной выработке 2,9 т. АБСК (на конец межпромывочного цикла), обеспечении стабильной работы колонны-регенератора HF-катализатора алкилирования и возможности прогнозирования нарушения температурного режима с точностью до 7 суток, а также в увеличении длительности межпромывочного цикла работы реактора сульфирования до 45,5 %.

Установленные в диссертационной работе физико-химические основы повышения эффективности жидкофазных процессов не ограничиваются технологией синтеза АБСК. Они могут быть распространены на иные жидкофазные процессы, протекающие в промышленных реакторах, к примеру, жидкофазные процессы алкилирования в технологиях синтеза этилбензола, стирола, высокооктановых компонентов бензинов, а также процессы сульфирования в технологиях производства высокотехнологичных сульфонатных присадок к моторным маслам, ПАВ для нефтяной промышленности и др.

Автор выражает признательность и благодарность научному консультанту, д.т.н., профессору Ивашкиной Е.Н., к.т.н. Долганову И.М. за участие в разработке математических моделей, к.т.н. Кривцовой Н.И. за содействие в проведении лабораторных анализов, также центру коллективного пользования научным оборудованием Томского политехнического университета за оказанную помощь, рекомендации, допуск к дорогостоящему аналитическому оборудованию.

Автор благодарит за финансовую поддержку отдельных элементов работы Российский фонд фундаментальных исследований (проекты №18-38-00487, №20-38-90103), Российский научный фонд (проект №19-73-00029), Совет по грантам Президента РФ (проект №МК-163.2020.3), Программу Государственного задания «Наука» (проект № FSWW-2020-0011, FSWW-2023-0008).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

По результатам выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. В ходе исследования были проанализированы образцы парафинов, парафиноолефиновой смеси и алкилбензолов. Для этого использовались методы ГХМС и ИК-спектроскопии. Анализ показал, что сырье, используемое в процессе дегидрирования парафинов, содержит как изопарафины, так и легкие ароматические соединения с радикалом C₂-C₄. На стадии дегидрирования происходит полная конверсия изопарафинов в легкие ароматические соединения. Установлено, что сырье реактора сульфирования содержит от 0 до 1% тетралина и 5-6 %мас. легких ароматических соединений. Несульфированный остаток преимущественно состоит из непрореагировавших алкилбензолов, а также сульфонов и продуктов сульфирования в боковую цепь.

2. При взаимодействии бензола и алкилбензолов с диолефинами образуются тяжелые ароматические соединения, которые могут связываться с НF-катализатором, образуя каталитически неактивные комплексы. При этом 1 моль таких соединений способен дезактивировать 2 моль HF-катализатора процесса алкилирования. Одним из основных источников тяжелых ароматических соединений в реакторе является наличие легких ароматических соединений, которые образуются в результате дегидрирования парафинов. Эти легкие соединения могут участвовать в реакциях деалкилирования с последующей полимеризацией. В результате этих реакций, а также рекций образования сульфонов, в реакторе сульфирования формируются высоковязкие компоненты со средней вязкостью 600 сСт. При увеличении их содержания в реакционной смеси до 0,024 %мас. вязкость среды может достигать максимально допустимого значения в 175 сСт.

3. Согласно проведенному термодинамическому анализу, вероятность образования тяжелых ароматических соединений с непредельной боковой цепью в реакторе алкилирования бензола высшими олефинами в промышленных условиях (температура 323 - 333 K, давление 0,4 – 0,6 МПа) подтверждается значениями изменения энергии Гиббса. Для соединений с одной и двумя непредельными углеводородными радикалами были получены значения ΔG равные (-51,7) и (-48,2) кДж/моль соответственно. В кубе колонны регенерации HF-катализатора протекают реакции гидрофторирования тяжелых ароматических соединений (для веществ с углеводородным радикалом C₁₂ при температуре 453 К и 0,35 МПа ΔG = –29,5 кДж/моль). На стадии сульфирования легкие ароматические соединения менее активно вступают в реакции сульфирования по сравнению с ароматическими углеводородами с боковой цепью C₁₀₊. Однако они более подвержены деалкилированию, что приводит к образованию короткоцепоченных олефинов. Эти олефины могут далее полимеризоваться, образуя высоковязкие тетралины. Для брутто-реакции деалкилирования изменение энергии Гиббса составляет –58,7 кДж. В реакторе

сульфирования при промышленных условиях (температура 308 K, давление 0,04 МПа) протекают обратимые реакции образования сульфонов ($\Delta G = -1,2$ кДж/моль).

4. Разработаны математические модели, описывающие работу аппаратов на стадиях алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов. Математическая модель жидкофазного процесса алкилирования учитывает изменение активности HF-катализатора при образовании высоковязких компонентов и позволяет рассчитывать оптимальные значения активности HF и его расхода на регенерацию. Математическая модель куба колонны регенерации HF позволяет определять момент достижения температурой предельного значения (194 – 200 °C) и прогнозировать дату промывки реактора сульфирования с точностью до 2 суток. Закономерности изменения рассчитанных на математической модели показателей работы реакторов жидкофазных процессов алкилирования и сульфирования соответствуют экспериментальной картине.

5. Установлены закономерности влияния режимов работы оборудования сопряженных стадий синтеза алкилбензосульфокислот на выработку целевого продукта:

• Значение оптимальной активности HF-катализатора процесса алкилирования зависит от величины массового соотношения (C₁₀+C₁₁)/(C₁₂+C₁₃) в сырье реактора алкилирования. При увеличении этого соотношения от 0,676 до 1,033, значение отптимальной активности катализатора возрастает с 0,44 до 0,6 отн.ед.

• Величина оптимального расхода HF в регенератор изменяется от 3,6 до 4,7 м³/час при увеличении расхода диолефинов в реактор алкилирования от 56,25 до 73,9 кг/час.

• Стабильность режимов работы колонны-регенератора HF-катализатора нарушается при образовании слоя фторидов тяжелых ароматических соединений в кубе колонны. При этом приводит увеличение вязкости жидкости с 39,15 до 72,60 мм²/с и прекращается испарение HF.

• При увеличении количества накопленных в реакторе алкилирования TAP от 23 до 28 кг. требуется увеличение оптимального расхода HF в регенератор с 4,1 до 4,7 м³/час с целью поддержания стабильной активности HF, и, соответственно, максимальной выработки целевого продукта.

• При увеличении содержания легких ароматических соединений в сырье реактора сульфирования образуется больше высоковязких компонентов, растет вязкость алкилбензосульфокислоты, что требует промывки реактора. При увеличении содержания легких ароматических соединений с 4 до 6 % мас. длительность межпромывочного цикла работы реактора сульфирования снижается с 15 до 10 сут.

6. Разработан комплекс технических решений, направленных на повышение производительности установки синтеза алкилбензосульфокислоты и стабильности работы оборудования.

• Оптимальная активность HF-катализатора алкилирования и оптимальный расход HF на регенерацию зависят от режимов работы аппаратов на предшествующих стадиях производства алкилбензосульфокислот, в частности, от режимов работы реактора дегидрирования парафинов (мольное соотношение водород/сырье, состав сырья, расход сырья в реактор, концентрация кокса на катализаторе, температура в реакторе) и, в конечном итоге от количества образующихся тяжелых ароматических соединений. При увеличении скорости образования тяжелых ароматических соединений. При увеличении скорости образования кг/час оптимальная активность HF-катализатора алкилирования возрастает с 0,5 до 0,6 отн. ед., а оптимальный расход HF на регенерацию – 4,1 до 4,7 м³/час.

• Оптимальное соотношение SO₃/алкилбензолы для поддержания доли алкилбензосульфокислоты в продуктовом потоке на постоянном уровне 96,6 % мас. увеличивается с ростом концентрации высоковязкого компонента, для сырья, содержащего 4 % мас. легких ароматических соединений, с 1,012 до 1,037 моль/моль; для сырья, содержащего 5 % мас. легких ароматических соединений – с 1,013 до 1,037 моль/моль, для сырья, содержащего 6% мас. легких ароматических соединений – с 1,013 до 1,035 моль/моль.

• При повышении вязкости реакционной среды наблюдается снижение оптимального расхода сырья в реактор, что объясняется необходимостью увеличения времени контакта при дезактивации реакционной среды. При содержании в сырье 4 % мас. легких ароматических соединений на 1-й день межпромывочного цикла вязкость реакционной смеси составила 160,5 сСт, оптимальный расход алкилбензолов в реактор сульфирования – 3348,3 кг/час. В данном случае вязкость реакционной смеси, равная 175 сСт, была достигнута на 15 день межпромывочного цикла, оптимальный расход линейных алкилбензолов при этом составил 3277,2 кг/час.

• Изменение конструкции реактора сульфирования путем уменьшения количества трубок со 120 до 40 и увеличении их диаметра с 25 до 43 мм при сохранении объема реакционного пространства приводит к увеличению доли алкилбензосульфокислоты в продуктовом потоке с 97,4 до 98,3 %мас. и снижению концентрации несульфированного остатка с 1,82 до 1,20 %мас.

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Список сокращений

- АБ алкилбензолы
- АБ-2,3..7 2,3..7-фенилалканы
- АБСК алкилбензосульфокислота
- ВВК высоковязкий компонент
- ГХ-МС газовая хромато-масс-спектрометрии
- ДМДС диметилдисульфид
- ИК инфракрасная спектрометрия
- ПАБ полиалкилбензолы
- ПАВ поверхностно-активные вещества
- КМС компьютерная моделирующая система
- НАБ нелинейные алкилбензолы
- СМС синтетические моющие средства
- ХТП химико-технологический процесс
- ХТС химико-технологическая система
- ТА тяжелый алкилат
- ВСГ водородсодержащий газ
- ТАР тяжелые ароматические соединения
- ТАР-F фториды тяжелых ароматических соединений
- CBM азеотроп, состоящий из 40% HF и 60% воды
- СК продукт сульфирования алкилбензола в боковую цепь

Список условных обозначений

- ∇ оператор Лапласа.
- Γ линейная массовая плотность орошения, м²/с
- П периметр трубы, м

Латинские символы

- С концентрация в произвольной точке объема аппарата, моль/м³
- $C_{\rm BX}$ концентрация вещества в потоке на входе в аппарат, моль/м³
- $C_{\text{вых}}$ концентрация вещества в потоке на выходе из аппарата, моль/м³

- C_i -концентрация *i*-го компонента, моль/м³
- C_{i}^{*} концентрация *i*-го компонента в жидкой фазе, моль/м³
- C_p теплоёмкость при постоянном давлении, Дж/(кг·К)
- Cp_1 и Cp_2 теплоемкость гркющего масла при T_1 и T_2 , Дж/(кг·К)
- C_p^{cM} массовая теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг·К)
- C_{SO3}^{r} концентрация SO₃ в газовой фазе, моль/м³
- [D] квадратная матрица коэффициентов молекулярной диффузии, размерностью (n-1)(n-1) м²/с
- *D* диаметр реакционной трубки, м
- $D_{AB(AC)}$ коэффициент молекулярной диффузии олефинов в HF (парафинах), м²/с
- *D*г коэффициент диффузии газа в жидкости, м²/с
- *d* внутренний диаметр трубки реактора, м
- F поверхность раздела фаз, м²
- F_T поверхность теплообмена, м²
- g ускорение свободного падения (м/с²)
- $G_{ra3}^{p_i}$ объемный расход газа при давлении p_i внутри реактора, м³/с
- I_{ex} поток вещества на входе в реактор, моль/с,
- *І*_{вых} поток вещества на выходе из реактора, моль/с
- ГІ」 единичная матрица
- К коэффициент пропускной способности
- К_і константа равновесия
- k^* константа скорости реакции псевдопервого порядка, отнесенная к единице поверхности, м/с
- k'_i константа скорости реакции псевдопервого порядка, с⁻¹
- k_i константа скорости *i*-ой реакции, м³/(моль c)
- K_T коэффициент теплопередачи, Bт/(м²·K)
- *l* координата по длине реактора, м
- *L* длина реактора, м
- *L*_{B(A)} теплота испарения олефинов, кал/г
- *L*_{B(C)} теплота испарения НF (парафинов), кал/г
- *М*_{В(С)} молярная масса НF (парафинов), г/моль
- M_{куба}-масса вещества в кубе, кг
- $M_{\rm \scriptscriptstyle масла}-$ количество теплоносителя, проходящего через ребойлер в единицу времени, кг/ча
- М_{ТАР-F} содержание ТАР-F в кубе колонны, кг
- N-количество протекающих химических реакций
- *n* количество трубок
р – атмосферное давление, Па

*p*_{*ci*} – критическое давление, Па

- *p*_{*i*} давление в реакторе, Па
- *Q* массовый расход потока, кг/час
- $Q_{\text{прих}}$ тепло, приходящее в куб через ребойлер, Дж
- Q_{их} тепло, отводимое из куба за счет испарения HF, Дж
- $Q_i^{x_{p.}}$ теплота *j*-ой химической реакции
- R радиус реактора, м
- *r* координата по радиусу аппарата, м
- *r* радиус Стокса пузырька (м)
- R_{e} универсальная газовая постоянная, Дж·кг/К
- *S* площадь поперечного сечения, м²

Т-температура, К

- *T*₁ и *T*₂ начальная и конечная температура масла, К
- *T_{ci}* критическая температура, К
- *t* астрономическое время, с
- *и* линейная скорость потока, м/с
- $u_{\rm BX}$ линейная скорость потока на входе в аппарат, м/с
- *и*_{вых} линейная скорость потока на выходе из аппарата, м/с
- *V* объем реакционного пространства, м³
- v объемный расход потока, м³/с
- $V_{\rm A}$ мольный объем олефинов, см³/моль
- *V*_s –скорость поднятия пузырька газа (м/с)
- $V_{\rm ж}$ объемный расход АБ, м³/с
- V_{e} и V_{m} объемы газовой и жидкой фазы в реакционном пространстве, м³
- *w*₂ − скорость потока газа, м/с
- W_{ij} скорость изменения концентрации *i*-го компонента в *j*-й химической реакции, моль/(м³·с)
- $_{\mathcal{W}^0_{\scriptscriptstyle \rm HCR}}$ скорость испарения HF при отсутствии TAP-F, кг/с
- *x_i* массовая доля і-го компонента в жидкой фазе
- *у*_{*i*} мольная доля вещества в газовой фазе

Греческие символы

- $a_{\rm T}$ коэффициент турбулентной температуропроводности, м²/с
- β коэффициент массоотдачи, м/с
- $\beta_{\mathcal{H}}$ коэффициент массоотдачи, м/с

 $\delta-$ толщина пленки жидкости, м

 ΔC_i – разность концентраций компонентов, моль/м³

 $(-\Delta H_j)$ – теплота *j*-ой химической реакции

ΔР – перепад давлений, Па

 ΔT – средняя разность температур между теплоносителями (реакционной смесью и охлаждающей водой), К

 η – динамическая вязкость жидкости (Па·с)

 η_T – изменение температуры в кубе вследствие снижения скорости испарения HF за счет накопления TAP-F

 λ – коэффициент теплопроводности жидкости, Дж/(м·с·К)

 $\lambda_l(\lambda_r)$ – коэффициент теплопроводности в продольном и радиальном направлении, Вт/(м·К)

 $\mu_{B(C)}$ – вязкость фтороводорода (парафинов), сП

 $\mu_{\mathrm{ж}}$ – коэффициент динамической вязкости АБ, Па·с

 μ_i^{T1} – вязкость *i*-го компонента при температуре T_1 , кг·с/м²

 μ_i^{T2} – вязкость *i*-го компонента при температуре T_2 , кг·с/м²

 $\nu_{\rm CM}$ — кинематическая вязкость смеси, м²/с

 ρ – плотность реакционной смеси, кг/м³

 $\rho_{\rm ж}$ – плотность АБ, кг/м³

 $\rho^{\text{см}}$ – плотность реакционной смеси, кг/м³

 ρ_f – плотность жидкости, кг/м³

 ρ_i – плотность і-го компонента, кг/м³

 ho_p – плотность частиц (кг/м³)

т – время пребывания реагентов в реакционной зоне, с

*ω*_{*i*} – ацентрический фактор

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Холланд Ф. Химические реакторы и смесители для жидкофазных процессов : пер. с англ.
 / Ф. Холланд, Ф. Чапман. Москва : Химия, 1974. 209 с.
- 2. Данквертс П. В. Газожидкостные реакции / П. В. Данквертс. Москва : Химия, 1974. 296 с.
- Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов / О. Левеншпиль. Москва : Химия, 1969. – 620 с.
- Кафаров В. В. Процессы перемешивания в жидких средах / В. В. Кафаров. Ленинград : Госхимиздат, 1949. – 88 с.
- Штербачек З. Перемешивание в химической промышленности / З. Штербачек, П. Тауск. Ленинград : Госхимиздат, 1963. – 416 с.
- Кулакова И. И. Каталитическая химия : в 2 ч. Ч. 1. Основы катализа / И. И. Кулакова, Г.
 В. Лисичкин. Москва : Изд-во МГУ, 2014. 112 с.
- Колесников И. М. Катализ в нефтяной отрасли / И. М. Колесников. Москва : ИЦ РГУ нефти и газа, 2012. – 471 с.
- Хуснутдинова Г. Р. Промышленный катализ / Г. Р. Хуснутдинова. Нижнекамск : Изд-во НХТИ КНИТУ, 2015. – 54 с.
- Попов П. В. Диффузия : учеб.-метод. пособие по курсу "Общая физика" / П. В. Попов. Москва : Изд-во МФТИ, 2016. – 94 с.
- Кафаров В. В. Основы массопередачи. Системы газ-жидкость, пар-жидкость : учеб. для студ. вузов / В. В. Кафаров. – Москва : Высшая школа, 1979. – 439 с.
- Modeling of side reactions of isobutane alkylation with butenes catalyzed by trifluoromethane sulfonic acid / A. S. Berenblyum, E. A. Katsman, R. A. Berenblyum, S. I. Hommeltoft // Applied Catalysis A: General. – 2005. – Vol. 284, iss. 1-2. – P. 207-214.
- Acid soluble oil, by-product formed in isobutane alkylation with alkene in the presence of trifluoro methane sulfonic acid: Part I Acid soluble oil composition and its poisoning effect / A.
 S. Berenblyum, L. V. Ovsyannikova, E. A. Katsman [et al.] // Applied Catalysis A: General. 2002. Vol. 232, iss. 1-2. P. 51-58.
- Баннов П. Г. Процессы переработки нефти / П. Г. Баннов. Москва : ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – 625 с.
- Гинстлинг А. М. Ультразвук в процессах химической технологии / А. М. Гинстлинг, А. А. Барам. Ленинград : Химиздат, 1960. 96 с.
- 15. Использование волновых эффектов для интенсификации химических и фазовых превращений в многофазных системах / С. А. Любартович, О. Б. Третьяков, Р. Ф. Ганиев [и др.] // Теоретические основы химической технологии. – 1988. – Т. 22, № 4... – С. 560-

564.

- Кардашев Г. А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии / Г. А. Кардашев. – Москва : Химия, 1990. – 206 с.
- 17. Карпачева С. М. Пульсационная аппаратура в химической технологии / С. М. Карпачева.
 Москва : Химия, 1983. 223 с.
- Носов В. А. Ультразвук в химической промышленности / В. А. Носов. Киев : Гостехиздат, 1963. – 224 с.
- Новицкий Б. Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах / Б. Г. Новицкий. – Москва : Химия, 1983. – 192 с.
- 20. Абиев Р. Ш. Резонансная аппаратура для процессов в жидкофазных системах : дис. ... дра тех. наук / Абиев Руфат Шовкет оглы. Санкт-Петербург, 2000. 336 с.
- 21. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика : избр. тр. / П. А. Ребиндер. Москва : Наука, 1979. 368 с.
- Благовидов И. Ф. О некоторых особенностях механизма моющего действия сукцинимидов / И. Ф. Благовидов, Ю. С. Заславский, В. И. Каржев // Химия и технология топлив и масел. 1968. Т. 7. С. 41-45.
- 23. Иоффе И. С. Сульфирование органических веществ / И. С. Иоффе. Ленинград : Воен.мор. мед. акад., 1944. – 331 с.
- Неволин Φ. В. Химия и технология синтетических моющих средств : 2-е изд. / Φ. В. Неволин. – Москва : Пищевая промышленность, 1971. – 424 с.
- Roberts D. W. Optimisation of the linear alkyl benzene sulfonation process for surfactant manufacture / D. W. Roberts // Organic Process Research and Development. – 2003. – Vol. 7, iss. 2. – P. 172-184.
- Roberts D. W. Sulfonation Technology for Anionic Surfactant Manufacture / D. W. Roberts // Organic Process Research and Development. – 1998. – Vol. 2, iss. 3. – P. 194-202.
- Слинько М. Г. Моделирование химических реакторов / М. Г. Слинько. Новосибирск : Наука, 1968. – 96 с.
- Боресков Г. К. Моделирование химических реакторов / Г. К. Боресков, М. Г. Слинько // Теоретические основы химической технологии. – 1967. – Т. 1, № 1. – С. 5-16.
- Слинько М. Г. Кинетическая модель как основа математического моделирования каталитических процессов / М. Г. Слинько // Теоретические основы химической технологии. – 1976. – Т. 10, № 1. – Р. 137-146.
- Слинько М. Г. Исследования в области моделирования химических реакторов / М. Г. Слинько // Теоретические основы химической технологии. 1978. Т. 12, № 2. С. 206-214.

- Слинько М. Г. Задачи кинетики гетерогенных каталитических реакций для моделирования химических реакторов / М. Г. Слинько // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22, № 1. С. 5-14.
- 32. Слинько М. Г. О кинетике гетерогенно-каталитических реакций / М. Г. Слинько // Химическая промышленность. – 1993. – Т. 70, № 1-2. – С. 3-8.
- Слинько М. Г. Моделирование гетерогенных каталитических процессов / М. Г. Слинько // Теоретические основы химической технологии. – 1998. – Т. 32, № 4. – С. 433-440.
- Слинько М. Г. Принципы и методы технологии каталитических процессов / М. Г. Слинько // Теоретические основы химической технологии. – 1999. – Т. 33, № 5. – С. 528-538.
- Слинько М. Г. Научные основы теории каталитических процессов и реакторов / М. Г.
 Слинько // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41, № 6. С. 933-946.
- 36. Слинько М. Г. История развития математического моделирования каталитических процессов и реакторов / М. Г. Слинько // Теоретические основы химической технологии. 2007. Т. 41, № 1. С. 16-34.
- Слинько М. Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов / М. Г. Слинько. – Новосибирск : Ин-т катализа им. Г. К. Борескова, 2004. – 488 с.
- Слинько М. Г. Динамика химических процессов и реакторов / М. Г. Слинько // Химическая промышленность. – 1979. – № 11. – С. 27-31.
- Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики / Г. К. Боресков. Новосибирск : Наука, 1987. – 536 с.
- 40. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ / Г. К. Боресков. Новосибирск : Наука, 1968. 168
 с.
- Малиновская О. А. Моделирование каталитических процессов в пористых зернах / О. А. Малиновская, В. С. Бесков, М. Г. Слинько. Новосибирск : Наука, 1975. 275 с.
- Бесков В. С. Моделирование каталитических процессов и реакторов / В. С. Бесков, В. Флокк. – Москва : Химия, 1991. – 253 с.
- 43. Матрос Ю. Ш. Нестационарные процессы в каталитических реакторах / Ю. Ш. Матрос. Новосибирск : Наука, 1982. – 256 с.
- 44. Матрос Ю. Ш. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств / Ю. Ш. Матрос, А. С. Носков, В. А. Чумаченко. Новосибирск : Наука, 1991. 221 с.
- 45. Яблонский Г. С. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа / Γ. С. Яблонский,
 В. И. Быков, В. И. Елохин. Новосибирск : Наука, 1981. 223 с.

- Яблонский Г. С. Кинетические модели каталитических реакций / Г. С. Яблонский, В. И. Быков, А. Н. Горбань. Новосибирск : Наука, 1983. 226 с.
- Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А.
 Франк-Каменецкий. Москва : Наука, 1967. 491 с.
- Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии / В. В. Кафаров. Москва : Наука, 1985. – 448 с.
- 49. Иоффе И. С. Инженерная химия гетерогенного катализа / И. С. Иоффе, Л. М. Письмен. Москва : Химия, 1965. – 453 с.
- 50. Aris R. The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalystst : Vol. 1: The theory of the steady state / R. Aris. Oxford : Clarendon Press, 1975. 444 p.
- Levenspiel O. Chemical reaction engineering : 3 rd ed. / O. Levenspiel. New York : John Wiley and Sons, 1999. 684 p.
- 52. Hill Jr C. G. Basic Concepts in Reactor Design and Ideal Reactor Models / C. G. Hill Jr // An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design. New York : John Wiley and Sons, 1977. P. 245-316.
- Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа : пер. с англ. / Ч. Сеттерфилд. Москва : Мир, 1984. – 520 с.
- 54. Froment G. F. Single event kinetic modeling of complex catalytic processes / G. F. Froment // Catalysis Reviews - Science and Engineering. – 2005. – Vol. 47, iss. 1. – P. 83-124.
- Johnson G. R. Modeling of a Thin-Film Sulfur Trioxide Sulfonation Reactor / G. R. Johnson, B.
 L. Crynes // Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development. 1974. Vol. 13, iss. 1. P. 6-14.
- Davis E. J. An analysis of the falling film gas-liquid reactor / E. J. Davis, M. Van Ouwerkerk, S. Venkatesh // Chemical Engineering Science. 1979. Vol. 34, iss. 4. P. 539-550.
- 57. Patent № 1166068 Italy, IPC B01J10/02, B01J19/2425, B01J19/247. Process perfected for film sulphonation in a multitubular reactor with a multitubular reactor suitable for carrying out that procedure : № 7912480 : application 23.02.1979 : published 29.04.1987 / Moretti G., Noe S. ; assignee Ballestra Chim. 35 p. : ill.
- Dabir B. Modelling of falling film reactors / B. Dabir, M. R. Riazi, H. R. Davoudirad // Chemical Engineering Science. – 1996. – Vol. 51, iss. 11. – P. 2553-2558.
- 59. A model of a pilot bubble column reactor for benzene alkylation by ethylene / A. Chianese, M. C. Annesini, R. De Santis, L. Marrelli // Chemical Engineering Journal. 1981. Vol. 22, iss. 2. P. 151-158.
- Mass-Transfer Effects in Liquid-Phase Alkylation of Benzene with Zeolite Catalysts / C. Ercan,
 F. M. Dautzenberg, C. Y. Yeh, H. E. Barner // Industrial and Engineering Chemistry Research.

- 1998. - Vol. 37, iss. 5. - P. 1724-1728.

- Transalkylation and isomerization of ortho-diethylbenzene with benzene using trifluoromethanesulphonic acid catalyst: kinetic analysis / S. M. Al-Zahrani, M. C. Al-Kinany, K. I. Al-humaizi, S. H. Al-Khowaiter // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2002. Vol. 41, iss. 4. P. 321-327.
- Kharlampidi K. E. Alkylation of benzene with 1-butene in the presence of AlCl3 / K. E. Kharlampidi, I. R. Izmailov, N. N. Batyrshin // Russian Journal of General Chemistry. 2000. Vol. 70, iss. 2. P. 278-280.
- Corma A. Alkylation of Benzene with Short-Chain Olefins over MCM-22 Zeolite: Catalytic Behaviour and Kinetic Mechanism / A. Corma, V. Martínez-Soria, E. Schnoeveld // Journal of Catalysis. – 2000. – Vol. 192, iss. 1. – P. 163-173.
- Yadav G. D. Synthesis of linear phenyldodecanes by the alkylation of benzene with 1-dodecene over non-zeolitic catalysts / G. D. Yadav, N. S. Doshi // Organic Process Research and Development. 2002. Vol. 6, iss. 3. P. 263-272.
- Steady state multiplicity of chemically reacting systems. The method of computation / G. M. Ostrovsky, A. G. Zyskin, Y. S. Snagovsky, M. G. Slinko // Chemical Engineering Science. 1987. Vol. 42, iss. 11. P. 2579-2586.
- Liquid-phase alkylation of toluene with long-chain alkenes over HFAU and HBEA zeolites / Z.
 Da, Z. Han, P. Magnoux, M. Guisnet // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 219, iss. 1 2. P. 45-52.
- Kinetics of benzene alkylation with 1-dodecene over a supported tungstophosphoric acid catalyst / J. Zhang, B. Chen, C. Li [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 249, iss. 1. – P. 27-34.
- 68. Liquid-phase isobutane alkylation with butenes over aluminum chloride complexes synthesized in situ from activated aluminum and tert-butyl chloride / A. B. Arbuzov, V. A. Drozdov, M. O. Kazakov [et al.] // Kinetics and Catalysis. – 2012. – Vol. 53, iss. 3. – P. 357-362.
- Qi Z. Alkylation of Benzene with Ethylene in a Packed Reactive Distillation Column / Z. Qi, R. Zhang // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2004. Vol. 43, iss. 15. P. 4105-4111.
- Sulfonation of alkylbenzene using liquid sulfonating agent in rotating packed bed: Experimental and numerical study / B. Sun, L. Zhang, Z. Weng [et al.] // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2017. – Vol. 119. – P. 93-100.
- Alkylation kinetics of isobutane by C4 olefins using sulfuric acid as catalyst / W. Sun, Y. Shi, J. Chen [et al.] // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2013. Vol. 52, iss. 44. P. 15262-15269.

- 72. The way of increasing resource efficiency of naphtha reforming under conditions of catalyst acid and metal activity balance by mathematical modeling method / A. G. Koksharov, E. D. Ivanchina, S. A. Faleev, A. I. Fedyushkin // Procedia Engineering. 2015. Vol. 113. P. 1-7.
- Kinetic model of the catalytic reforming of gasolines in moving-bed reactors / M. S. Gyngazova, A. V. Kravtsov, E. D. Ivanchina [et al.] // Catalysis in Industry. 2010. Vol. 2, iss. 4. P. 374-380.
- 74. Chekantsev N. V. Mathematical modeling of light naphtha (C5, C6) isomerization process / N.
 V. Chekantsev, M. S. Gyngazova, E. D. Ivanchina // Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 238. P. 120-128.
- 75. Патент № 2486168 Российская Федерация, МПК С07С 5/333 (2006.01), С07С 11/02 (2006.01). Способ управления активностью катализатора процесса дегидрирования высших н-парафинов : № 2012116361/04 : заявл. 23.04.2012 : опубл. 27.06.2013 / Козлов И. А., Андреев А. Б., Кравцов А. В. [и др.] ; заявитель ТПУ. 8 с. : ил.
- Developing of the mathematical model for controlling the operation of alkane dehydrogenation catalyst in production of linear alkyl benzene / E. V. Frantsina, E. N. Ivashkina, E. D. Ivanchina, R. V. Romanovskii // Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 238. P. 129-139.
- 77. Долганов И. М. Оптимизация режимов и аппаратурного оформления процесса дегидрирования высших алканов с использованием метода математического моделирования : автореф. дис. ... канд. тех. наук / Долганов Игорь Михайлович ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск, 2013. – 21 с.
- 78. Ивашкина Е. Н. Создание и применение моделирующих систем многостадийных нефтехимических процессов в промышленных реакторах : автореф. дис. ... д-ра тех. наук
 / Ивашкина Елена Николаевна ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Томск, 2012. 40 с.
- 79. Юрьев Е. М. Повышение эффективности процесса дегидрирования высших алкадиенов С9-С14 методом математического моделирования : автореф. дис. ... канд. тех. наук / Юрьев Егор Михайлович ; Томский политехнический университет. – Томск, 2008. – 20 с.
- 80. Романовский Р. В. Совершенствование процессов получения моноолефинов С9-С14 в реакторах с неподвижным слоем катализатора : автореф. дис. ... канд. тех. наук / Романовский Ростислав Владимирович ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Томск, 2012. 21 с.
- 81. Францина Е. В. Прогнозирование работы промышленного реактора дегидрирования высших алканов с использованием нестационарной кинетической модели : автореф. дис. ... канд. тех. наук / Францина Евгения Владимировна ; Национальный исследовательский

Томский политехнический университет. – Томск, 2011. – 23 с.

- 82. Фетисова В. А. Повышение эффективности процесса алкилирования бензола высшими олефинами с использованием метода математического моделирования : автореф. дис. ... канд. тех. наук / Фетисова Вероника Александровна ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск, 2012. – 21 с.
- 83. Долганова И. О. Оптимизация процесса алкилирования бензола высшими олефинами с учетом изменения активности HF-катализатора : дис. ... канд. тех. наук / Долганова Ирэна Олеговна ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск, 2014. – 135 с.
- 84. Friedli F. Detergency of Specialty Surfactants / F. Friedli. Boca Raton : CRC Press, 2001. 302 p.
- Ranji H. Detergents and surfactants: a brief review / H. Ranji, B. Babajanzadeh, S. Sherizadeh // Open Access Journal of Science. – 2019. – Vol. 3, iss. 3. – P. 94-99.
- 86. Patent № 3350319 United States, IPC C11D3/10, C11D1/22, C11D1/72, C11D3/08. Aqueous detergent-inorganic builder concentrates : № 04521437 : application 18.01.1966 : published 31.10.1967 / Augustin N. ; assignee Mo och Domsjoe. 6 p. : ill.
- 87. Patent № 4268406 United States, IPC C11D-001/14, C11D-001/22, C11D-001/29. Liquid detergent composition : № 06122143 : application 19.02.1980 : published 19.05.1981 / O'brien T. ; assignee Procter and Gamble Co. 7 p.
- 88. Patent № 4561998 United States, IPC C11D-001/04, C11D-001/14, C11D-001/22. Near-neutral pH detergents containing anionic surfactant, cosurfactant and fatty acid : № 06634188 : application 26.07.1984 : published 31.12.1985 / Wertz J.-L. H. M., Goffinet P. C. E. ; assignee Procter and Gamble Co. 7 p.
- Macías-Zamora J. V. Tracing sewage pollution using linear alkylbenzenes (LABs) in surface sediments at the south end of the Southern California Bight / J. V. Macías-Zamora, N. Ramírez-Alvarez // Environmental Pollution. – 2004. – Vol. 130, iss. 2. – P. 229-238.
- 90. The process for making low density LAS surfactant detergent agglomerates using microwave heating / M. Y. Sandhu, F. S. Saleh, S. Afridi [et al.] // Powder Technology. 2018. Vol. 326. P. 32-36.
- 91. Kocal J. A. Production of linear alkylbenzenes / J. A. Kocal, B. V. Vora, T. Imai // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 221, iss. 1. – P. 295-301.
- 92. Шевердяев О. Н. Основы технологии поверхностно-активных веществ и синтетических моющих средств / О. Н. Шевердяев, П. С. Белов, А. М. Шкитов. Москва : Изд-во МГОУ, 2001. 201 с.
- 93. Киселева М. Ю. Товароведение и экспертиза чистящих и моющих средств / М. Ю.

Киселева, Ю. Г. Насырова. – Самара : РИЦ СГСХА, 2015. – 44 с.

- 94. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд. – Ленинград : Химия, 1988. – 201 с.
- 95. Колина Е. Мировой рынок мыла и моющих средств расширяет линейку экологически чистых продуктов / Е. Колина // Индексбокс : сайт. 2021. URL: https://www.indexbox.ru/news/Mirovoj-rynok-myla-i-moyushchih-sredstv-rasshiryaet-linejku-ekologicheski-chistyh-produktov (дата обращения: 03.05.2024).
- Shokri A. A Review in Linear Alkylbenzene (LAB) Production Processes in the Petrochemical Industry / A. Shokri, S. Karimi // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2021. – Vol. 94, iss. 11. – P. 1546-1559.
- 97. Соломников Д. Бизнес-план производства моющих средств / Д. Соломников // Business Planner : Бизнес-планы и Маркетинговые исследования : сайт. URL: https://business-planner.ru/catalog/proizvodstvo/biznes-plan-proizvodstva-moyushhih-sredstv.html (дата обращения: 06.05.2024).
- 98. Журавлев Д. Мир в цифрах / Д. Журавлев. Москва : Олимп-Бизнес, 2017. 22 с.
- 99. Рынок бытовой химии в России: исследование и прогноз до 2025 г. // ROIF Expert : Исследования рынков : сайт. 2021. URL: https://roif-expert.ru/potrebitelskie-tovary/bytovaya-himiya/rynok-bytovoj-himii/rynok-bytovoj-himii-v-rossii-issledovanie-i-prognoz.html (дата обращения: 01.06.2022).
- 100. Киселева М. Ю. Товароведение и экспертиза чистящих и моющих средств / М. Ю. Киселева. Самара : РИЦ СГСХА, 2015. 44 с.
- 101. Бухштаб З. И. Технология синтетических моющих средств / З. И. Бухштаб, А. П. Мельник, В. М. Ковалев. Москва : Легпромбытиздат, 1988. 320 с.
- 102. Николаев П. В. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств / П. В. Николаев. – Иваново : Изд-во ИГХТУ, 2007. – 116 с.
- 103. Ковалев В. М. Технологическое и аппаратурное оформление процессов производства синтетических моющих средств / В. М. Ковалев, Н. А. Котенок, Л. Я. Левшина. – Москва : НИИТЭХИМ, 1982. – 85 с.
- 104. Beck J. S. Aromatic alkylation: towards cleaner processes / J. S. Beck, A. B. Dandekar, T. F. Degnan // Zeolites for cleaner technologies / ed. by M. Guisnet, J.-P. Gilson. London : Imperial College Press, 2002. Vol. 3. P. 223-237.
- 105. Fahim M. A. Fundamentals of Petroleum Refining / M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, A. Elkilani. Amsterdam : Elsevier, 2010. – 496 p.
- 106. Химическая технология органических веществ / Т. П. Дьячкова, В. С. Орехов, М. Ю. Субочева, Н. В. Воякина. Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2008. Ч. 2. 100 с.

- 107. Валериан Е. Б. Полимеризация и алкилирование углеводородов / Е. Б. Валериан. Москва : Химия, 1966. – 152 с.
- 108. Тимошин С. Е. Алкилирование бензола додеценом-1 на цеолитных катализаторах с комбинированной микро-мезопористой структурой : дис. ... канд. хим. наук / Тимошин Станислав Евгеньевич ; Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. – Москва, 2006. – 133 с.
- 109. Development of a mathematical model by means of experimental design for alkylation of mcresol with cyclopentene / M. Z. Alam, A. Alam, M. Kamruzzaman [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2008. – Vol. 137, iss. 3. – P. 598-602.
- 110. Modelling and Simulation Of Benzene Alkylation Process Reactors For Production Of Ethylbenzene / H. Ganji, J. S. Ahari, A. Farshi, M. Kakavand // Petroleum and Coal. – 2004. – Vol. 46, iss. 1. – P. 55-63.
- 111. Analysis of diffusion limitation in the alkylation of benzene over H-ZSM-5 by combining quantum chemical calculations, molecular simulations, and a continuum approach / N. Hansen, R. Krishna, J. M. Van Baten [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. 2009. Vol. 113, iss. 1. P. 235-246.
- 112. Kolesnikov I. M. Kinetics of alkylation of benzene with propylene in the presence of demethyldichlorosilane / I. M. Kolesnikov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2004. – Vol. 40, iss. 6. – P. 403-411.
- Han M. Intrinsic kinetics of the alkylation of benzene with propylele over β zeolite catalyst / M.
 Han, X. Li, S. Lin // Kinetics and Catalysis. 2001. Vol. 42, iss. 4. P. 533-538.
- 114. Iliuta I. Liquid-phase alkylation of benzene with propylene catalysed by HY zeolites / I. Iliuta,
 G. Bozga, M. Lupascu // Chemical Engineering and Technology. 2001. Vol. 24, iss. 9. P. 933-944.
- 115. Ramaswamy R. C. Modeling of solid acid catalyzed alkylation reactors / R. C. Ramaswamy, P. A. Ramachandran, M. P. Dudukovic // International Journal of Chemical Reactor Engineering. 2005. Vol. 3, iss. 1. Art. № A42.
- 116. Characterization and kinetic investigation of tungstophosphoric supported on SiO2 for alkylation of benzene with 1-dodecene to synthesize linear alkylbenzene / J. Zhang, Z. Zhu, C. Li [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2003. – Vol. 198, iss. 1-2. – P. 359-367.
- 117. Production of linear alkylbenzene over Ce containing Beta zeolites / S. Zhang, S. Gan, B. Liu, J. Dong // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2024. Vol. 67. P. 220-227.
- 118. Relationships between acidity and catalytic performance of solid acid in synthesis of linear alkyl benzene (LAB) / J. Ren, Y. S. Lou, H. K. Yuan, L. Shen // Advanced Materials Research. –

2011. – Vol. 233-235. – P. 1447-1450.

- 119. Леонова М. В. Сульфирование: практикум / М. В. Леонова. Самара : Изд-во СГТУ. 2005. 57 с.
- 120. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А. М. Кулиев. Ленинград : Химия, 1985. 312 с.
- 121. Моисеева Л. Ф. Методы органического синтеза: галагенирование, сульфирование : учеб.метод. пособие для вузов / Л. Ф. Моисеева, Л. Ф. Пономарева. – Воронеж : ИПЦ ВГУ, 2008. – 30 с.
- Климентова Г. Ю. Основы технологии органического синтеза : учеб.-метод. пособие / Г.
 Ю. Климентова. Казань : Изд-во КНИТУ, 2008. 93 с.
- 123. Химическая технология органических веществ : учеб. пособие / С. Х. Нуртдинов, Р. Б. Султанова, Р. А. Фахрутдинова, Д. Б. Багаутдинова. Казань : Изд-во КНИТУ, 2010. Ч. 2. 164 с.
- 124. Химическая технология органических веществ : учеб. пособие / Т. Н. Качалова, Ф. Р. Гариева, В. И. Гаврилов, С. А. Бочкова. Казань : Изд-во КНИТУ, 2008. 138 с.
- 125. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза
 : 3-е изд., перераб. / Н. Н. Лебедев. Москва : Химия, 1981. 608 с.
- 126. Torres Ortega J. A. Sulfonation/Sulfation Processing Technology for Anionic Surfactant Manufacture / J. A. Torres Ortega // Advances in Chemical Engineering / ed. by Z. Nawaz, S. Naveed. – Rijeka : InTech, 2012. – P. 269-294.
- Kantarci N. Bubble column reactors / N. Kantarci, F. Borak, K. O. Ulgen // Process Biochemistry. – 2005. – Vol. 40, iss. 7. – P. 2263-2283.
- 128. de Groot W. H. Sulphonation Technology in the Detergent Industry / W. H. de Groot. Netherlands : Kluwer Academic Publ., 1991. – 283 p.
- 129. Patent № 2008/0306295 United States, IPC C07C303/00, C07C309/63, B01J 19/00. Method and Device for the Sulfonation or Sulfation of Sulfonatable or Sulfatable Organic Substances and for Performing Faster, Strongly Exothermic Gas/Liquid Reactions : № 2007/076401 : application 05.07.2007 : published 11.12.2008 / Aigner R., Reuner H. ; assignee Chemithon Corp. 18 p. : ill.
- 130. Patent № 3931273 United States, IPC B01J-010/02, B01J-019/24, B01J-019/26. Method for sulphonatizing and/or sulphatizing organic compounds with sulphur trioxide and apparatus therefor : № 05451200 : application 14.03.1974 : published 06.01.1976 / Lanteri A. ; Costruzioni Meccaniche G. Mazzoni. 11 p. : ill.
- 131. Patent № 2572605 United States, IPC C07B-045/02. Process for sulfonation of organic compounds : № 03018448 : application 01.04.1948 : published 23.10.1951 / Fincke J. K. ;

assignee Monsanto Chemicals Co. – 4 p. : ill.

- 132. Magosso M. Investigation of the SPINCHEM rotating bed reactor: internally and externally mass transfer limited reactions : tesi di Laurea Magistrale / Magosso Maurilio ; Università degli studi di Padova. 2015. 83 p.
- 133. Родина Т. А. Атлас технологических схем : пособие для самостоят. раб. по дисциплине "Химическая технология органических веществ" / Т. А. Родина. – Благовещенск : Изд-во АмГУ, 2020. – 33 с.
- 134. Baseline distribution and sources of linear alkyl benzenes (LABs) in surface sediments from Brunei Bay, Brunei / S. A. A. Alkhadher, M. P. Zakaria, F. M. Yusoff [et al.] // Marine Pollution Bulletin. – 2015. – Vol. 101, iss. 1. – P. 397-403.
- Ancheyta J. International symposium on advances in hydroprocessing of oil fractions (ISAHOF 2015) / J. Ancheyta, G. F. Froment // Catalysis Today. 2016. Vol. 271. P. 1-3.
- 136. Alvarez A. On the application of petroleum feedstock modeling techniques for developing molecule-based models of hydrocarbon conversion processes / A. Alvarez, L. C. Castañeda, J. Ancheyta // Catalysis Today. – 2014. – Vol. 220-222. – P. 198-207.
- Burns R. L. Hydrotropic and surfactant properties of novel diisopropyl naphthalene sulfonates / R. L. Burns, E. P. Duliba // Journal of Surfactants and Detergents. 2000. Vol. 3, iss. 3. P. 361-368.
- 138. Wet air oxidation of linear alkylbenzene sulfonate 1. Effect of temperature and pressure / D. A. Patterson, I. S. Metcalfe, F. Xiong, A. G. Livingston // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2001. Vol. 40, iss. 23. P. 5507-5516.
- 139. Akanksha. Modeling of sulphonation of tridecylbenzene in a falling film reactor / Akanksha, K.
 K. Pant, V. K. Srivastava // Mathematical and Computer Modelling. 2007. Vol. 46, iss. 9-10.
 P. 1332-1344.
- 140. Gómez Mendoza N. A. Modeling and simulation of an industrial falling film reactor using the method of lines with adaptive mesh. Study case: Industrial sulfonation of tridecylbenzene / N. A. Gómez Mendoza, I. Dobrosz-Gómez, M. Á. Gómez García // Computers and Chemical Engineering. 2014. Vol. 68. P. 233-241.
- 141. Gutiérrez-González J. Improved Mathematical Model for a Falling Film Sulfonation Reactor / J. Gutiérrez-González, C. Mans-Teixidó, J. Costa-López // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1988. – Vol. 27. – P. 1701-1707.
- 142. Two-step yielding in surfactant suspension pastes / A. Shukla, S. Arnipally, M. Dagaonkar, Y. M. Joshi // Rheologica Acta. 2015. Vol. 54. P. 353-364.
- 143. Patent № 93/17992 United States, IPC C07C 61/00. Sulfonation process for viscous sulfonic acid : № 92/001684 : application 03.03.1992 : published 16.09.1993 / Farmer D. E., Foster N.

C., Loughney T. J. [et al.]; assignee Chemithon Corp. – 21 p.

- 144. Campaigne E. Sulfonation and Related Reactions By E. E. Gilbert. Interscience Publishers, Inc., 605 3rd Ave., New York, N. Y., 1965. xi+529pp. 15.5×23.5cm. Price \$16.50 : Book Review / E. Campaigne // Journal of Pharmaceutical Sciences. 1966. Vol. 55, iss. 8. P. 864.
- Patent № 5429773 United States, IPC C07C-303/44, C07C-309/17, C11D-001/28. Process to improve alkyl ester sulfonate surfactant composition : № 08014192 : application 05.02.1993 : published 04.07.1995 / Alan S., Benjamin C., Michael C. ; assignee Procter and Gamble Co. 10 p.
- Patent № 3169142 United States, IPC B01J-010/02, C07B-045/02, C07C-303/24. Method for sulfonation and sulfation of organic compounds : № 04031707 : application 25.05.1960 : published 09.02.1965 / Knaggs E. A., Nussbaum M. L. ; assignee Stepan Chemical CO. 9 p. : ill.
- 147. Patent № 4183897 United States, IPC B01J-010/02, B01J-019/24, B01J-019/26. Apparatus for admixing liquid and gaseous chemical reactants with uniform pressure in a plurality of reaction tubes : № 05639971 : application 11.12.1975 : published 15.01.1980 / Lanteri A. ; assignee Costruzioni Meccaniche G. Mazzoni. 10 p. : ill.
- 148. Patent № 4335079 United States, IPC B01J-003/00, B01J-010/02, B01J-019/28. Apparatus for the sulfonation or sulfation of organic liquids : № 06198779 : application 20.10.1980 : published 15.06.1982 / Vander Mey J. E.; assignee TRINLO. 13 p. : ill.
- 149. Слинько М. Г. Моделирование и оптимизация каталитических реакторов / М. Г. Слинько.
 Москва : Наука, 1965. 356 с.
- 150. Talens-Alesson F. I. The modelling of falling film chemical reactors / F. I. Talens-Alesson // Chemical Engineering Science. – 1999. – Vol. 54, iss. 12. – P. 1871-1881.
- 151. Falling film reactor modelling for sulfonation reactions / V. Russo, A. Milicia, M. Di Serio, R. Tesser // Chemical Engineering Journal. 2019. Vol. 377. Art. № 120464.
- 152. Modeling the multistage process of the linear alkylbenzene sulfonic acid manufacturing / I. Dolganova, E. Ivanchina, I. Dolganov [et al.] // Chemical Engineering Research and Design. 2019. Vol. 147. P. 510-519.
- 153. Influence of alkylaromatic hydrocarbons on the efficiency of linear alkylbenzene sulfonic acid synthesis / E. Ivanchina, E. Ivashkina, I. Dolganova [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 329, iss. 3. – P. 250-261.
- 154. Foster N. Sulfonation and Sulfation Processes / N. Foster ; Chemithon Co. Seattle, 1997. 36
 p.
- 155. SULPHUREX Sulphonation/Sulphation // Ballestra : site. 2024. URL: https://ballestra.com/detergents-surfactants/sulphonation-sulphation (usage date:

15.05.2024).

- 156. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений : справ. материалы / Б. Н. Тарасевич. – Москва : Изд-во МГУ, 2012. – 55 с.
- 157. Тимофеев В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза : учеб. пособие для вузов / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов. Москва : Высшая школа, 2003. 536 с.
- 158. Лукашев Н. В. Органическая химия. Ч. 1 / Н. В. Лукашев ; Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова // Teach-in : сайт. 2024. URL: https://teach-in.ru/file/synopsis/pdf/organic-chemistry-p1-M.pdf (дата обращения: 15.05.2024).
- 159. Долганова И. О. Оптимизация процесса алкилирования бензола высшими олефинами с учетом изменения активности НF-катализатора и состава сырья : автореф. дис. ... канд. тех. наук / Долганова Ирэна Олеговна ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск, 2014. – 22 с.
- 160. Кривенько А. П. Реакции электрофильного замещения в аренах : учеб. пособие / А. П. Кривенько, Л. Н. Астахова. Саратов : Научная книга, 2008. 54 с.
- 161. ТР СМК П-032-2011. Постоянный технологический регламент на производство алкилбензолсульфокислоты методом сульфирования линейных алкилбензолов ООО "КИНЕФ". – 2011. – 247 с.
- 162. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К.
 Р. Ланге. Санкт-Петербург : Профессия, 2004. 240 с.
- 163. Nature of highly viscous component in the alkylbenzene sulfonic acid technology and its influence on the process efficiency / I. O. Dolganova, I. M. Dolganov, A. A. Bunaev, M. A. Pasyukova // Petroleum and Coal. – 2019. – Vol. 61, iss. 1. – P. 25-31.
- 164. Математическое моделирование химико-технологических процессов / Н. В. Ушева, О. Е. Мойзес, О. Е. Митянина, Е. А. Кузьменко. Томск : Изд-во ТПУ, 2014. 138 с.
- 165. Закгейм А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов : 2-е изд., перераб. и доп. / А. Ю. Закгейм. – Москва : Химия, 1982. – 288 с.
- 166. Холоднов В. А. Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов : практ. рук. / В. А. Холоднов, В. П. Дьяконов. – Санкт-Петербург : Профессионал, 2003. – 480 с.
- 167. Бондарь А. Г. Математическое моделирование в химической технологии / А. Г. Бондарь.
 Москва : Высшая школа, 1973. 280 с.
- 168. Гумеров А. Н. Математическое моделирование химико-технологических процессов : учеб. пособие / А. Н. Гумеров, А. Н. Валеев. – Москва : КолосС, 2008. – 160 с.
- 169. Мойзес О. Е. Углубленный курс информатики / О. Е. Мойзес, Е. А. Кузьменко. Томск :

Изд-во ТПУ, 2014. – 158 с.

- 170. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии : учеб. для вузов /
 А. Г. Касаткин. Москва : Альянс, 2004. 750 с.
- 171. Системный анализ процессов и аппаратов химической технологии / Э. Д. Иванчина, Е. С. Чернякова, Н. С. Белинская, Е. Н. Ивашкина. Томск : Изд-во ТПУ, 2017. 116 с.
- 172. Janssens T. V. W. A new approach to the modeling of deactivation in the conversion of methanol on zeolite catalysts / T. V. W. Janssens // Journal of Catalysis. – 2009. – Vol. 264, iss. 2. – P. 130-137.
- 173. Dumez F. J. Dehydrogenation of 1-Butene into Butadiene. Kinetics, Catalyst Coking, and Reactor Design / F. J. Dumez, G. F. Froment // Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1976. – Vol. 15, iss. 2. – P. 291-301.
- 174. Ostrovskii N. M. Problems in the study of catalyst deactivation kinetics / N. M. Ostrovskii // Kinetics and Catalysis. – 2005. – Vol. 46, iss. 5. – P. 693-704.
- 175. Жоров Ю. М. Коксоотложение и дезактивация катализаторов / Ю. М. Жоров, Л. А. Острер // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 5. С. 11-13.
- 176. Островский Н. М. Кинетика дезактивации катализаторов. Разработка моделей и их применение : автореф. дис. ... д-ра тех. наук / Островский Николай Михайлович ; Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – Омск, 1998. – 38 с.
- 177. Разработка кинетической модели процесса алкилирования бензола олефинами / И. О. Шнидорова, В. А. Фетисова, Е. Н. Ивашкина [и др.] // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314, № 3. С. 89-93.
- 178. Закгейм А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов / А. Ю.
 Закгейм. Москва : Химия, 1982. 288 с.
- 179. Thermal conductivity of fourteen liquids in the temperature range 298-373 K / H. Kashiwagi, M. Oishi, Y. Tanaka [et al.] // International Journal of Thermophysics. 1982. Vol. 3, iss. 2. P. 101-116.
- Chemical Engineering and Materials Research Information Center (CHERIC) : site. Seoul, 1995-2024. – URL: www.cheric.org (usage date: 07.05.2024).
- 181. Рид Р. Свойства газов и жидкостей : справ. пособие : пер. с англ. / Р. Рид, Д. Праусниц, Т. Шервуд ; под ред. Б. И. Соколова. Ленинград : Химия, 1982. 592 с.
- 182. Isobaric thermal expansivity and thermophysical characterization of liquids and liquid mixturesy / C. A. Cerdeiriñ, C. A. Tovar, D. González-Salgado [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2001. – Vol. 3. – P. 5230-5236.
- 183. Abu-Daabes M. A. Densities and volumetric properties of (N-acetylmorpholine + aromatic hydrocarbon) binary mixtures from T = (293.15 to 343.15) K / M. A. Abu-Daabes, A. M.

Awwad, H. A. Al-Ani // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2009. – Vol. 41, iss. 1. – P. 123-129.

- 184. On the permittivity and density measurements of binary systems of {triglyme + (n-nonane or n-dodecane)} at various temperatures / M. A. Rivas, T. P. Iglesias, S. M. Pereira, N. Banerji // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2005. Vol. 37, iss. 1. P. 61-71.
- 185. Jeffery G. H. 133. Physical properties and chemical constitution. Part XVI. Ethylenic compounds / G. H. Jeffery, A. I. Vogel // Journal of the Chemical Society. 1948. Vol. 2. P. 658-673.
- 186. Tracy D. J. Phosphate ester surfactants / D. J. Tracy, R. L. Reierson // Handbook of Detergents. Part F: Production / ed. by U. Zoller, P. Sosis. – CRC Press, 2008. – P. 183-199.
- 187. Разработка математической модели процесса алкилирования бензола высшими олефинами с учетом нестационарности процесса / Ю. А. Щербакова, И. О. Долганова, Е. Н. Ивашкина, Э. Д. Иванчина // Известия вузов. Физика. 2011. Т. 54, № 12. С. 98-103.
- 188. Feller A. Reaction Mechanism and Deactivation Pathways in Zeolite catalyzed Isobutane/2-Butene Alkylation = Reaktions mechanismus und Deaktivierungsrouten in Zeolith-katalysierter Isobutan/2-Buten AlkylierungReaction : dissertation / Feller Andreas ; Institut für Technische Chemie der Technischen Universität München. – München, 2003. – 146 s.
- 189. Komasawa I. Alkylation of benzene with straight-chain olefins in the presence of sulfuric acid as a catalyst / I. Komasawa, T. Inoue, T. Otake // Journal of Chemical Engineering of Japan. – 1972. – Vol. 5, iss. 1. – P. 34-39.
- 190. Разработка и программная реализация алгоритма решения обратной кинетической задачи для процесса алкилирования бензола олефинами С₁₀-С₁₄ / И. О. Долганова, В. А. Фетисова, Н. О. Шнидорова [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317, № 3. – С. 117-121.
- 191. Повышение эффективности производства линейных алкилбензолов путем сочетания заводского и вычислительного экспериментов / А. В. Кравцов, В. А. Зуев, И. А. Козлов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2009. – № 10. – С. 24-31.
- 192. Гуськов О. И. Математическое моделирование в геологии и разведке полезных ископаемых / О. И. Гуськов, А. Б. Каждан, А. А. Шиманский. – Москва : Недра, 1979. – 168 с.
- 193. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика : учеб. пособие для вузов / В. Е. Гмурман. – Москва : Высшая школа, 2003. – 497 с.
- 194. Фтор и его соединения : в 2 т. / под ред. Д. Саймонса. Москва : Изд-во иностр. лит.,

1953. – T. 1. – 512 c.

- 195. Штейнгарц В. Д. Фторуглероды. Химия / В. Д. Штейнгарц // Соросовский образовательный журнал. 1999. Т. 5. С. 27-32.
- 196. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик. Москва : Наука, 1972. 720 с.
- 197. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета : пер. с пол. /
 С. Бретшнайдер. Москва : Химия, 1966. 535 с.
- 198. Слезкин Н. А. Динамика вязкой несжимаемой жидкости / Н. А. Слезкин. Москва : Гос. изд-во тех.-теорет. лит., 1955. 514 с.
- 199. Прокопчук Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ : учеб. пособие / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск : Изд-во БГТУ, 2004. – 423 с.
- 200. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии : учеб. пособие : 2-е изд., перераб. и доп. / С. С. Воюцкий. Москва : Химия, 1975. 512 с.
- 201. Толубинский В. И. Теплообмен при кипении / В. И. Толубинский. Киев : Наукова думка, 1980. 316 с.
- 202. Кутепов А. Г. Гидродинамика и теплообмен при парообразовании / А. Г. Кутепов. Москва : Высшая школа, 1986. 198 с.
- 203. Лабунцов Д. А. Физические основы энергетики : избр. тр. по теплообмену, гидродинамике, термодинамике / Д. А. Лабунцов. Москва : Изд-во МЭИ, 2000. 388 с.
- 204. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии : в 2 ч. Часть 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты / Ю. И. Дытнерский. – Москва : Химия, 1995. – 400 с.
- 205. Кошкин В. К. Нестационарный теплообмен / В. К. Кошкин. Москва : Машиностроение, 1973. 328 с.
- 206. Miron S. Molecular structure of conjunct polymers / S. Miron, R. J. Lee // Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development. 1962. Vol. 1, iss. 4. P. 287-289.
- 207. Рабинович Г. Г. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки / Г. Г. Рабинович. Москва : Химия, 1979. 568 с.
- 208. Kendall J. The viscosity of liquids. II. The viscosity-composition curve for ideal liquid mixtures
 / J. Kendall, K. P. Monroe // Journal of the American Chemical Society. 1917. Vol. 39, iss.
 9. P. 1787-1802.
- 209. Kendall J. The viscosity of liquids. III. Ideal solutions of solids in liquids / J. Kendall, K. P. Monroe // Journal of the American Chemical Society. 1917. Vol. 39, iss. 9. P. 1802-1806.
- 210. Иваняков С. В. Гидродинамика аппаратов со свободно стекающей пленкой жидкости : учеб.-метод. пособие / С. В. Иваняков, С. Б. Коныгин, Д. А. Крючков. – Самара : Изд-во

СамГТУ, 2011. – 24 с.

- 211. Соколов В. Н. Газожидкостные реакторы / В. Н. Соколов, И. В. Доманский. Ленинград : Машиностроение, 1976. – 216 с.
- 212. Терновская А. Н. Абсорбция газов в присутствиии поверхностно-активных веществ / А. Н. Терновская, А. П. Белопольский // Журнал физической химии. 1950. Т. 24. С. 43-62.
- 213. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика / В. Г. Левич. Москва : Физматгиз, 1959. 699 с.
- 214. Лаптев А. Г. Модели пограничного слоя и расчет тепломассообменных процессов / А. Г. Лаптев. Казань : Изд-во КГЭУ, 2007. 502 с.
- 215. Создание математической модели плёночного реактора сульфирования линейного алкилбензола с учётом массопереноса / Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина, И. М. Долганов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2021. – № 8. – С. 42-47.
- 216. Математическое моделирование работы установки сульфирования линейного алкилбензола в многотрубном пленочном реакторе / Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина, И. М. Долганов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2020. № 12. С. 22-28.
- 217. Разработка математической модели процесса алкилирования бензола высшими олефинами с учетом нестационарности процесса / Ю. А. Щербакова, И. О. Долганова, Е. Н. Ивашкина, Э. Д. Иванчина // Известия вузов. Физика. 2011. Т. 54, № 12/2. С. 98-103.
- 218. Колдоба Е. В. Метод построения констант фазового равновесия многокомпонентных растворов / Е. В. Колдоба // Математическое моделирование. 2018. Т. 30, № 4. С. 84-96.
- 219. Simplified Prediction of Critical Properties of Nonpolar Compounds, Petroleum, and Coal Liquid Fractions / Z. Jianzhong, Z. Biao, Z. Suoqi [et al.] // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1998. – Vol. 37, iss. 5. – P. 2059-2060.
- 220. Diffusion Coefficients in Systems Related to Reservoir Fluids: Available Data and Evaluation of Correlations / Y. Yang, E. H. Stenby, A. A. Shapiro, W. Yan // Processes. 2022. Vol. 10, iss. 8. Art. № 1554.
- 221. Prediction of physical properties of hydrocarbons, petroleum, and coal liquid fractions / E. Retzekas, E. Voutsas, K. Magoulas, D. Tassios // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2002. Vol. 41, iss. 6. P. 1695-1702.
- 222. Dennis J. Lubricant Properties Analysis and Testing / J. Dennis, J. Briant, J. C. Hipeaux //

Industrial Lubrication and Tribology. – 2000. – Vol. 52, iss. 5. – P. 248.

- 223. Федоров В. В. Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей / В. В. Федоров. – Москва : Химия, 1974. – 248 с.
- 224. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state / G. Soave // Chemical Engineering Science. 1972. Vol. 27, iss. 6. P. 1197-1203.
- 225. Peng D. Y. A New Two-Constant Equation of State / D. Y. Peng, D. B. Robinson // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. 1976. Vol. 15, iss. 1. P. 59-64.
- 226. Alkylaromatics in Detergents Manufacture: Modeling and Optimizing Linear Alkylbenzene Sulfonation / I. Dolganova, I. Dolganov, E. Ivanchina, E. Ivashkina // Journal of Surfactants and Detergents. – 2018. – Vol. 21, iss. 1. – P. 175-184.
- 227. Dolganova I. O. Mathematical model of benzene alkylation in linear alkylbenzenes manufacturing technology / I. O. Dolganova, I. M. Dolganov, E. D. Ivanchina // Petroleum and Coal. – 2020. – Vol. 62, iss. 1. – P. 98-102.
- 228. Studying the alkylbenzenes sulfonation process using the mathematical model considering the mass transfer / I. Dolganova, I. Dolganov, E. Ivashkina [et al.] // South African Journal of Chemical Engineering. 2024. Vol. 48. P. 196-203.
- 229. Создание и применение компьютерной моделирующей системы для оптимизации работы нефтехимического производства, использующего токсичный НF-катализатор / Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина, В. В. Платонов [и др.] // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2015. – № 9. – С. 36-48.
- 230. Применение математических методов для прогнозирования динамики образования высокомолекулярных фторорганических ароматических углеводородов в процессе алкилирования бензола олефинами / Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина, И. А. Козлов [и др.] // Катализ в промышленности. – 2015. – № 1. – С. 55-63.
- 231. Долганова И. О. Математическое моделирование в задачах повышения эффективности работы установки производства линейных алкилбензолов / И. О. Долганова, Е. Н. Ивашкина, Э. Д. Иванчина // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319, № 3. С. 109-112.
- 232. Создание компьютерной моделирующей системы процесса алкилирования со схемой превращения различного уровня детализации / Н. О. Шнидорова, И. О. Долганова, И. М. Долганов, Е. А. Кочегурова // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317, № 5. С. 57-61.
- 233. Effect of thermodynamic stability of higher aromatic hydrocarbons on the activity of the HF catalyst for benzene alkylation with C9-C14 olefins / E. D. Ivanchina, E. N. Ivashkina, I. O. Dolganova, V. V. Platonov // Petroleum Chemistry. 2014. Vol. 54, iss. 6. P. 445-451.

- 234. Анализ направлений оптимизации работы системы «реактор-регенератор» в технологии производства линейных алкилбензолов / И. О. Долганова, И. М. Долганов, Е. Н. Ивашкина [et al.] // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322, № 3. – С. 73-77.
- 235. Долганова И. О. Направления оптимизации работы системы «реактор-регенератор» в технологии производства линейных алкилбензолов / И. О. Долганова // Фундаментальные исследования. Технические науки. – 2013. – Т. 4. – С. 281-285.
- 236. Influence of aromatics content in the feed stream on HF-catalyst regenerator and linear alkylbenzenes sulphonation reactor stability / I. Dolganova, E. Ivashkina, E. Ivanchina, I. Dolganov // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2018. Vol. 53, iss. 2. P. 390-394.
- 237. Совершенствование технологий алкилирования углеводородов с использованием компьютерных моделирующих систем / И. О. Долганова, Е. Н. Ивашкина, Э. Д. Иванчина [и др.]. Москва : Знание-М, 2021. 193 с.
- 238. Development of computer modeling system as a tool for improvement of linear alkylbenzene production / I. O. Dolganova, I. M. Dolganov, E. N. Ivashkina, E. D. Ivanchina // Petroleum and Coal. 2011. Vol. 53, iss. 4. P. 244-250.
- 239. Повышение ресурсоэффективности многостадийных процессов углублённой переработки углеводородов с использованием метода математического моделирования / Е. Н. Ивашкина, Э. Д. Иванчина, Е. В. Францина [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2013. № 10. С. 10-14.
- 240. Повышение эффективности совместной работы системы «реактор-регенератор» установки алкилирования бензола олефинами / Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина, И. О. Долганова [и др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 11. С. 98.
- 241. Анализ направлений оптимизации работы системы «реактор-регенератор» в технологии производства линейных алкилбензолов / И. О. Долганова, И. М. Долганов, Е. Н. Ивашкина [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322, № 3. – С. 73-77.
- 242. Влияние конструкционных и технологических параметров пленочного реактора сульфирования линейного алкилбензола на скорость образования побочных продуктов с применением метода математического моделирования / Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина, И. М. Долганов [и др.] // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2020. Т. 2. С. 42-49.
- 243. Dolganova I. Formation of highly viscous component in linear alkylbenzenes sulphonation

reactor and its effect on product quality / I. Dolganova, I. Dolganov, K. Vasyuchka // Petroleum and Coal. – 2016. – Vol. 58, iss. 2. – P. 247-252.

- 244. Comment on "Sulfonation of alkylbenzene using liquid sulfonating agent in rotating packed bed: Experimental and numerical study" / I. Dolganova, E. Ivanchina, E. Ivashkina, I. Dolganov // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2018. – Vol. 123. – P. 45-46.
- 245. Dolganova I. O. Improving the efficiency of multistage production of alkylbenzene sulfonic acid / I. O. Dolganova, A. Borissov // Petroleum and Coal. – 2019. – Vol. 61, iss. 4. – P. 719-724.
- 246. Moreno A. Influence of unsulfonated material and its sulfone content on the physical properties of linear alkylbenzene sulfonates / A. Moreno, J. Bravo, J. L. Berna // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1988. – Vol. 65, iss. 6. – P. 1000-1006.
- 247. Sulfonation of linear alkylbenzene in rotating packed bed with dilute liquid sulfur trioxide / Z.
 Weng, P. Y. Zhang, G. W. Chu [et al.] // Journal of Chemical Engineering of Japan. 2015. –
 Vol. 48, iss. 2. P. 127-132.
- 248. Справочник химика / ред. Б. П. Никольский, В. А. Рабинович. Ленинград : Химия, 1967.
 1009 с.
- 249. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии / А. Е. Чичибабин. Москва : Госхимиздат, 1957. Т. 2. 767 с.
- 250. A contribution to understanding secondary reactions in linear alkylbenzene sulfonation / A. Moreno, C. Bengoechea, J. Bravo, J. L. Berna // Journal of Surfactants and Detergents. 2003. Vol. 6, iss. 2. P. 137-142.
- 251. Studying the patterns of alkylbenzosulfonic acid color change using computer modeling system
 / I. O. Dolganova, I. M. Dolganov, E. N. Ivashkina, A. A. Zykova // Petroleum and Coal. –
 2023. Vol. 65, iss. 3. P. 908-914.
- 252. Influence of viscosity and amine content on CC conversion and color stability of experimental composites / F. M. Camargo, Á. Della Bona, R. R. Moraes [et al.] // Dental Materials. 2015. Vol. 31, iss. 5. P. 109-115.
- 253. Optical properties of liquid paraffin contained with Al2O3 nanoparticles / H. Qi, W. Wei, D. Li [et al.] // Optik. – 2018. – Vol. 159. – P. 295-300.
- 254. Anionic dependency of electronic and nonlinear optical properties of ionic liquids / F. Bardak,
 C. Bardak, C. Karaca [et al.] // Journal of Molecular Liquids. 2022. Vol. 345. Art. № 117030.
- 255. Castellanos Águila J. E. Theoretical study of the second-order nonlinear optical properties of ionic liquids / J. E. Castellanos Águila, M. Trejo-Durán // Journal of Molecular Liquids. 2018. Vol. 269. P. 833-838.

- 256. Studying the patterns of alkylbenzosulfonic acid color change using computer modeling system
 / I. O. Dolganova, I. M. Dolganov, E. N. Ivashkina, A. A. Zykova // Petroleum and Coal. –
 2023. Vol. 65, iss. 3. P. 98-114.
- 257. Гуревич Д. Ф. Расчет и конструирование трубопроводной арматуры: Расчет трубопроводной арматуры / Д. Ф. Гуревич. Москва : Изд-во ЛКИ, 2008. 480 с.
- Физическая химия : в 2 кн. / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев [и др.] ; под ред.
 К. С. Краснова. Москва : Высшая школа, 2001. Кн. 1. 512 с.
- 259. Патент № 2799198 Российская Федерация, МПК В01Ј 10/02, С07С 303/06, С07С 15/073.
 Способ сульфирования линейных алкилбензолов : № 2022126026 : заявл. 05.10.2022 : опубл. 04.07.2023 / И. О. Долганова, И. М. Долганов, Е. Н. Ивашкина, А. А. Зыкова. 11 с.
- 260. Зыкова А. А. Повышение эффективности процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе с использованием нестационарной математической модели : дис. ... канд. тех. наук / Зыкова Анастасия Александровна ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск, 2023. – 121 с.
- 261. Применение математической модели для исследования процесса сульфирования алкилбензолов / Е. Н. Ивашкина, И. О. Долганова, И. М. Долганов [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. – 2023. – Т. 334, № 11. – С. 156-166.

Приложение А. Экспериментальные данные, полученные на промышленной установке производства АБСК

Дата	Расход олефино в на алкилир ование, кг/час	Расход диолефино в на алкилиров ание, кг/час	Расход бензола на алкилиров ание, кг/час	Н F на алкилиров ание, м ³ /час	АБ вырабо тка, кг/час	Расход АБ в реактор сульфиро вания, кг/час	SO3/АБ, моль/мо ль	АБСК в продукто вом потоке, % мас.	H2SO4 в продукто вом потоке, % мас.	Несульфиров анный остаток в продуктовом потоке, % мас.
22.12.2015	4927	53	18232	161	7321	2800	1,001	96,0	1,1	1,9
21.01.2016	9901	53	18427	151	7321	2799	1,004	96,0	1,1	1,9
20.02.2016	14881	53	17511	151	7321	2800	1,003	96,0	1,1	1,9
21.03.2016	19838	53	18103	158	7321	2799	1,005	96,4	1,1	1,8
20.04.2016	24809	53	17937	156	7322	2800	1,004	96,4	1,1	1,8
20.05.2016	29779	53	18356	157	7322	2800	1,005	96,6	1,1	1,9
19.06.2016	34742	53	17841	157	7322	2800	1,004	96,6	1,1	1,9
19.07.2016	39712	53	17946	161	7322	2800	1,004	96,5	1,1	1,8
18.08.2016	44689	53	18136	150	7322	2800	1,004	96,5	1,1	1,8
17.09.2016	49675	53	17815	150	7197	2800	1,004	96,6	1,0	1,7
17.10.2016	54657	53	17752	153	7197	2800	1,003	96,6	1,0	1,7
16.11.2016	59614	53	17773	155	7197	2800	1,004	96,7	1,0	1,6
16.12.2016	64580	53	17749	154	7197	2799	1,004	96,7	1,0	1,6
15.01.2017	69542	53	18464	154	7383	2800	1,004	96,7	1,0	1,6
14.02.2017	74500	53	18061	157	7383	2800	1,004	96,7	1,0	1,7
16.03.2017	79466	53	18246	148	7383	2801	1,004	96,7	1,0	1,7
15.04.2017	84436	53	18066	148	7383	2783	1,018	96,7	1,1	1,7
15.05.2017	89407	53	17939	155	7389	2800	1,012	96,7	1,1	1,7
14.06.2017	94388	53	18215	159	7389	2800	1,003	96,5	1,0	1,6
14.07.2017	99358	53	18055	151	7389	2799	1,010	96,5	1,0	1,6
13.08.2017	104329	53	17952	151	7389	2800	1,025	96,5	1,0	1,6
12.09.2017	109298	53	18447	151	7389	2800	1,021	96,5	1,0	1,6

Таблица А1 – Экспериментальные данные, полученные на промышленной установке производства АБСК

Продолжение таблицы А1

Дата	Расход олефино в на алкилир ование, кг/час	Расход диолефино в на алкилиров ание, кг/час	Расход бензола на алкилиров ание, кг/час	Н F на алкилиров ание, м ³ /час	АБ вырабо тка, кг/час	Расход АБ в реактор сульфиро вания, кг/час	SO3/АБ, моль/мо ль	АБСК в продукто вом потоке, % мас.	H2SO4 в продукто вом потоке, % мас.	Несульфиров анный остаток в продуктовом потоке, % мас.
12.10.2017	114257	53	17889	150	7248	2800	1,020	96,4	1,0	1,8
11.11.2017	119223	53	18368	150	7248	2799	1,020	96,4	1,0	1,8
11.12.2017	124186	53	17898	187	7248	2800	1,020	96,4	1,0	1,8
10.01.2018	129153	53	17994	187	7248	2801	1,012	96,4	1,0	1,7
09.02.2018	134131	53	18544	163	7248	2801	1,011	96,4	1,0	1,7
11.03.2018	139105	53	18246	171	7189	2800	1,015	96,5	1,0	2,0
10.05.2018	149054	53	18324	168	7189	2798	1,014	96,3	1,1	1,9
09.06.2018	153996	53	18081	162	7189	2800	1,014	96,3	1,1	1,9
09.07.2018	158848	53	18336	170	7299	2800	1,015	96,4	1,0	1,8
08.08.2018	163811	53	18124	170	7299	2801	1,014	96,4	1,0	1,8
07.09.2018	168782	53	18086	206	7299	2800	1,015	96,4	1,1	1,8
07.10.2018	173747	53	18157	186	7299	2800	1,015	96,4	1,1	1,8
06.11.2018	178711	53	18110	193	7299	2800	1,015	96,4	1,0	1,6
06.12.2018	183680	53	18316	193	7123	2800	1,014	96,4	1,0	1,6
04.06.2019	213394	53	18121	188	7017	2800	1,014	96,5	1,0	1,8
02.10.2019	218359	53	18455	186	7017	2801	1,012	96,5	1,0	1,8
01.12.2019	228295	53	17838	187	7243	2800	1,020	96,1	1,2	1,9
31.12.2019	233152	53	18187	187	7243	2800	1,020	96,6	1,0	1,7
30.01.2020	238124	53	18073	196	7243	2800	1,020	96,6	1,0	1,7
19.04.2022	243104	53	18151	175	7243	2800	1,023	96,6	1,0	1,7
19.05.2022	248085	53	18248	175	7243	2800	1,023	96,6	1,0	1,6
18.06.2022	253064	53	18295	178	7335	2800	1,023	96,6	1,0	1,6
18.07.2022	258041	53	18272	181	7335	2800	1,023	96,8	1,0	1,6
16.09.2023	267952	53	18041	184	7335	2800	1,020	96,2	1,1	1,8



Приложение Б. Принципиальная технологическая схема установки алкилирования бензола высшими олефинами

Рисунок Б.1. Принципиальная технологическая схема установки алкилирования бензола высшими олефинами

I – бензол из парка; II – смесь парафинов, олефинов и диолефинов с установки гидирования; III – осушенный бензол; IV – рециркулирующий бензол; VI – рециркулирующий фтороводород; VII – фтороводород с регенерации; VIII – углеводороды из отстойника; IX – ТАР на нейтрализацию; X – фтороводород на рецикл; XI – некондиция; XII – рециркулирующие парафины на установку дегидрирования; XIII – тяжелый алкилат на склад; XIV – АБ в парк; XV – АБ на установку сульфирования



Приложение В. Принципиальная технологическая схема блока сульфирования алкилбензолов

Рисунок В.1. Принципиальная технологическая схема блока сульфирования АБ

I – АБ; II – воздух из атмосферы; III – сера; IV – оборотная вода; V – горячий воздух в атмосферу или на регенерацию молекулярных сит;
 VI – горячий воздух в атмосферу; VII – водяной пар; VIII – питьевая вода; IX – деминерализованная вода; X – АБС в товарные резервуары; XI – солесодержащие стоки; XII – очищенные газы в атмосферу; XIII – щелочь NaOH; XIV – триэтаноламин; XV – АБСNа в товарные резервуары; XVI – серная кислота на реагентное хозяйство; XVII – отходная АБСК

Приложение Г. Проверка адекватности математических моделей

	Олефины	после дегидриро	вания	Диолефины по	сле дегидрир	ования	Олефины п	осле гидрирован	ния
					Эксп.,				
Дата	Расч., % мас.	Эксп., % мас.	Δ , %	Расч., % мас.	% мас.	Δ, %	Расч., % мас.	Эксп., % мас.	Δ, %
01.01.2014	9,38	9,41	0,28	0,65	0,69	5,80	9,83	9,08	8,26
26.04.2014	9,47	9,42	0,53	0,66	0,69	4,35	9,93	9,12	8,88
19.08.2014	9,45	9,58	1,36	0,66	0,69	4,35	9,91	9,34	6,10
12.12.2014	9,50	9,60	1,04	0,67	0,66	1,52	9,95	10,12	1,68
06.04.2015	9,48	9,60	1,25	0,67	0,65	3,08	9,93	10,09	1,59
30.07.2015	9,60	9,64	0,41	0,68	0,66	3,03	10,04	10,13	0,89
22.11.2015	10,19	9,53	6,93	0,70	0,77	9,09	10,64	10,55	0,85
16.03.2016	10,12	9,62	5,20	0,69	0,67	2,99	10,56	10,61	0,47
09.07.2016	10,13	9,54	6,18	0,70	0,72	2,78	10,58	10,92	3,11
01.11.2016	10,05	9,57	5,02	0,69	0,71	2,82	10,44	10,87	3,96
24.02.2017	10,02	9,45	6,03	0,68	0,71	4,23	10,40	10,87	4,32
19.06.2017	10,11	9,45	6,98	0,70	0,74	5,41	10,51	9,69	8,46
12.10.2017	10,15	9,67	4,96	0,71	0,75	5,33	10,56	10,63	0,66
04.02.2018	9,72	9,59	1,36	0,70	0,75	6,67	10,17	10,66	4,60

Таблина Г1	– Проверка	алекватности математической молели процессов легилрирования и гилрирования за 2014 – 2022	ГГ.
гаолицатт	inpodeprice	adenbarnoern warewarn reekon wodenn npodeeeob derndpripobarnin in ridpripobarnin oa 2011 - 2022	

Продолжение таблицы Г1

	Олефины по	сле дегидриро	вания	Диолефины	после дегидри	рования	Олеф	ины после гидр	оирования
Дата	Расч., % мас.	Эксп., % мас.	Δ, %	Расч., % мас.	Эксп., % мас.	Δ, %	Расч., % мас.	Эксп., % мас.	Δ, %
30.05.2018	9,69	9,66	0,31	0,70	0,75	6,67	10,14	10,66	4,88
22.09.2018	10,50	9,73	7,91	0,76	0,75	1,33	11,01	10,37	6,17
15.01.2019	9,77	9,62	1,56	0,72	0,75	4,00	10,21	10,37	1,54
10.05.2019	9,72	8,68	11,98	0,71	0,75	5,33	10,16	10,38	2,12
02.09.2019	9,76	9,58	1,88	0,71	0,77	7,79	10,20	10,52	3,04
26.12.2019	9,67	9,68	0,10	0,70	0,77	9,09	10,09	10,51	4,00
19.04.2020	9,53	9,44	0,95	0,68	0,67	1,49	9,93	10,54	5,79
12.08.2020	9,16	8,51	7,64	0,67	0,69	2,90	9,56	9,67	1,14
05.12.2020	9,80	9,57	2,40	0,72	0,73	1,37	10,24	9,65	6,11
30.03.2021	9,45	9,45	0,00	0,73	0,74	1,35	9,98	9,96	0,20
23.07.2021	9,40	9,45	0,53	0,72	0,76	5,26	9,93	9,86	0,71
15.11.2021	9,92	9,67	2,59	0,75	0,75	0,00	10,47	10,66	1,78
10.03.2022	9,77	9,59	1,88	0,73	0,76	3,95	10,29	10,37	0,77
03.07.2022	8,97	8,66	3,58	0,70	0,77	9,09	9,48	10,37	8,58
26.10.2022	9,08	8,73	4,01	0,72	0,75	4,00	9,63	9,69	0,62

	_			_			_			_			Темпер	атура на в	ыходе
	BE	ыход АБ		Bi	ыход ТА		Бромі	ный инде	екс АБ	Бромн	ое число	ТА	И	з реактора	l
-	Расч.,	Эксп.,	Δ,	Расч.,	Эксп.,	Δ ,	Расч.,	Эксп.,	• 0/	Расч.,	Эксп.,	• 0/	Расч.,	Эксп.,	• 0/
Дата	кг/час	кг/час	%	кг/час	кг/час	%	кг/час	кг/час	$\Delta, \%$	кг/час	кг/час	Δ, %	K	K	Δ, %
01.01.2014	6870,9	6929,8	0,8	247,4	252,4	5,6	3,2	2,9	13,4	2,1	2,1	0,9	323,5	324,4	0,7
31.01.2014	6849,0	6887,2	0,6	242,0	254,9	5,1	2,8	2,7	2,6	1,9	1,9	1,7	321,1	322,5	0,7
02.03.2014	6879,3	7089,5	3,0	248,6	267,7	7,1	3,0	3,5	13,2	2,0	1,9	3,4	320,9	322,3	0,7
01.04.2014	6886,2	7007,3	1,7	253,3	245,3	3,2	3,1	3,4	11,0	2,0	2,0	3,8	320,8	322,2	0,8
01.05.2014	6886,2	7007,3	1,7	253,3	245,3	3,2	3,1	3,4	11,1	2,0	2,0	3,8	320,7	322,1	0,8
31.05.2014	6963,4	7102,7	5,3	256,7	261,8	7,8	3,3	3,1	8,0	2,1	2,2	4,1	331,4	330,8	0,8
30.06.2014	6963,4	7102,6	5,3	256,7	261,8	7,8	3,3	3,1	7,9	2,1	2,2	4,1	331,4	330,7	0,8
30.07.2014	6907,5	7045,7	2,0	255,4	260,6	3,1	3,1	3,5	10,7	2,0	2,1	4,7	320,6	322,0	0,8
29.08.2014	6974,7	7180,1	2,9	259,2	256,0	1,3	3,2	3,6	9,7	2,0	1,9	6,2	322,3	323,4	0,8
28.09.2014	6988,1	7086,0	1,4	257,3	282,4	8,9	3,3	3,5	7,5	2,1	2,2	6,9	322,3	323,4	0,8
28.10.2014	6970,1	7109,5	6,2	256,0	261,2	5,4	3,5	3,5	0,0	2,2	2,1	7,1	330,2	329,8	0,8
27.11.2014	6970,1	7109,5	6,2	256,0	261,2	5,4	3,5	3,5	0,0	2,3	2,1	7,2	330,2	329,8	0,8
27.12.2014	6970,1	7109,5	6,2	256,0	261,2	5,4	3,5	3,5	0,1	2,3	2,1	7,3	330,3	329,9	0,8
26.01.2015	6964,1	7103,3	2,7	253,7	258,8	4,1	3,4	3,5	4,0	2,2	2,3	7,3	331,3	330,7	0,8
25.02.2015	6964,0	7103,3	2,7	253,7	258,8	4,1	3,4	3,5	4,1	2,2	2,3	7,4	331,2	330,6	0,8
27.03.2015	6964,0	7103,3	2,7	253,7	258,8	4,1	3,4	3,5	4,1	2,2	2,3	7,5	331,1	330,5	0,8
26.04.2015	6967,8	7109,8	2,0	260,9	263,7	1,1	3,1	2,9	7,2	1,9	2,1	7,6	322,9	323,9	0,8
26.05.2015	6967,8	7109,8	2,0	260,9	263,7	1,1	3,1	2,9	7,2	1,9	2,1	7,7	322,8	323,8	0,8
25.06.2015	6903,9	6957,8	0,8	253,7	258,8	6,1	3,0	2,8	6,8	1,9	2,1	8,9	320,5	322,0	0,8
25.07.2015	6942,1	6803,2	6,8	249,0	253,9	6,8	3,4	3,5	2,6	2,3	2,5	9,7	325,2	325,5	0,8
24.08.2015	6942,0	7080,9	6,8	249,0	253,9	6,8	3,4	3,5	2,7	2,3	2,5	9,8	326,6	326,9	0,8
23.09.2015	7006,2	7127,7	1,7	263,9	259,5	1,7	3,0	3,5	13,0	1,9	2,1	10,1	323,0	323,9	0,8
23.10.2015	6954,6	7093,7	1,6	256,6	261,7	3,0	3,4	3,2	6,2	2,1	2,4	10,6	330,1	329,7	0,8
22.11.2015	6954,6	7093,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,4	3,2	6,1	2,1	2,4	10,7	330,0	329,6	0,8

Таблица Г2 – Проверка адекватности математической модели процесса алкилирования бензола высшими олефинами за 2014 – 2022 гг.

Продолжение таблицы Г.2

	_			_			_						Темпера	атура на в	ыходе
	BE	ыход АБ		BE	ыход ТА		Бромі	ый инде	кс АБ	Бромн	ое число	ТА	ИЗ	в реактора	l
Π	Расч.,	Эксп.,	Δ ,	Расч.,	Эксп.,	Δ ,	Расч.,	Эксп.,	A 0/	Расч.,	Эксп.,	A 0/	Расч.,	Эксп.,	A 0/
Дата	кг/час	кг/час	%0	кг/час	кг/час	%0	кг/час	кг/час	Δ, %	кг/час	кг/час	$\Delta, \%$	K	K	$\Delta, \%$
22.12.2015	6954,5	7093,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,4	3,2	6,0	2,1	2,4	10,7	330,0	329,6	0,8
21.01.2016	6954,5	7093,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,4	3,2	6,0	2,1	2,4	10,8	329,9	329,5	0,8
20.02.2016	6954,5	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,4	3,2	5,9	2,1	2,4	10,8	329,8	329,5	0,8
21.03.2016	6954,5	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,4	3,2	5,8	2,1	2,4	10,9	329,7	329,4	0,8
20.04.2016	6954,5	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,4	3,2	5,8	2,1	2,4	10,9	329,7	329,4	0,8
20.05.2016	6954,4	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,3	3,2	5,7	2,1	2,4	11,0	329,6	329,3	0,8
19.06.2016	6954,4	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,3	3,2	5,7	2,1	2,4	11,0	329,5	329,2	0,8
19.07.2016	6954,4	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,3	3,2	5,6	2,1	2,4	11,1	329,5	329,2	0,8
18.08.2016	6954,4	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,3	3,2	5,5	2,1	2,4	11,1	329,4	329,1	0,8
17.09.2016	6954,4	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	5,5	2,1	2,4	11,2	329,3	329,1	0,8
17.10.2016	6954,3	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	5,4	2,1	2,4	11,2	329,3	329,0	0,8
16.11.2016	6954,3	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	5,4	2,1	2,4	11,3	329,2	329,0	0,8
16.12.2016	6932,7	7071,3	3,7	252,1	257,2	3,7	3,3	3,5	4,6	2,2	2,4	11,3	325,7	326,0	0,8
15.01.2017	6954,3	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	5,3	2,1	2,4	11,3	329,1	328,9	0,8
14.02.2017	6932,6	7071,3	3,7	252,1	257,2	3,7	3,3	3,5	4,7	2,2	2,4	11,3	325,6	326,0	0,8
16.03.2017	6954,3	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	5,2	2,1	2,4	11,4	329,0	328,9	0,8
15.04.2017	6954,3	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	5,2	2,1	2,4	11,4	329,0	328,8	0,8
15.05.2017	6954,2	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	5,1	2,1	2,4	11,5	328,9	328,7	0,8
14.06.2017	6954,2	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	5,0	2,1	2,4	11,5	328,8	328,7	0,8
14.07.2017	6919,6	7129,5	2,9	260,1	259,4	0,2	3,1	3,5	11,9	1,9	2,2	11,6	321,3	322,6	0,8
13.08.2017	6954,2	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	5,0	2,1	2,4	11,6	328,8	328,6	0,8
12.09.2017	6919,6	7129,5	2,9	260,1	259,4	0,2	3,1	3,5	11,9	1,9	2,2	11,6	321,2	322,5	0,8
12.10.2017	6954,2	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	4,9	2,1	2,4	11,7	328,7	328,6	0,8
11.11.2017	6954,2	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	4,9	2,1	2,4	11,7	328,6	328,5	0,8
10.01.2018	6954,1	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	4,7	2,1	2,4	11,8	328,5	328,4	0,8

Продолжение таблицы Г2

	Br	лхол АБ		Bi	лхол ТА		Бромн	ный инле	кс АБ	Бромн	ое число	ТА	Темпер	атура на в з реактора	ыходе
	DI	лад пр			лаод 111		Bpom	ын ниде	KC I ID	Dpomi	oe meno	111	II.	, peaki opa	
	Расч.,	Эксп.,	Δ,	Расч.,	Эксп.,	Δ,	Расч.,	Эксп.,		Расч.,	Эксп.,		Расч.,	Эксп.,	
Дата	кг/час	кг/час	%	кг/час	кг/час	%	кг/час	кг/час	Δ, %	кг/час	кг/час	Δ, %	К	К	Δ, %
09.02.2018	6893,1	6763,6	1,9	256,8	261,9	1,0	3,5	3,5	1,8	2,2	2,0	11,9	320,1	321,6	0,9
11.03.2018	6954,1	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	4,7	2,1	2,4	11,9	328,4	328,3	0,8
10.04.2018	6954,1	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	4,6	2,1	2,4	11,9	328,3	328,3	0,8
10.05.2018	6893,1	6763,6	1,9	256,8	261,9	1,0	3,5	3,5	1,9	2,2	2,0	11,9	320,2	321,7	0,9
09.06.2018	6954,0	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	4,5	2,1	2,4	12,0	328,3	328,2	0,8
09.07.2018	6954,0	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	4,5	2,1	2,4	12,0	328,2	328,2	0,8
08.08.2018	6893,1	6763,6	1,9	256,8	261,9	1,0	3,5	3,5	2,0	2,2	2,0	12,0	320,2	321,7	0,9
07.09.2018	6954,0	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	4,4	2,1	2,4	12,1	328,1	328,1	0,8
07.10.2018	6954,0	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	4,4	2,1	2,4	12,1	328,1	328,1	0,8
06.11.2018	6893,1	6763,6	1,9	256,8	261,9	1,0	3,5	3,5	2,1	2,2	2,0	12,1	320,3	321,8	0,9
06.12.2018	6953,9	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	4,3	2,1	2,4	12,2	328,0	328,0	0,8
05.01.2019	6953,9	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	4,2	2,1	2,4	12,2	327,9	327,9	0,8
04.02.2019	6953,9	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	4,2	2,1	2,4	12,3	327,9	327,9	0,8
06.03.2019	6953,9	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	4,1	2,1	2,4	12,3	327,8	327,8	0,8
05.04.2019	6953,9	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	4,1	2,1	2,4	12,4	327,7	327,8	0,8
05.05.2019	6953,8	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	4,0	2,1	2,4	12,4	327,6	327,7	0,8
04.06.2019	6953,8	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	3,9	2,1	2,4	12,5	327,6	327,7	0,8
04.07.2019	6833,2	7125,2	4,1	252,3	234,6	7,5	3,2	3,5	10,3	2,0	2,3	12,5	324,0	324,7	0,8
03.08.2019	6833,2	7125,2	4,1	252,3	234,6	7,5	3,2	3,5	10,4	2,0	2,3	12,5	324,1	324,7	0,8
02.09.2019	6953,8	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	3,9	2,1	2,4	12,5	327,5	327,6	0,8
02.10.2019	6833,2	7125,2	4,1	252,3	234,6	7,5	3,2	3,5	10,4	2,0	2,3	12,6	324,1	324,7	0,8
01.11.2019	6953,8	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	3,8	2,1	2,4	12,6	327,4	327,6	0,8
01.12.2019	6833,2	7125,2	4,1	252,3	234,6	7,5	3,2	3,5	10,4	2,0	2,3	12,6	324,6	325,2	0,8
31.12.2019	6833,1	7125,2	4,1	252,2	234,6	7,5	3,2	3,5	10,5	2,0	2,3	12,6	324,8	325,4	0,8

Продолжение таблицы Г2

	D,			D,	IVOT TA		Enour		100 A F	Enow		ТА	Темпер	атура на в	ыходе
	Расч	Эксп	Δ	Расч	Эксп	Δ	Расч	Эксп	KL AD	Расч Расч	Эксп	IA	Расч	Эксп	
Дата	кг/час	кг/час	2, %	кг/час	кг/час	%	кг/час	кг/час	$\Delta, \%$	кг/час	кг/час	$\Delta, \%$	K K	К	$\Delta, \%$
29.02.2020	6833,1	7125,2	4,1	252,2	234,6	7,5	3,2	3,5	10,5	2,0	2,3	12,7	324,7	325,4	0,8
30.03.2020	6833,1	7125,2	4,1	252,2	234,6	7,5	3,1	3,5	10,5	2,0	2,3	12,7	324,6	325,3	0,8
29.04.2020	6953,7	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	3,7	2,1	2,4	12,7	327,3	327,4	0,8
29.05.2020	6833,1	7125,2	4,1	252,2	234,6	7,5	3,1	3,5	10,6	2,0	2,3	12,7	324,6	325,2	0,8
28.06.2020	6833,1	7125,2	4,1	252,2	234,6	7,5	3,1	3,5	10,6	2,0	2,3	12,8	324,5	325,2	0,8
28.07.2020	6953,7	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	3,6	2,1	2,4	12,8	327,2	327,4	0,8
27.08.2020	6833,0	7125,2	4,1	252,2	257,3	7,5	3,1	3,5	10,6	2,0	2,3	12,8	324,4	325,1	0,8
26.09.2020	6833,0	7125,2	4,1	252,2	257,3	7,5	3,1	3,5	10,6	2,0	2,3	12,8	324,4	325,1	0,8
26.10.2020	6953,7	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	3,6	2,1	2,4	12,8	327,2	327,3	0,8
25.11.2020	6833,0	7125,2	4,1	252,2	257,3	7,5	3,1	3,5	10,7	2,0	2,3	12,8	324,3	325,0	0,8
25.12.2020	6953,6	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	3,5	2,1	2,4	12,9	327,1	327,3	0,8
24.01.2021	6953,6	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	3,4	2,1	2,4	12,9	327,0	327,2	0,8
23.02.2021	6906,2	7122,7	3,0	252,9	247,8	6,5	3,0	3,4	13,0	1,9	2,2	12,9	319,5	321,2	0,8
25.03.2021	6953,6	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	3,4	2,1	2,4	12,9	326,9	327,2	0,8
24.04.2021	6953,6	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	3,3	2,1	2,4	13,0	325,7	326,0	0,8
24.05.2021	6953,6	7064,6	1,6	256,6	264,5	3,0	3,3	3,2	3,3	2,1	2,4	13,0	326,8	327,1	0,8
23.06.2021	6953,5	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,3	3,2	3,2	2,1	2,4	13,1	325,5	325,9	0,8
23.07.2021	6953,5	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,3	3,2	3,2	2,1	2,4	13,1	325,2	325,5	0,8
22.08.2021	6953,5	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,3	3,2	3,1	2,1	2,4	13,2	326,6	326,9	0,8
21.09.2021	6953,5	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,3	3,2	3,1	2,1	2,4	13,2	326,2	326,5	0,8
21.10.2021	6953,4	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,3	3,2	3,0	2,1	2,4	13,2	327,4	327,7	0,8
20.11.2021	6953,4	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,3	3,2	3,0	2,1	2,4	13,3	326,9	327,2	0,8
20.12.2021	6953,4	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,3	3,2	2,9	2,1	2,4	13,3	325,7	326,0	0,8
19.01.2022	6953,4	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,3	3,2	2,9	2,1	2,4	13,4	325,6	326,0	0,8
18.02.2022	6953,4	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,3	3,2	2,8	2,1	2,4	13,4	324,8	325,2	0,8

Продолжение таблицы Г.2

											Темпер	атура на в	ыходе		
	Bi	ыход АБ		Bi	ыход ТА		Бромі	ный инде	кс АБ	Бромн	ое число	TA	И	з реактора	l
	Расч.,	Эксп.,	Δ,	Расч.,	Эксп.,	Δ,	Расч.,	Эксп.,		Расч.,	Эксп.,		Расч.,	Эксп.,	
Дата	кг/час	кг/час	%	кг/час	кг/час	%	кг/час	кг/час	Δ, %	кг/час	кг/час	Δ, %	К	К	Δ, %
19.04.2022	6953,3	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,3	3,2	2,7	2,1	2,4	13,5	325,9	326,2	0,8
19.05.2022	6953,3	7064,6	1,6	256,6	261,7	3,0	3,3	3,2	2,7	2,1	2,4	13,6	326,8	327,0	0,8
18.06.2022	6953,3	7064,6	1,6	256,5	261,7	3,0	3,3	3,2	2,6	2,1	2,4	13,6	328,9	329,2	0,8
18.07.2022	6953,2	7064,6	1,6	256,5	261,7	3,0	3,2	3,2	2,6	2,1	2,4	13,6	327,8	328,2	0,8
17.08.2022	6953,2	7064,6	1,6	256,5	261,7	3,0	3,2	3,2	2,5	2,1	2,4	13,7	327,5	327,9	0,8
16.09.2022	6953,2	7064,6	1,6	256,5	261,7	3,0	3,2	3,2	2,5	2,1	2,4	13,7	327,7	328,1	0,8
16.10.2022	6953,2	7064,6	1,6	256,5	261,7	3,0	3,2	3,2	2,4	2,1	2,4	13,8	329,0	329,2	0,8
15.11.2022	6953,1	7064,6	1,6	256,5	261,7	3,0	3,2	3,2	2,3	2,1	2,4	13,8	328,5	328,9	0,8

	Температура на выходе реактора Расч., Эксп.,		выходе из	Доля несульфир	ованного ос	статка в	Доля АБ	СК в продук	товом
		реактор	a	продукто	овом потоке			потоке	
	Расч.,	Эксп.,		Расч.,	Эксп.,		Расч, %	Эксп.,	
Дата	К	К	Δ, %	% мас.	% мас.	$\Delta, \%$	мас.	% мас.	Δ, %
01.01.2018	41,0	40,6	0,9	1,9	1,7	14,1	96,8	96,4	0,4
31.01.2018	40,9	40,8	0,1	1,9	1,7	13,5	96,9	96,4	0,5
02.03.2018	40,9	41,1	0,5	2,2	1,9	13,2	96,5	96,8	0,3
01.04.2018	41,0	40,7	0,8	1,9	1,7	12,9	96,9	97,0	0,1
01.05.2018	41,1	40,5	1,5	1,9	1,7	12,9	96,9	96,9	0,0
31.05.2018	40,9	40,6	0,6	2,0	1,8	12,2	96,8	96,3	0,5
30.06.2018	41,1	40,7	0,9	1,8	1,6	11,3	97,0	96,3	0,7
30.07.2018	41,0	40,9	0,1	1,9	1,7	10,0	97,0	97,0	0,1
29.08.2018	41,1	40,7	1,2	1,9	1,7	10,0	97,0	96,9	0,1
28.09.2018	40,9	40,7	0,4	2,1	1,9	10,0	96,6	96,6	0,0
28.10.2018	41,0	40,5	1,2	1,8	1,6	10,0	97,0	96,9	0,1
27.11.2018	40,9	41,1	0,5	1,8	1,6	9,4	97,1	96,6	0,5
27.12.2018	41,2	41,1	0,3	2,1	1,9	9,0	96,7	96,8	0,1
26.01.2019	40,9	40,2	1,6	2,1	1,9	9,0	96,6	96,7	0,1
25.02.2019	40,9	40,6	0,7	1,7	1,6	8,8	97,0	96,8	0,2
27.03.2019	41,0	40,8	0,4	1,7	1,6	8,8	97,1	96,8	0,3
26.04.2019	40,9	40,9	0,1	1,7	1,6	8,8	97,1	96,7	0,4
26.05.2019	41,6	41,0	1,6	2,0	1,8	8,3	96,7	96,5	0,2
25.06.2019	41,0	40,6	0,9	1,8	1,7	8,2	97,0	96,7	0,3
25.07.2019	41,1	41,0	0,3	1,8	1,7	8,2	97,0	96,9	0,1
24.08.2019	40,9	40,5	1,0	2,2	2,0	8,0	96,5	96,7	0,2
23.09.2019	41,3	40,9	1,0	2,0	1,9	7,4	96,8	96,8	0,0
23.10.2019	41,1	41,1	0,1	1,9	1,8	7,2	96,8	96,6	0,2
22.11.2019	40,9	40,7	0,5	2,0	1,9	6,3	96,7	96,2	0,6
22.12.2019	40,8	40,7	0,3	1,9	1,8	5,6	96,9	96,7	0,2
21.01.2020	40,4	40,1	0,7	2,0	1,9	5,3	96,7	96,9	0,2
20.02.2020	40,9	40,5	0,9	1,9	1,8	5,0	96,9	96,5	0,4
21.03.2020	40,6	41,1	1,2	2,0	1,9	4,2	96,7	96,8	0,1
20.04.2020	41,1	40,4	1,9	1,8	1,7	4,1	97,0	96,5	0,5

Таблица Г3 – Проверка адекватности математической модели процесса сульфирования алкилбензолов за 2018 – 2022 гг.

Продолжение таблицы Г.3

	Темпер	атура на	выходе из	Доля несульфир	ованного ос	статка в	Доля АБ	СК в продук	товом
		реактор	a	продукт	овом потоке)		потоке	
	Расч.,	Эксп.,		Расч.,			Расч.,		
Дата	К	К	Δ, %	К	Эксп., К	$\Delta, \%$	К	Эксп., К	Δ, %
19.06.2020	41,3	40,8	1,3	2,0	1,9	3,7	96,8	96,7	0,1
19.07.2020	40,9	40,7	0,4	2,0	1,9	3,2	96,8	96,8	0,1
18.08.2020	41,0	40,8	0,4	1,8	1,7	2,9	97,0	96,4	0,6
17.09.2020	40,6	40,6	0,1	2,0	2,0	2,0	96,6	96,5	0,2
17.10.2020	41,0	41,0	0,0	1,8	1,8	1,1	97,0	96,8	0,2
16.11.2020	40,9	40,5	0,9	1,8	1,8	1,1	96,9	96,5	0,4
16.12.2020	40,9	41,0	0,2	1,7	1,7	0,6	97,0	96,9	0,1
15.01.2021	41,1	40,5	1,5	1,7	1,7	0,6	97,0	96,7	0,3
14.02.2021	40,9	40,9	0,2	1,8	1,8	0,6	97,0	96,9	0,1
16.03.2021	41,0	40,8	0,4	1,9	1,9	1,1	96,8	96,4	0,5
15.04.2021	40,9	42,2	3,3	1,8	1,8	1,1	97,0	96,6	0,4
15.05.2021	41,0	41,0	0,0	1,9	1,9	1,6	97,0	96,9	0,1
14.06.2021	41,1	40,5	1,6	1,8	1,8	1,7	97,0	96,6	0,4
14.07.2021	40,9	40,8	0,2	2,1	2,1	1,9	96,6	96,6	0,0
13.08.2021	40,9	40,4	1,3	1,9	1,9	2,1	96,8	96,7	0,1
12.09.2021	41,2	40,9	0,5	1,9	1,9	2,1	97,0	96,8	0,2
12.10.2021	41,6	40,7	2,1	2,0	2,0	2,5	96,9	96,2	0,7
11.11.2021	40,9	41,0	0,2	1,8	1,9	3,7	97,0	96,4	0,6
11.12.2021	40,9	40,8	0,3	1,7	1,8	3,9	97,0	96,2	0,9
10.01.2022	40,9	40,5	0,9	1,9	2,0	5,0	96,8	96,7	0,1
09.02.2022	41,1	40,9	0,6	1,9	2,0	6,0	97,0	96,9	0,1
11.03.2022	40,9	41,6	1,9	1,8	2,0	8,5	97,0	96,3	0,7
10.04.2022	40,95	41	0,12	1,8	2	10	96,97	96,2	0,8
10.05.2022	40,86	40,9	0,1	1,79	2	10,5	96,97	96,5	0,49
09.06.2022	40,98	40,94	0,1	1,78	2	11	96,99	96,3	0,72
09.07.2022	41,14	40,87	0,66	1,71	2	14,5	97,08	96,2	0,91


Приложение Д. Копии полученных патентов и авторских свидетельств



POCCHINCKAN DELLEPAULIN 路路路路路路 路路路路路路 密 密 密 斑 發發發發發發發發發發 СВИДЕТЕЛЬСТВО о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014612370 密 斑 Программа расчета оптимальных режимов работы 斑 發發發 установки алкилирования бензола олефинами 斑 Правообладатель: Федеральное государственное бюджетное 斑 образовательное учреждение высшего профессионального 密 образования «Национальный исследовательский Томский 密 教教 политехнический университет» (RU) 斑 密 Авторы: Долганова Ирэна Олеговна (RU), Долганов Игорь 容 Михайлович (RU), Ивашкина Елена Николаевна (RU), Иванчина 斑 發發發發發 Эмилия Дмитриевна (RU) Заявка № 2013662491 Дата поступления 30 декабря 2013 г. 斑 斑



密

斑 密

斑

密 密 密 密

密 密 密

密 容

密

密

密

密

密

密 斑

密

斑

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密 密

密

密

密

密

路 密

密

密

密

密

密

Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 25 февраля 2014 г.

> Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

teery Б.П. Симонов

發發發發發

容

密

密

密

斑斑斑斑斑

斑

斑

斑

斑

斑

嶅

樹

嶅

斑

撥

斑

斑

撥

嶅

樹

嶅

撥

撥

密

斑

斑

斑

斑

斑

斑

嶽

盗

嶽

资

嶽

资

资

撥

撥

斑

撥

撥

墢

璨

密

路路

斑

斑

POCCHINCKASI DELLEPAULISI



撥 撥 撥 撥 撥 撥 廢

拹

盗

盗

斑

拹

斑

斑

嶽

盗

盗

盗

盗

斑

盗

斑

盗

密

盗

盗

盗

斑

资

崧

崧

斑

斑

密

密

资

资

密

嵜

嵜

资

斑

搈

璨

斑

斑

斑

崧

资

撥

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2014661066

Моделирующая система прогнозирования динамики образования высокомолекулярных фторорганических ароматических углеводородов в процессе алкилирования бензола олефинами

Правообладатель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (RU)

Авторы: см. на обороте

Заявка № 2014618750

Дата поступления 01 сентября 2014 г. Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 22 октября 2014 г.

> Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

mp Л.Л. Кирий

Авторы: Долганова Ирэна Олеговна (RU), Долганов Игорь Михайлович (RU), Ивашкина Елена Николаевна (RU), Иванчина Эмилия Дмитриевна (RU), Платонов Вячеслав Владимирович (RU)

RU 2017662955



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ (12) ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2017662955	Авторы: Долганов Игорь Михайлович (RU),
Дата регистрации: 21.11.2017	Долганова Ирэна Олеговна (RU), Ивашкина Елена Николаевна (RU),
Номер и дата поступления заявки: 2017618352 10.08.2017	Паппел Кристина Хейновна (RU) Правообладатель:
Дата публикации: <u>21.11.2017</u>	Долганов Игорь Михайлович (RU)
Контактные реквизиты: 634510, г. Томск, с. Тимирязевское, ул. Большая Пионерская, 2; dolganovim@tpu.ru; +7 (960) 978- 43-07	

Название программы для ЭВМ:

Расчет процесса алкилирования бензола олефинами в технологии получения алкилароматических соединений

Реферат:

Программа предназначена для показателей процесса алкилирования бензола олефинами и определения оптимальных режимов ведения процесса в зависимости от состава перерабатываемого сырья. Программа может применяться на заводах по производству алкилароматических соединений. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: расчет состава продуктового потока процесса алкилирования бензола олефинами; расчет температуры на выходе из реактора алкилирования; автоматическое варьирование параметров процесса алкилирования с выявлением оптимального технологического режима; прогнозирование работы установки алкилирования при изменении состава сырья и активности катализатора.

Тип реализующей ЭВМ: IBM PC-совмест. ПК

Язык программирования: Object Pascal, Delphi

Вид и версия операционной системы: Windows XP/Vista/7/8/8.1/10

Объем программы для ЭВМ: 1,51 Мб



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2016663654

Дата регистрации: 13.12.2016

Номер и дата поступления заявки: 2016661076 21.10.2016

Дата публикации: 10.01.2017

Контактные реквизиты: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,ТПУ, отдел правовой охраны результатов интеллектуальной деятельности; abataba@tpu.ru; +7 (3822) 563-950

Название программы для ЭВМ:

Авторы:

Долганова Ирэна Олеговна (RU), Иванчина Эмилия Дмитриевна (RU), Долганов Игорь Михайлович (RU), Ивашкина Елена Николаевна (RU)

Правообладатель:

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (RU)

Расчет совместной работы блоков «алкилирование - регенерация - сульфирование» установки производства линейной алкилбензосульфокислоты

Реферат:

Программа предназначена для расчета показателей совместной работы блоков «алкилирование - регенерация - сульфирование» установки производства линейной алкилбензосульфокислоты и может применяться на нефтеперерабатывающих заводах. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: расчет показателей эффективности работы оборудования с учетом состава сырья реактора алкилирования бензола олефинами; прогнозирование даты возможного нарушения режима работы колонны регенерации НГ-катализатора процесса алкилирования; прогнозирование даты необходимой промывки реактора сульфирования алкилбензолов.

Тип реализующей ЭВМ:	ІВМ РС-совмест. ПК
Язык программирования:	Object Pascal, Delphi
Вид и версия операционной системы:	Windows XP/Vista/7/8/8.1
Объем программы для ЭВМ:	1,51 Mõ

294

RU 2016663654

RU 2016663489



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): Авторы: 2016663489 Долган

Дата регистрации: 08.12.2016

Номер и дата поступления заявки: 2016661070 21.10.2016

Дата публикации: 10.01.2017

Контактные реквизиты:

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», отдел правовой охраны результатов интеллектуальной деятельности; E-mail: abataba@tpu.ru; Тел.:+7 (3822) 563-950 Долганова Ирэна Олеговна (RU), Иванчина Эмилия Дмитриевна (RU), Долганов Игорь Михайлович (RU), Ивашкина Елена Николаевна (RU), Васючка Ксения Анатольевна (RU)

Правообладатель:

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический уни верситет» (RU)

Название программы для ЭВМ: Расчет технологических показателей процесса сульфирования линейных алкилбензолов

Реферат:

Программа предназначена для прогнозирования состава продуктового потока, показателей качества продукта и температуры на выходе из реактора сульфирования линейных алкилбензолов на установке производства линейной алкилбензосульфокислоты и может применяться на нефтеперерабатывающих заводах. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: расчет состава продуктового потока, доли алкилбензосульфокислоты и ее вязкости на выходе из реактора сульфирования; прогноз динамики изменения вязкости алкилбензосульфокислоты в зависимости от состава сырья, поступающего в реактор сульфирования с предыдущих стадий производства.

Тип реализующей ЭВМ:	ІВМ РС - совмест. ПК
Язык программирования:	Object Pascal, Delphi
Вид и версия операционной системы:	Windows XP/Vista/7/8/8.1
Объем программы для ЭВМ:	1,08 M6

RU <u>2021664679</u>



ФЕЛЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ (12) ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства):	Авторы:
2021664679	Иванчина Эмилия Дмитриевна (RU),
Дата регистрации: 10.09.2021	Ивашкина Елена Николаевна (RU), Долганов Игорь Михайлович (RU),
Номер и дата поступления заявки:	Долганова Ирэна Олеговна (RU),
2021663770 07.09.2021	Солопова Анастасия Александровна (RU),
Дата публикации: <u>10.09.2021</u>	Бунаев Аюр Алексеевич (RU)
	Право обладатель:
Контактные реквизиты:	Федеральное государственное автономное
e-mail: oporid@tpu.ru, тел.:	образовательное учреждение высшего образования
8(3822)606-494	«Национальный исследовательский Томский
	политехнический университет» (RU)

Название программы для ЭВМ:

Программный модуль расчета процесса сульфирования в пленочном реакторе с учетом массопереноса через границу раздела фаз и радиальной диффузии

Реферат:

Программа предназначена для расчета концентраций сульфокислоты на выходе из трубчатого реактора с учетом массопереноса через границу раздела фаз «газ-жидкость» и радиального перемешивания по толщине пленки. Программа может применяться в составе специальных и комплексных тренажеров персонала установок сульфирования, а также в качестве одной из составляющих предиктивной системы или цифрового советчика. Программа выполняет следующие функции: загрузка данных из файла MS Excel; расчет концентраций компонентов на выходе из трубчатого реактора; решение системы дифференциальных уравнений методом прогоночных коэффициентов. Тип ЭВМ: IBM PC-совмест. ПК; ОС: Windows XP/2003/Vista/7/8/10.

Язык программирования: Python

Объем программы для ЭВМ: 20 КБ

RU 2022683649



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ (12) ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2022683649	Авторы: Бунаев Аюр Алексеевич (RU),
Дата регистрации: 07.12.2022	Долганов Игорь Михайлович (RU), Долганова Ирэна Олеговна (RU),
Номер и дата поступления заявки: 2022668843 12.10.2022	Зыкова Анастасия Александровна (RU), Ивашкина Елена Николаевна (RU),
Дата публикации: <u>07.12.2022</u>	Сладков Денис Юрьевич (RU)
	Правообладатели: Бунаев Аюр Алексеевич (RU)
	Долганов Игорь Михайлович (RU) Долганова Ирэна Олеговна (RU) Зыкова Анастасия Александровна (RU) Ивашкина Елена Николаевна (RU) Сладков Денис Юрьевич (RU)

Название программы для ЭВМ:

Программный модуль расчета процесса сульфирования в многотрубном пленочном реакторе с учетом диффузии серного ангидрида в жидкую фазу

Реферат:

Программа предназначена для расчета концентраций целевого и побочных продуктов на выходе из многотрубного пленочного реактора сульфирования линейного алкилбензола серным ангидридом с учетом диффузии серного ангидрида в жидкую фазу. Программа может применяться в составе тренажера персонала установок сульфирования линейных алкилбензолов, а также в качестве одной из составляющих цифрового двойника. Функциональные возможности программы включают учет следующих процессов и взаимосвязей между ними: режим течения жидкости в трубчатом реакторе, интенсивность перехода SO3 в жидкую фазу, выделение тепла в ходе химических реакций, изменение скорости химической реакции. Расчет системы дифференциальных уравнений ведется итерационным методом, что позволяет отслеживать изменение параметров процесса по длине аппарата с заданным шагом. Тип ЭВМ: IBM PC- совмест. ПК; ОС: Windows XP/2003/Vista/7/8/10.

Язык программирования: Python

Объем программы для ЭВМ: 903 КБ

RU 2023664126



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации	Авторы:
(свидетельства):	Долганов Игорь Михайлович (RU),
2023664126	Долганова Ирэна Олеговна (RU),
Дата регистрации: 30.06.2023	Ивашкина Елена Николаевна (RU), Сладков Денис Юрьевич (RU),
Номер и дата поступления заявки:	Зыкова Анастасня Александровна (RU),
2023663575 30.06.2023	Аркенова Сания Болатовна (RU)
Дата публикации: 30.06.2023	Правообладатель:
Контактные реквизиты:	образовательное учреждение высшего образовани
e-mail: ip2022@tpu.ru, тел.:	«Национальный исследовательский Томский
8(3822)606-494	политехнический университет» (RU)

Название программы для ЭВМ:

Расчет процесса сульфирования, протекающего в аппарате пленочного типа

Реферат:

Программа предназначена для расчета показателей процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом в многотрубном аппарате пленочного типа с учетом процесса массопеноса через границу раздела фаз и может применяться при оптимизации действующих и проектировании новых реакторов сульфирования пленочного типа. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: - расчет концентраций компонентов на выходе из трубчатого реактора; - исследование влияния скорости воздушного потока на выработку продукта; - расчет равновесных концентраций SO3 в жидкой фазе на основе уравнения Пенга-Робинсона.

Язык программирования: Python

Объем программы для ЭВМ: 1 Мб

POCCHINCRASI (DELIEPAIIIISI



破 疫 疫 疫 疫 疫 疫 疫 致

誑

嶜

斑

嶅

緻

嶜

嶽

撥

路路

濲

嶜

濲

斑斑

密

濲

盗

춼

密

资

緻

濲

斑

嶅

密

嶜

斑

嶜

斑

嶜

誑

嶜

斑

撥

斑

撥

嶽

密

濲

嶜

嶽

撥

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2024660920

Расчет показателей процесса сульфирования алкилбензолов в условиях дезактивации реакционной среды

Правообладатель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (RU)

Авторы: Долганова Ирэна Олеговна (RU), Долганов Игорь Михайлович (RU)



密密路路路

密

宓

密

斑

密

宓

璨

斑

密

宓

密

宓

癈

宓

密

宓

密路

密

宓

密

密

寮璨

掖

嵏

宓

密

宓

密

痰

密

斑

密

褒

密

密

溶溶

密

宓

密

斑

密

Заявка № 2024660365

Дата поступления 14 мая 2024 г. Дата государственной регистрации

в Ресстре программ для ЭВМ 14 мая 2024 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

докомент подписана этехтронной подписаю Саятивания 42006000 186336500 968367304667 IO Водека Эрбан Приз Сергеван Дийствителен с 115 сл 20 ло 02 08 2124

Ю.С. Зубов

Приложение Е. Копии актов внедрения апробации результатов работы

Акт апробации

Компьютерной моделирующей системы процессов алкилирования бензола высшими олефинами и сульфирования алкилбензолов серным ангидридом

Мы, нижеподписавшиеся представители Киришского производственного объединения ООО «Киришинефтеоргсинтез» и Национального исследовательского Томского политехнического университета 27.12.2023 года составили настоящий Акт апробации Компьютерной моделирующей системы процессов алкилирования бензола высшими олефинами и сульфирования алкилбензолов серным ангидридом

в цехе №50 по производству ЛАБ-ЛАБС. Программа предназначена для определения оптимальных технологических параметров технологии получения алкилбензолсульфокислоты путем расчета оптимального расхода НF в регенератор и оптимального соотношения SO₃/алкилбензолы.

Функциями разработанной компьютерной моделирующей системы являются:

- проведение прогнозных расчетов параметров процессов алкилирования и сульфирования с учетом состава перерабатываемого сырья и технологических условий;
- исследование изменения активности НF-катализатора алкилирования при образовании тяжелых ароматических соединений;
- прогнозирование длительность стабильной работы колонны регенерации НГ на основе расчета концентрации фторидов тяжелых ароматических соединений:
- расчет текущего значения активности НF-катализатора алкилирования;
- определение оптимального мольного соотношения SO3/алкилбензолы на стадии сульфирования в зависимости от состава перерабатываемого сырья.
- прогнозирование длительности межпромывочного цикла реактора сульфирования.

От ООО «Киришинефтеоргсинтез»

Начальник uexa No50 LIEX No50 ефтеоргсинте

И.А.Козлов 27.12.2023- Об Долганова И.О. Ивашкина Е.Н.

От ТПУ

Акт о внедрении

Компьютерной моделирующей системы производства синтетических моющих средств, включающая стадии дегидрирования, гидрирования и

алкилирования

Мы, нижеподписавшиеся представители Киришского производственного объединения ООО « Киришинефтеоргсинтез» и Национального исследовательского Томского политехнического университета 15 декабря 2010 года составили настоящий Акт о внедрении Компьютерной моделирующей системы производства синтетических моющих средств, включающей стадии дегидрирования, гидрирования и алкилирования на установку ЛАБ-ЛАБС в научно-производственных целях. Программа предназначена для расчета оптимальных технологических параметров данного процесса и может применяться при исследовании данного процесса, путем обработки результатов тестирования платиновых катализаторов с получением подробной информации о кинетических закономерностях превращения углеводородов.

Разработанная Компьютерная моделирующая система позволяет:

- проводить прогнозные расчеты параметров процесса с учетом специфики перерабатываемого сырья и технологических условий, типа загруженного катализатора;
- исследовать влияние режимов работы установки на селективность процесса и коксонакопление;
- тестировать Pt-катализаторы дегидрирования в условиях конкретной технологии и заданного углеводородного состава сырья;
- в режиме реального времени определять оптимальные технологические параметры проведения процесса на действующем производстве и тем самым увеличить объем основной товарной продукции (при требуемом качестве);
- рассчитывать различные варианты реконструкции действующих установок с целью повышения эффективности их работы.

Внедрение программы позволило повысить ресурсоэффективность технологии производства синтетических моющих средств и подобрать оптимальные режимы эксплуатации оборудования с учетом специфики перерабатываемого сырья и технологической схемы процесса.

От ООО «Киришинефтеоргсинтез»

Начальник ЦЗЛ, к.х.н. Костина Г.В. Главный спенналист технического отдела 000 «КИНЕФ Черноусова КВ

Ивашкина Е.Н. Францина Е.В. Романовский Р.В. Долганов И.М. Фетисова В.А. Долганова И.О.

От ТПУ

Акт о внедрении

Компьютерной моделирующей системы процесса сульфирования алкилбензолов

Мы, нижеподписавшиеся представители **ООО** «**РТСИМ**» и Национального исследовательского Томского политехнического университета 26 декабря 2022 года составили настоящий Акт о внедрении «Компьютерной моделирующей системы процесса сульфирования алкилбензолов» в перечень математических моделей для использования в программном продукте **ООО** «**РТСИМ**» в научно-производственных целях. Программа предназначена для расчета оптимальных технологических параметров процесса сульфирования алкилбензолов и может применяться при исследовании данного процесса с получением подробной информации о кинетических закономерностях превращений углеводородов и механизме реакционной среды в процессе сульфирования.

Разработанная Компьютерная моделирующая система позволяет:

- проводить прогнозные расчета параметров процесса с учетом состава перерабатываемого сырья и технологических условий;
- исследовать влияние режимов работы установки сульфирования на селективность процесса и конверсию;
- исследовать изменение активности реакционной среды при образовании высоковязких компонентов;
- рассчитывать оптимальные режимы работу установки сульфирования, в том числе оптимального расхода серы на сжигание, в зависимости от состава перерабатываемого сырья.

Внедрение компьютерной моделирующей системы дает возможность повысить ресурсоэффективность технологии производства алкилбензосульфокислот и подобрать оптимальные режимы эксплуатации оборудования с учетом специфики перерабатываемого сырья и технологической схемы процесса. Кроме того, моделирующая система может использоваться как часть тренажера, позволяющего сотрудникам сформировать представление о механизмах процесса и тенденциях изменения технологических параметров при изменении воздействующих факторов.

От ООО «РТСИМ»

Генеральный директор Мухаметзянов А.И.

filt



От ТПУ

Долганова И.О Зыкова А.А. Ивашкина Е.Н. Долганов И.М.

Директор ИШПР ТПУ

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

технологической системы моделирования процесса снитеза алкилбензосульфокислоты в образовательном процессе Национального неследовательского Томского политехнического университета

Настоящий акт подтверждает внедрение результатов научно-исследовательской работы сотрудников ОХИ ИШПР ТПУ Долгановой И.О., Зыковой А.А., Долганова И.М. в образовательный процесс подготовки магистров по направлению 18.04.01 «Химическая технология».

В рамках образовательной программы магистратуры «Химическая инженерия» с использованием разработанной авторами технологической системы моделирования процесса синтеза алкилбензосульфокислоты реализуются лабораторные работы и практические занятия по дисциплинам: «Современные химические технологии», «Цифровые двойники химико-технологических процессов», а также «Научноисследовательская работа в семестре».

При реализации образовательной программы магистратуры «Цифровые техпологии в просктировании пефтегазохимических производств» технологическая моделирующая система используется при реализации дисциплины «Математическое моделирование процессов подготовки и переработки углеводородов».

Использование технологической системы моделирования процесса синтеза алкилбензосульфокислоты обеспечивает:

обучение магистрантов технологии сульфирования линейных алкилбензолов на основе использования цифрового двойника процесса;

получение навыков прогнозирования работы промышленного реактора сульфирования с использованием математической модели;

٠ получение навыков оптимизации промыппленного процесса в части оптимального соотношения SO3/ЛАБ на входе в реактор сульфирования;

получение навыков проведения числеппых исследований по влиянию технологических параметров на выход и состав линейной алкилбензосульфокислоты.

Руководитель образовательной

программы магистратуры

«Химическая инженерия» по направлению 18.04.01 «Химическая технология», д.т.н.

Ивашкина Е.Н. М Короткова Е.И.

Руководитель ОХИ, д.т.н.

Акт о внедрении программы для ЭВМ

«Моделирующая система прогнозирования динамики образования высокомолекулярных фторорганических ароматических углеводородов в процессе алкилирования бензола олефинами»

в образовательном процессе ФГБОУ ВО ТУСУР

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014661066

Авторы: Долганова И.О., Долганов И.М., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д.

Правообладатель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Настоящий акт составлен в том, что вышеуказанная программа внедрена в образовательном процессе с 11 января 2022 г. Программа используется при выполнении лабораторных работ студентами федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» по дисциплине «Математическое моделирование объектов и систем управления». Программа обеспечивает выполнение следующих функций:

 тренинг по технологическим закономерностям процесса алкилирования бензола олефинами;

 прогнозирование динамики образования высокомолекулярных фторорганических ароматических углеводородов в колонне регенерации HF;

расчет оптимального расхода HF-катализатора алкилирования на регенерацию;

 проведение исследований по влиянию технологических параметров на состав и бромный индекс линейного алкилбензола.

Заведующий лабораторией "Системного Ганджа Тарас Викторович проектирования и автоматического расчета систем" кафедры КСУП, д.т.н., доцент mu The B. неный секретарь