

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

---

Институт природных ресурсов  
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология  
Кафедра Химическая технология топлива и химической кибернетики

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема работы
<b>Установление природы и механизма образования побочных веществ на стадии сульфирования в технологии ЛАБ-ЛАБС</b>

УДК 661.185.6.094.524.5-044.342

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5Б	Шандыбина Анна Васильевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Научный сотрудник	Долганова Ирэна Олеговна	к.т.н.		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры МЕН	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры ЭБЖ	Раденков Тимофей Александрович	ассистент		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

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

Томск – 2017 г.

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения
<b>Профессиональные компетенции</b>	
P1	Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные <i>знания</i> для создания <i>новых</i> материалов
P2	Применять <i>глубокие знания</i> в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач
P3	Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды
<b>Универсальные компетенции</b>	
P7	Использовать <i>глубокие знания</i> по <i>проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности
P8	<i>Активно</i> владеть <i>иностранном языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации
P10	Демонстрировать <i>глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности

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

---

Институт природных ресурсов  
Направление подготовки (специальность) –18.04.01 Химическая технология  
Кафедра ХТТ и ХК

УТВЕРЖДАЮ:  
Зав. кафедрой ХТТ и ХК  
\_\_\_\_\_ Юрьев Е.М.  
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

магистерской диссертации
--------------------------

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

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ5Б	Шандыбиной Анне Васильевне

Тема работы:

<b>Установление природы и механизма образования побочных веществ на стадии сульфирования в технологии ЛАБ-ЛАБС</b>	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	от 13.12.2017 №762/С

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

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<b>Исходные данные к работе</b>	Объект исследования – реактор сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом. Сырьем - линейный алкилбензол, серный ангидрид. Режим работы – непрерывный Продукт процесса - алкилбензолсульфо кислота. Данные полученные с установки сульфирования используются для расчетов. К продукту имеются
---------------------------------	---

	требования по качеству.	
<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>	1 Обзор литературы процесса сульфирования ЛАБ 2 Объект и методы исследования процесса 3 Экспериментальная часть. Результаты исследования определения природы механизма образования побочных продуктов процесса сульфирования линейных алкилбензолов. 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 5. Социальная ответственность Заключение Список публикаций	
<b>Перечень графического материала</b> (с точным указанием обязательных чертежей)	Технологическая схема получения ЛАБСК, а графики по экспериментальным исследованиям, графики по результатам расчетов на модели	
<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b> (с указанием разделов)		
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>	
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	Креницына Зоя Васильевна, к.т.н., доцент кафедры менеджмента	
«Социальная ответственность»	Раденков Тимофей Александрович, ассистент кафедры ЭБЖ	
<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>		
1 Обзор литературы	1 Literature review	
1.1 Производство ЛАБ и ЛАБСК	1.1 Manufacture of LAB and LABSA	
1.1.1 Комплекс для производства ЛАБ и ЛАБС	1.1.1 Complex for LAB and LABS production	
1.2 Основные типы реакторов сульфирования	1.2. Basic types of sulphonation reactors	
1.2.1 Пленочный реактор	1.2.1 Film reactor	
	1.2.2 Mixing reactor	

1.2.2 Реактор смешения 1.2.3 Многотрубный реактор пленочного типа 1.2.4 ТО-реактор	1.2.3 Multi-tube reactor of film type 1.2.4 TO-reactor 1.3 Mathematical models of the sulfonation process 1.4 Methods of increasing the efficiency of the sulfonation process 1.4.1. Improvement of reactor design
---	--

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	20.02.2017
---	------------

**Задание выдал руководитель:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Научный сотрудник	Долганова Ирэна Олеговна	к.т.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
2ДМ5Б	Шандыбина Анна Васильевна		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа 2ДМ5Б	ФИО Шандыбина Анна Васильевна
-----------------	----------------------------------

Институт Уровень образования	ИПР Магистратура	Кафедра Направление/специальность	ХТТ и ХК Химическая технология
---------------------------------	---------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

### Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения)</li> <li>– опасных проявлений факторов производственной среды (механической природы, термического характера, электрической, пожарной и взрывной природы)</li> <li>– негативного воздействия на окружающую природную среду (атмосферу, гидросферу, литосферу)</li> <li>– чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера)</li> </ul>	<p>Рабочей зоной является - компьютерный класс и химическая лаборатория технологии топлива. В рабочей зоне – химической лаборатории могут влиять следующие вредные факторы: опасные химические реагенты, плохая освещенность помещения, электромагнитное излучение, высокий уровень шума. Опасные факторы: повышенная температура поверхностей оборудования, поражение электрическим током, возникновение пожаров в результате работы с легковоспламеняющимися жидкостями. Выбросы вредные веществ в атмосферу: серосодержащие соединения, предельные и непредельные углеводороды и т.д. Основной угрозой является возникновение чрезвычайных ситуаций техногенного характера.</p>
<p>2. Перечень законодательных и нормативных документов по теме</p>	<p>Федеральный закон № 426-ФЗ от 28 декабря 2013 года «О специальной оценке условий труда». Федеральный закон №184-ФЗ «о техническом регулировании от 27 декабря 2002 года. Федеральный закон № 123-ФЗ от 22.07.2008 г (ред от 10.07 2012г) «Технический регламент о требованиях к пожарной безопасности»</p>
<b>Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:</b>	
<p>1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;</li> <li>– действие фактора на организм человека;</li> <li>– приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);</li> <li>– предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства)</li> </ul>	<p>Наличие вредных веществ (щелочь, серная кислота, различные растворители, серный ангидрид). Недостаточная освещенность помещений. Повышенный уровень шума. Неоптимальные микроклиматические условия в холодное время года. Средства защиты коллективные и индивидуальные.</p>
<p>2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– механические опасности (источники, средства защиты);</li> <li>– термические опасности (источники, средства защиты);</li> <li>– электробезопасность (в т.ч. статическое</li> </ul>	<p>К опасным факторам относят оборудования с повышенной или пониженной температурой поверхности, токоведущие части электрооборудования, повышенное значение напряжения в электрической цепи, молнезащита (необходимо заземление), возникновение пожара. Мы используем</p>

<p>электричество, молниезащита – источники, средства защиты);</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения)</li> </ul>	<p>средства защиты коллективные и индивидуальные.</p>
<p>3. Охрана окружающей среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– защита селитебной зоны</li> <li>– анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы);</li> <li>– анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы);</li> <li>– анализ воздействия объекта на литосферу (отходы);</li> <li>– разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.</li> </ul>	<p>Селитебная зона должна располагаться с наветренной стороны выше по течению реки. На окружающую среду воздействуют вредные вещества: щелочь, серная кислота, различные растворители, серный ангидрид. Они выделяются в процессе проведения исследования.</p> <p>Химическое загрязнение водотоков в результате отмывания химических отходов в канализационную сеть;</p>
<p>4. Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– перечень возможных ЧС на объекте;</li> <li>– выбор наиболее типичной ЧС;</li> <li>– разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;</li> <li>– разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС;</li> <li>– разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий</li> </ul>	<p>Возможные ЧС: пожар, взрыв, разрушение зданий в результате разрядов атмосферного электричества, ураган, землетрясение.</p> <p>Наиболее актуальная ЧС – возникновение пожара. Для его ликвидации необходимо использовать огнетушитель, песок, асбестовое одеяло.</p>
<p>5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны</li> </ul>	<p>Каждому работающему с химическими веществами выдается молоко и средства индивидуальной защиты. Проводятся инструктажи, обучения.</p> <p>-организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны: технический перерыв, полная изоляция от производственных источников шума и вибрации.</p>

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

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
	Раденков Тимофей Александрович	ассистент кафедры ЭБЖ		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5Б	Шандыбина Анна Васильевна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2ДМ5Б	Шандыбина Анна Васильевна

<b>Институт</b>	<b>ИПР</b>	<b>Кафедра</b>	<b>ХТТ и ХК</b>
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология

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

<i>1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Бюджет научного исследования должен обеспечить полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям.</i>
<i>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>Методические указания по разработке раздела</i>
<i>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>Отчисления на социальные нужды в 2017 году составляет 30 %</i>

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

<i>1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	<i>1.1 Потенциальные потребители результатов исследования 1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения 1.3 Диаграмма Исикава 1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации 1.5. Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования</i>
<i>2. Разработка устава научно-технического проекта</i>	<i>2.1. Устав проекта 2.2. Организационная структура проекта  2.3 Ограничения и допущения проекта</i>
<i>3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	<i>3.1. Иерархическая структура проекта 3.2. Контрольные события проекта 3.3. План проекта 3.4. Бюджет научного исследования 3.5. Организационная структура проекта 3.6. Потенциальные риски</i>
<i>4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	<i>4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования</i>

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):**

<i>1. Диаграмма Исикава 2. Сегментирование рынка 3. Оценка конкурентоспособности технических решений 4. График проведения и бюджет НТИ</i>
--

5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ  
6. Потенциальные риски

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры менеджмента	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5Б	Шандыбина Анна Васильевна		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 132 стр., 39 рис., 39 табл., 1 схему, 45 источника литературы, 3 прил.

Ключевые слова: сульфирование, линейный алкилбензол, алкилбензолсульфоокислота, несульфлируемый остаток, ароматические углеводороды, серный ангидрид, математическое моделирование.

Объектом исследования является процесс и реактор сульфирования в технологии ЛАБ-ЛАБС.

Цель работы – определить природу и механизм образования побочных веществ процесса сульфирования ЛАБ серным ангидридом .

В работе выполнены исследования определения природы образования побочных веществ, а также детально изучен механизм этих реакций в процессе сульфирования ЛАБ. Произведен анализ производственных данных за период с 2016 г. по 2017 г., представлены результаты прогнозирования процесса сульфирования с помощью компьютерной моделирующей системы.

Научно-исследовательская работа направлена на установление и изучение природы образования побочных веществ, о том как минимизировать их количество, определить закономерности, которые послужат основой для разработки рекомендаций по изменению технологических параметров процесса сульфирования ЛАБ серным ангидридом для повышения его эффективности в части качества алкилбензолсульфоокислоты.

Степень внедрения: результаты исследований переданы для апробации на промышленную установку сульфирования ООО «КИНЕФ».

Область применения – нефтехимия, бытовая химия.

В будущем планируется расширение и совершенствование моделирующей программы и ее применение на технологической установке.

## Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

### Определения

В данной работе применимы следующие термины с соответствующими определениями:

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

**Линейный алкилбензолсульфонат (ЛАБС):** смесь изомеров натриевых солей алкилбензолсульфокислот, с общей формулой  $R-C_6H_4NaSO_3$ , где R - радикал (общая формула  $C_nH_{2n+1}$ , где  $n=9-14$ )

### Сокращения

**АБСК** – алкилбензолсульфокислота;

**СМС** – синтетические моющие средства;

**ПАВ** – поверхностно-активные вещества;

## Оглавление

Введение.....	15
1 Обзор литературы.....	16
1.1 Производство ЛАБ и ЛАБСК.....	17
1.1.1 Комплекс для производства ЛАБ и ЛАБС.....	20
1.2 Основные типы реакторов сульфирования.....	21
1.2.1 Пленочный реактор.....	22
1.2.2 Реактор смешения.....	23
1.2.3 Многотрубный реактор пленочного типа.....	24
1.2.4 ТО-реактор.....	26
1.3 Математические модели процесса сульфирования.....	27
1.4 Способы повышения эффективности протекания процесса сульфирования.....	34
1.4.1 Совершенствование конструкции реактора.....	36
1.1.1 Повышение селективности процесса.....	38
1.2 Механизм образования побочных соединений в процессе сульфирования линейных алкилбензолов.....	39
1.3 Возможные причины изменения цвета АБСК.....	40
1.4 Стабилизация цвета АБСК.....	42
2 Объект и методы исследования.....	43
2.1 Технологическая схема установки сульфирования линейных алкилбензолов олеумом.....	43
2.2 Химизм процесса сульфирования.....	48
2.3 Механизм реакции сульфирования.....	49
3 Результаты исследования по определению природы образования побочных веществ процесса сульфирования линейных алкилбензолов.....	51
3.1 Результаты экспериментальных исследований качественного состава продуктовой смеси процесса сульфирования методом ИК-спектроскопии...53	
3.2 Разделение смеси АБСК и качественный анализ несulfированного остатка.....	55
3.2.1 Результаты экспериментальных исследований качественного состава несulfированного остатка методом ИК-спектроскопией.....	58
3.2.2 Экспериментальные исследования несulfируемого остатка АБСК методом ГХ-МС (хромато-масс-спектрометрии).....	60
3.3 Экспериментальные исследования по определению степени окраски растворов алкилбензосульфокислоты.....	67
3.4 Стабилизации цвета АБСК.....	73

3.5	Применение математической модели процесса сульфирования для прогнозирования графика оптимальной подачи серы по ходу межпромывочного цикла реактора.....	75
3.5.1	Давление рецикла АБСК как критерий необходимости промывки реактора сульфирования и его зависимость от содержания ароматики в сырье.....	77
3.5.2	Анализ связи между давлением рецикла и вязкостью АБСК.....	79
3.5.3	Исследование влияния ароматики на показатели процесса сульфирования.....	80
3.6	Исследование влияния мольного соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования на показатели работы реактора сульфирования.....	82
3.7	Оптимальное дозирования серы на сжигание.....	84
3.7.1	Анализ показателей процесса сульфирования в течение межпромывочных циклов.....	87
4	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	91
4.1	Предпроектный анализ.....	91
4.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования.....	91
4.1.2	Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	92
4.1.3	Диаграмма Исикава.....	94
4.1.4	Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	94
4.1.5	Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования.....	96
4.2	Инициация проекта.....	96
4.2.1	Цели и результат проекта.....	97
4.2.2	Организационная структура проекта.....	97
4.2.3	Ограничения и допущения проекта.....	99
4.3	Планирование управления научно-техническим проектом.....	99
4.3.1	Иерархическая структура работ проекта.....	99
4.3.2	Контрольные события проекта.....	100
4.3.3	План проекта.....	101
4.3.4	Бюджет научного исследования.....	103
4.3.5	Организационная структура проекта.....	107
4.3.6	Потенциальные риски.....	108
4.4	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	109

4.4.1	Оценка сравнительной эффективности исследования.....	109
5	Социальная ответственность.....	113
5.1	Анализ вредных факторов производственной среды.....	113
5.2	Анализ опасных факторов производственной среды.....	118
5.2.1	Термические опасности.....	118
5.2.2	Электробезопасность.....	119
5.2.3	Пожаровзрывоопасность.....	120
5.3	Охрана окружающей среды.....	121
5.4	Защита в чрезвычайных ситуациях.....	122
5.5	Особенности законодательного регулирования проектных решений.....	123
	Заключение.....	125
	Список публикаций.....	126
	Список используемых источников.....	128
	Приложение А	
	Приложение Б	
	Приложение В	

## **Введение**

В 2008 году мировое производство поверхностно-активных веществ составило 13 миллионов тонн, достигающих товарооборота 24,33 миллионов долларов США в 2009, что означает прирост на 2% по сравнению с предыдущим годом.

В настоящее время наблюдается устойчивый рост производства ПАВ приблизительно 2,8–4,0% в год [1]. Заводы сульфирования, производящие в основном анионные поверхностно-активные вещества, находятся во всем мире, их мощности колеблются от 3.000 до 50.000 тонн / год. По крайней мере, 800 заводов по сульфированию, как оценивается, в настоящее время находятся в эксплуатации во всем мире. Тем не менее, около 20% мирового производства (2.500.000 тонн / год) сосредоточены в Соединенных Штатах, Западной Европе и Японии [2].

Все увеличивающийся спрос на поверхностно-активные вещества и развитие связанных с ними отраслей (главным образом бытовой химии) [3] способствуют увеличению их производства и инвестиций в освоение новых мощностей. Уже сейчас (по отзывам потребителей) существует дефицит линейных алкилбензолсульфонатов на отечественном рынке, который восполняется менее эффективными ПАВ или импортными, более дорогими аналогами. [4]

Для повышения эффективности производства для начала требуется выявить причину, почему селективность процесса не близка к 1. Для этого необходимо выявить связь между технологическими параметрами и составом сырья, определить какие побочные продукты образуются, изучить их природу и влияние на качество конечного продукта АБСК, по результатам можно дать рекомендации по ограничению содержания побочных веществ.

Целью данной работы является установление природы и механизма образования побочных продуктов в процессе сульфирования линейных

алкилбензолов. Изучение закономерностей процесса сульфирования, выявить проблемы в производстве и позволит разработать рекомендации по ограничению содержания примесей в сырье, ухудшающих выход и качество продуктов, что позволит повысить эффективность технологии производства алкилбензолсульфокислоты.

В качестве экспериментальных данных были взяты данные мониторинга реакторного блока цеха по производству алкилбензолсульфонатов ООО «КИНЕФ».

## **1 Обзор литературы**

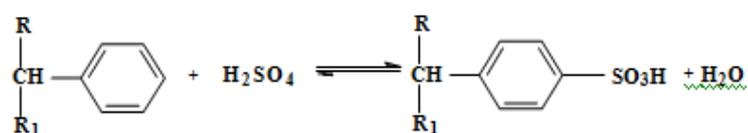
В настоящий момент в мире ежегодно возрастает спрос на синтетические моющие средства (СМС) на основе ПАВ. В качестве основного компонента синтетических моющих средств являются линейные алкилбензолсульфонаты, обладают хорошей растворимостью в воде любого качества, отличными моющими свойствами, технологичностью изготовления, экологической безопасностью за счет хорошей биоразлагаемости

Линейные алкилбензолсульфонаты (ЛАБС) представляют собой химические вещества с насыщенной углеводородной цепью от 10 до 13 атомов углерода, которые связаны с одной или несколькими сульфогруппами. Эти вещества являются одни из распространенных анионов, необходимые для производства синтетических моющих средств. Алкилбензолсульфокислоту (АБСК) получают на ООО «КИНЕФ» в три последующие стадии: 1) дегидрирование парафинов с получением олефинов на Pt-катализаторе; 2) алкилирование бензола олефинами с получением линейных алкилбензолов (ЛАБ). Процесс проводится с использованием HF-катализатора, который подвергают регенерации в аппарате колонного типа; 3) сульфирование ЛАБ с получением АБСК [1].

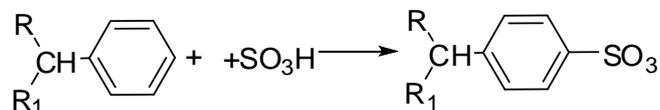
## 1.1 Производство ЛАБ и ЛАБСК

В основе процесса получения товарного алкилбензолсульфоната являются следующие стадии: сульфирование алкилбензолов и нейтрализация сульфокислот. В качестве сульфирующих агентов применяют серную кислоту, олеум и триоксид серы.

Сульфирование алкилбензолов приводит к замене атома водорода в ароматическом кольце на сульфогруппу  $-SO_3H$ . Продуктами реакции являются сульфоновые кислоты, которые можно рассматривать как производные серной кислоты, в молекуле которой одна или обе гидроксильные группы замещены углеводородными остатками [2].



Реакция подчиняется механизму электрофильного замещения SE. Молекулы серной кислоты, реагируя друг с другом, образуют электрофильные частицы  $\text{HSO}_3^+$ .



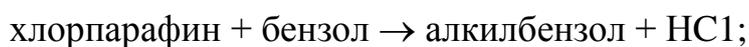
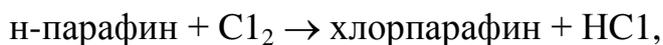
Так же как и в сульфатировании, перспективным сульфатирующим агентом является триоксид серы. Лимитирующей стадией процесса является стадия образования  $\sigma$ -комплекса.  $\pi$ -комплекс образуется быстро. На заключительной стадии проводят нейтрализацию алкилсульфоновых кислот. В качестве нейтрализатора применяют 8 - 10 % раствор гидроксида натрия. Температура нейтрализации 45-50 °С, pH среды после нейтрализации должен составлять 7,5 - 8,5.

В связи с ужесточением требований к биоразлагаемости ПАВ в рецептуры современных СМС вводят преимущественно не алкилбензолсульфонаты, а алкилсульфонаты – производные серной кислоты, в молекуле которой одна или обе гидроксильные группы замещены углеводородными остатками. Их получают сульфохлорированием или

сульфоокислением предельных углеводородов. Продуктом реакции является хлорангидрид алкансульфоновой кислоты.

Основными методами производства ЛАБ, который является сырьем для производства анионоактивного ПАВ — сульфонола и некоторых других, используемыми в настоящее время в промышленности, являются [2-3]:

- хлорирование *n*-парафинов с последующим алкилированием бензола хлорпарафином в присутствии хлористого алюминия по реакциям:

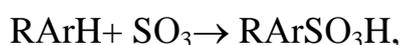
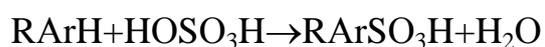


- хлорирование *n*-парафинов с последующим дегидрохлорированием и алкилированием бензола полученными олефинами в присутствии катализатора — хлористого алюминия;
- дегидрирование *n*-парафинов в олефины с последующим алкилированием ими бензола в присутствии катализатора — фтористого водорода с получением ЛАБ.

Первые два метода являются более старыми и требующими больших затрат. Третий метод, разработанный фирмой UOP в 60-х годах на базе имеющегося процесса производства высокооктанового компонента бензинов, является экономически более выгодным. Поэтому, начиная с конца 60-х годов, строились установки, работающие только по этому методу. До середины 60-х годов для производства алкилбензола в качестве сырья использовался бензол и тетрамеры пропилена. В результате алкилирования получали изододецилбензол, который имел низкую биохимическую разлагаемость (т.е. способность разлагаться в естественных водоемах под действием имеющихся там микроорганизмов на простейшие химические соединения — углекислый газ, воду и сульфаты), что привело со временем к накоплению в природных водах ПАВ, произведенных на его основе, и необходимости принятия экстренных мер по его замене в композициях СМС.

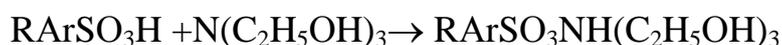
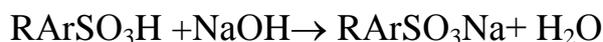
С 1996 г. в промышленности освоен новый метод производства ЛАБ, так называемый процесс Детол, разработанный совместно фирмами Repressa (Испания) и UOP, основанный на алкилировании бензола олефинами нормального строения при использовании вместо вредного катализатора HF нового твердого катализатора [2].

ЛАБ сам по себе не является поверхностно-активным веществом, поэтому его подвергают сульфированию — присоединению молекулы серного ангидрида  $\text{SO}_3$ , в результате чего получается АБСК — алкилбензолсульфо кислота:



где R — углеводородный радикал от  $\text{C}_{10}$  до  $\text{C}_{14}$ , ArH — бензол.

АБСК может использоваться как компонент СМС только после ее нейтрализации различными щелочами, например, триэтаноломином, с целью получения нейтрального или слегка щелочного продукта:



Присоединение серного ангидрида может осуществляться различными способами. Раньше в промышленности был распространен метод сульфирования олеумом — серной кислотой с растворенным в ней серным ангидридом. В результате получался продукт невысокого качества, в котором присутствовало большое количество продуктов побочных реакций.

Более прогрессивным стал метод сульфирования ЛАБ газообразным серным ангидридом в, так называемых, реакторах пленочного типа, которые были разработаны и внедрены в промышленность чуть более 30 лет назад фирмами Bollestra, Chemithon и другими. В таких реакторах получается продукт высокого качества, и данный метод производства в настоящее время является основным в промышленности.

### 1.1.1 Комплекс для производства ЛАБ и ЛАБС

Такой комплекс в России был построен на Киришском НПЗ в 1996 г. на основе технологии UOP (производство линейных алкилбензолов), югославской фирмы "Прва Искра" и американской фирмы Chemithon (сульфирование). Комплекс включает в себя ряд технологически связанных блоков [3]:

-предварительного фракционирования смеси н-парафинов с числом углеродных атомов в ней от 10 до 20. В этом блоке производится целевая фракция нормальных парафинов  $C_{10}-C_{13}$ ;

-дегидрирования фракции  $C_{10}-C_{13}$  с применением процессов Пакол и Дефайн, в результате чего получается смесь н-моноолефинов и н-алканов — сырье для следующего блока - алкилирования;

-фтористоводородного алкилирования бензола моноолефинами с получением линейных алкилбензолов с числом углеродных атомов в алкильной цепи от 10 до 14;

-сульфирования полученных в процессе алкилирования ЛАБ серным ангидридом ( $SO_3$ ) с получением алкилбензолсульфоновой кислоты (АБСК) и линейных алкилбензолсульфонатов (ЛАБС).

Блок-схема потоков комплекса производства ЛАБ, ЛАБС представлена на рис. 1.



Рисунок 1 – Блок-схема потоков комплекса производства ЛАБ и ЛАБС

Потоки: I - н-парафины с установок Парекс; II – фракция н-парафинов  $C_{10}-C_{13}$ ; III - фракция н-парафинов  $C_{14}-C_{17}$ ; IV - фракция н-

парафинов  $C_{18}$  и выше; V – ВСГ; VI – смесь n-парафинов и моноолефинов;  
VII – рециркулирующие n-парафины; VIII – бензол с установки; IX –  
тяжелый алкилат; X – линейные алкилбензолы (ЛАБ); XI – сера с установки  
элементарной серы; XII – линейная алкилбензолсульфокислота (ЛАБСК);  
XIII – щелочь NaOH; XIV – линейный алкилбензолсульфонат натрия  
(ЛАБСNa)

## 1.2 Основные типы реакторов сульфирования

Конструкция реактора, используемая в процессе сульфирования, должна соответствовать требованиям, которые предъявляются в зависимости от того, какой целевой продукт необходимо получить. В первую очередь, при выборе типа реактора следует учитывать, что сульфирование газо-воздушной смесью органического реагента является быстрой реакцией [4-5]. Стоит отметить, что современные технологии сульфирования подразумевают протекание реакции под низким давлением, однако с целью интенсификации процесса, предлагаются новые методики, в частности, сульфирование под высоким давлением через адсорбирование  $SO_3$  на поверхности активированного угля с образованием сконденсированной фазы  $CO_2-SO_3$ . Скорость, при которой происходит истинная реакция с органическим соединением колеблется в широких пределах. Так, например,  $\alpha$ -олефины подвергаются сульфированию намного быстрее, чем алкилбензолы с  $SO_3$ . Крайне важно, чтобы концентрация  $SO_3$  в газовой смеси поддерживалась на достаточно низком уровне, а также газ должен приходить в единый контакт с жидким реагентом как можно быстрее. Кроме того, интенсивное перемешивание в жидкой фазе должно поддерживаться в течение всей реакции. Реакция сульфирования является экзотермической, теплота реакции составляет около 40 ккал/моль [5]. Отвод тепла должен быть очень быстрым, чтобы поддерживать оптимальную температуру в реакторе, которая влияет на неизменность определенного значения вязкости продукта процесса, а также для предотвращения локальных перегревов. В связи с этим на сегодняшний день в мире присутствует целый ряд реакторов

сульфирования, которые значительно отличаются друг от друга с технической и инженерной точки зрения.

### **1.2.1 Пленочный реактор**

Процесс сульфирования ЛАБ производится в специальном пленочном реакторе [6].

Принципиальная конструкция пленочного реактора приведена на рисунке 2. Он состоит из двух цилиндров, расположенных один в другом. Кольцевое пространство между этими цилиндрами составляет 7,6-7,9 мм и именно оно является реакционным пространством.

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

Серный ангидрид поступает через верх реактора, проходит в кольцевое пространство, где мгновенно происходит сульфирование с образованием ЛАБСК, которая поступает в нижнюю часть пленочного реактора. Процесс экзотермический, поэтому тепло реакции отводится охлажденной водой, которая циркулирует через оболочки-рубашки на каждом цилиндре снизу вверх. Дозировка ЛАБ осуществляется постоянно и равномерно распределяется по поверхности цилиндров [6].

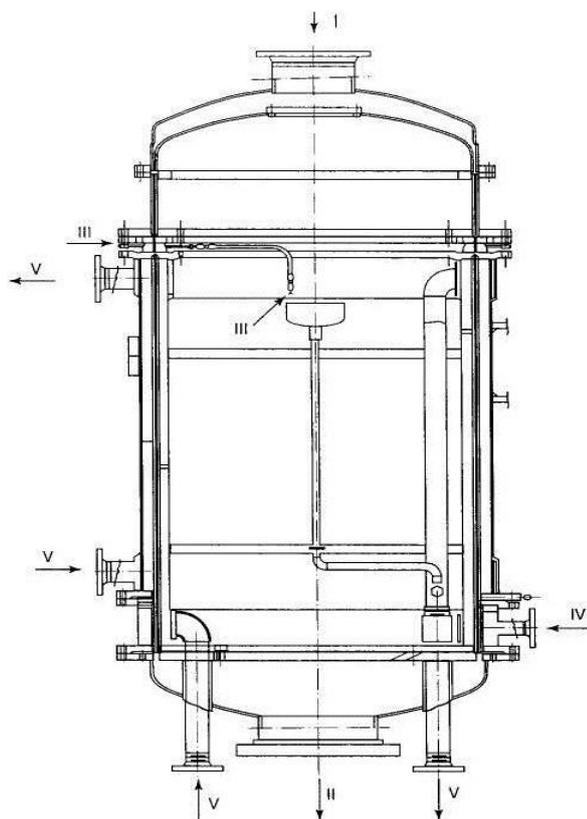


Рисунок 2 – Конструкция пленочного реактора сульфирования.

Потоки: I – серный ангидрид  $\text{SO}_3$ ; II – продукт сульфирования; III – ЛАБ;  
IV – рециркулят; V – охлажденная вода.

### 1.2.2 Реактор смешения

Данный тип реакторов является самым ранним, который начал активно использоваться в промышленности [7].

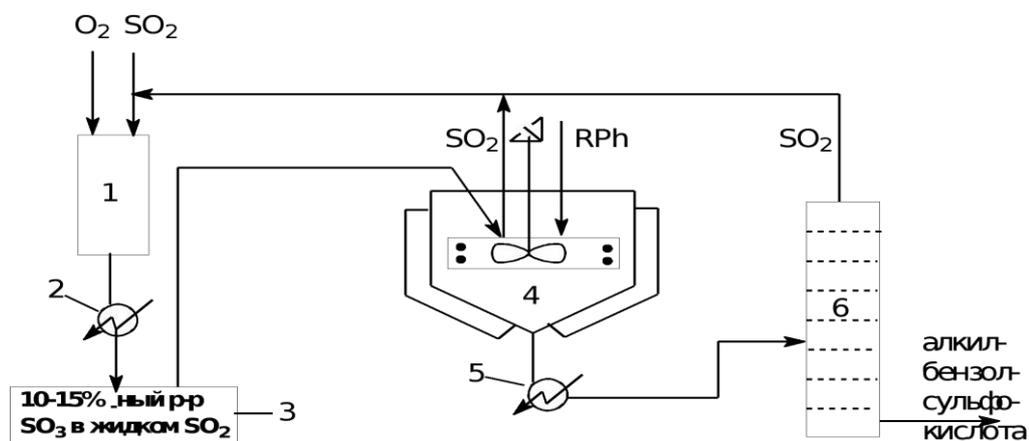


Рисунок 3 – Схема получения ЛАБСК в реакторе смешения

1 – блок окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ ; 2 – холодильник; 3 – сборник; 4 – реактор;  
5 – подогреватель; 6 – испаритель.

Частичное окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  осуществляется техническим кислородом в блоке 1. Продукты окисления после охлаждения и конденсации в холодильнике 2 собирают в сборнике 3 в виде 10-15%-ного раствора  $\text{SO}_3$  в жидком  $\text{SO}_2$ . Этот раствор и раствор алкилбензола в жидком  $\text{SO}_2$  подают на мешалку в центр тарелки реактора 4. Реактор представляет собой охлаждаемый через рубашку сосуд, внутри которого расположена тарелка с бортиком (стакан), охлаждающими змеевиками и мешалкой. Частично прореагировавшая смесь стекает через бортик тарелки на охлаждаемую стенку корпуса аппарата. Здесь в падающей тонкой пленке жидкости реакция завершается, и большая часть  $\text{SO}_2$  удаляется через верх реактора. Жидкость, выходящая из нижней части реактора еще содержит 5-7%  $\text{SO}_2$ , и для удаления последнего ее подогревают и направляют в вакуумный испаритель 5, после чего она стекает в сборник 7 и поступает на дальнейшую переработку. Газообразный  $\text{SO}_2$  возвращается в блок 1.

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

### **1.2.3 Многотрубный реактор пленочного типа**

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

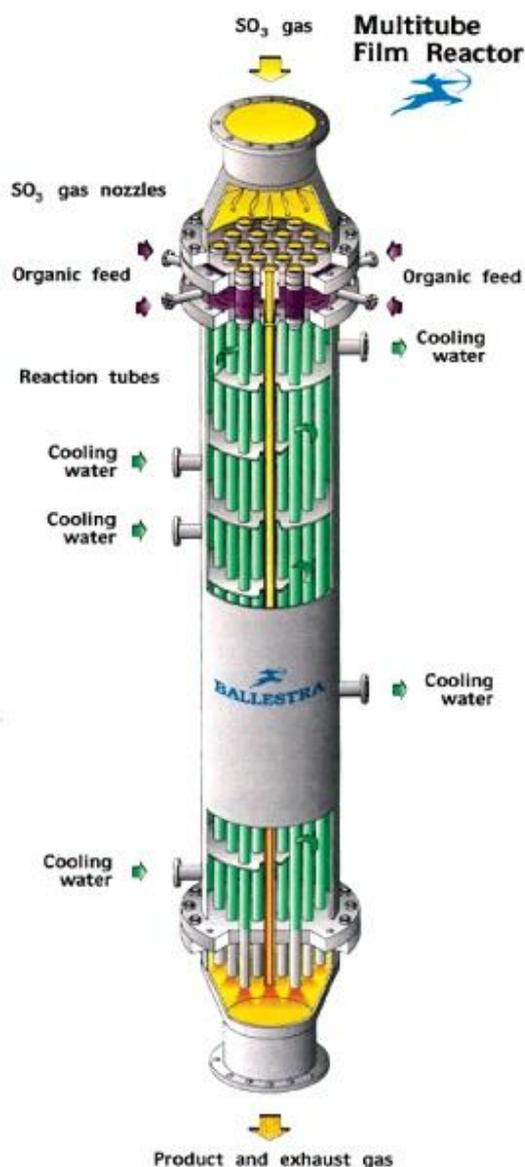


Рисунок 4 – Конструкция многотрубного пленочного реактора (19 труб)

Реактор состоит из вертикальных реакторных труб, расположенных как в кожухотрубном теплообменнике, 25,4 мм внутренний диаметр и 6 м в длину. Одна труба имеет пропускную способность примерно 40 кг/ч линейного алкилбензосульфокислоты (ЛАБС) и, используя 5% -ный раствор газообразного триоксида серы, работает со скоростью газа примерно 30 м /с [8]. Мощность такого реактора зависит от количества труб. Обычный пленочный реактор содержит в своей конструкции только одну трубу, в то время как большой производственный многотрубный пленочный реактор может состоять из 144 труб (мощность приблизительно 5,5 т / ч ). Условия

сульфирования в реакторе могут быть отрегулированы путем изменения пропускной способности исходного сырья (это означает соответствующее изменение пропускной способности и триоксида серы), путем изменения температуры охлаждающей жидкости и путем изменения молярного отношения триоксида серы к сырью (изменение этого параметра было ограничено, так как необходимо было достичь высокую конверсию и избежать пересульфирования, что приводит к чрезмерному выходу побочного продукта и ухудшению цветности) [8].

#### 1.2.4 ТО-реактор

Совершенно новый тип реактора – ТО-реактор, разработанный компанией «Lion Fat and Oil Co., Ltd.» – лидером на японском рынке производства бытовой химии и косметики [9]. Принципиальным отличием данного типа реактора от пленочного является следующее:

1) Внутри реактора создаются условия для идеального "изотермического сульфирования". То есть для достижения "изотермического сульфирования", создается "инертный газовый поток", таким образом, что воздух, подается между разбавленным  $SO_3$  и стекающим пленкой органическим соединением на стенке реактора так, чтобы смягчить доступ  $SO_3$  на пленку исходного материала. Схема движения газов внутри реактора представлена на рисунке 5.

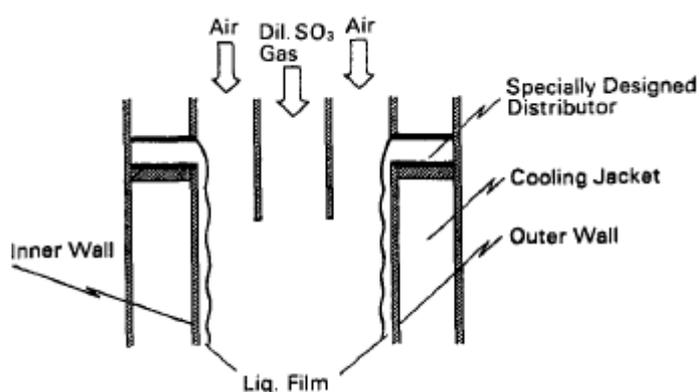


Рисунок 5 – Схема потоков в ТО-реакторе

2) Еще одним техническим преимуществом является наличие специального устройства, которое распределяет органическую пленку однородной толщины на стенке реактора [10].

### **1.3 Математические модели процесса сульфирования**

Эффективность процесса сульфирования, в конечном счете, определяет состав алкилбензолсульфокислоты (АБСК) и, соответственно, качество синтетического моющего средства. Поэтому поддержание оптимальных условий процесса сульфирования ЛАБ важно и необходимо. Трудность оптимизации заключается в многофакторной технологии и взаимном влиянии процессов получения АБСК. Это можно успешно решить с помощью использования методов математического моделирования и разработанных систем компьютерного моделирования, которые принимают изменения в большом числе контрольных параметров.

Так в 2012 году Фостер Н.С. (Колумбия) разработал математическую модель реактора сульфирования, где важными являются: влияние межфазного сопротивления на границе раздела газ-жидкость, а также тепло- и массоперенос. Модель учитывает варьирование физических свойств с изменением температуры, и прогнозирует изменение температуры температуры на границе раздела газ-жидкость в осевом направлении и средней толщине жидкой пленки вдоль длины реактора. Знания о распределении температуры вдоль реактора важно для контроля качества продукта, так как для сильно экзотермических реакций при определенных условиях может привести к ухудшению продукта[11].

Уравнения, описанные ниже, учитывают массу и импульс теплопередачи. При разработке этих уравнений рассматривалась турбулентная диффузия для массопереноса в сочетании с химической реакцией, согласно с теорией о теплопередачи.

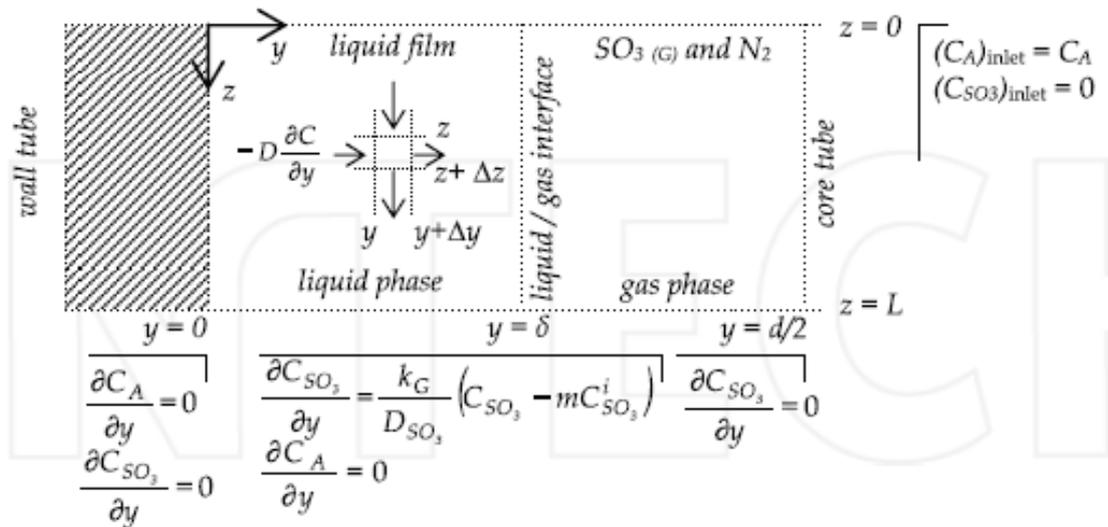


Рисунок 6 - Массовый баланс, включающий граничные условия между фазами жидкость / газ и поверхностью твердой стенки.

Предполагается, что баланс массы для взаимодействия  $\text{SO}_3$  (г) с жидкостью может также применить к реагенту в жидкой фазе, где происходит реакция.

$$v_z \frac{\partial C_{\text{SO}_3}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ (D_{\text{SO}_3} + D_T) \frac{\partial C_{\text{SO}_3}}{\partial y} \right] - r \quad \delta \leq y \leq \frac{d}{2} \quad (1)$$

$$v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ (D_A + D_T) \frac{\partial C_A}{\partial y} \right] - r \quad 0 \leq y \leq \delta \quad (2)$$

Данные уравнения описывают установившееся равновесие массы на поглощающей части А в жидкой фазе [11].

Для экзотермических реакций, таких как сульфирование, может выделяться большое количество тепла, поэтому составляется тепловой баланс.

$$v_z \frac{\partial \rho c T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ -k_L \frac{\partial T}{\partial y} \right] + (\Delta H)r \quad (3)$$

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{k_\omega \frac{d_{lm}}{d_{cx}}} + \frac{1}{h_\omega \frac{d_{cx}}{d_c}} \quad (4)$$

Уравнения переноса тепла следуют аналогии Прандтля и эквивалентны уравнениям, использованным для массопереноса.

$$\frac{h_G}{u} = 0,8Sc^{-0,704} \quad (5)$$

Математическая модель разработанная [12] учитывает теплоперенос, скорость реакции и перепад давления в реакторе.

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (6)$$

Таблица 1-Кинетические показатели процесса сульфирования

Reaction	Kinetic rate $r$ ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	Pre-exponential factor $k_0$	Activation energy $E_a$ ( $\text{J.mol}^{-1}$ )	Enthalpy of reaction $\Delta H$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
R1	$k[\text{LAB}][\text{SO}_3]^2$ <sup>a</sup>	$10^{04} \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$ <sup>a</sup>	10500 <sup>a</sup>	- 170 <sup>a</sup>
R2	$k[\text{LAB}][\text{Pyro}]$	$10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ <sup>b</sup>	45000	- 70 <sup>a</sup>
R3	$k[\text{LAS}][\text{SO}_3]$	$10^{08} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ <sup>b</sup>	54300 <sup>a</sup>	- 100 <sup>a</sup>
R4	$k[\text{Pyro}]^2$	$10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ <sup>b</sup>	56000	0
R5	$k[\text{LAS}][\text{Pyro}]$	$10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ <sup>b</sup>	56000	0

Первой фазой математического моделирования является развитие схемы реакций сульфирования. С применением квантово-химического метода РМЗ, выполнили расчеты для определения термодинамической вероятности возникновения реакций в процессе сульфирования на основе схемы превращений [13].

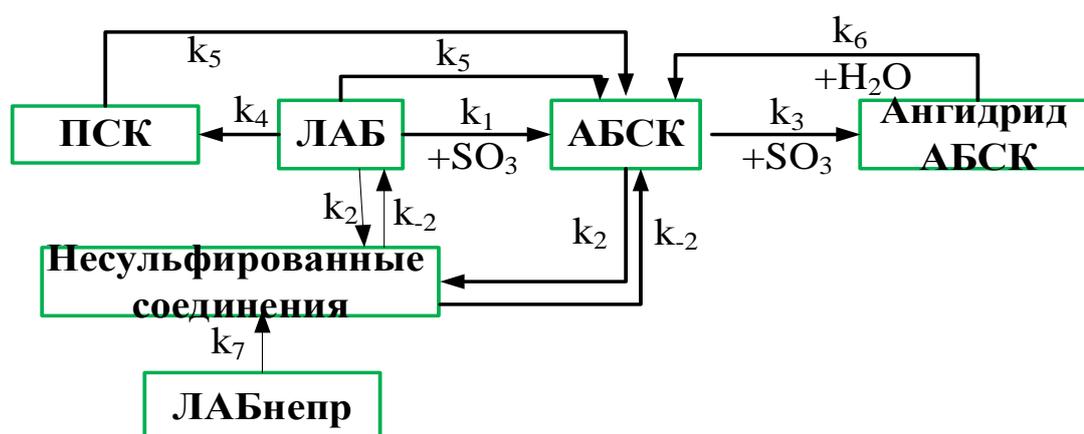


Рисунок 7 - Схема превращений углеводородов в процессе сульфирования

На основании выбранной схемы превращений были составлены выражения для скоростей реакций процесса сульфирования:

$$\begin{aligned}
 W_1 &= k_1 \cdot C_{\text{ЛАБ}} \cdot C_{\text{SO}_3} \\
 W_2 &= k_2 \cdot C_{\text{АБСК}} \cdot C_{\text{ЛАБ}} \\
 W_{-2} &= k_{-2} \cdot C_{\text{несульфир.Соед.}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \\
 W_3 &= k_3 \cdot C_{\text{АБСК}}^2 \cdot C_{\text{SO}_3} \\
 W_4 &= k_4 \cdot C_{\text{ЛАБ}} \cdot C_{\text{SO}_3}^2 \\
 W_5 &= k_5 \cdot C_{\text{ПСК}} \cdot C_{\text{ЛАБ}} \\
 W_6 &= k_6 \cdot C_{\text{ангидридАБСК}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \\
 W_7 &= k_7 \cdot C_{\text{ЛАБнепр}} \cdot C_{\text{SO}_3}
 \end{aligned} \tag{7}$$

Математическая модель процесса сульфирования при допущении о режиме идеального смешения имеет вид [13]:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \frac{C_i - C_i^0}{\tau} + \sum W_j \\ \rho C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{T - T_0}{\tau} + \sum_{j=1}^n W_j Q_j^{\text{x.p.}} \end{cases} \tag{8}$$

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

$C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента, моль/л;  $k_j$  – константа скорости  $j$ -ой реакции, л/(моль·с);  $\tau$  – время контакта, сек;  $Q_j$  – тепловой эффект химической реакции, Дж/моль;  $W_j$  – скорость химической реакции, м<sup>3</sup>/(моль·с);  $C_p$  – массовая теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг·К);  $\rho$  – плотность реакционной смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $T$  – температура, К, [13].

Математическая модель пленочного реактора сульфирования трибцилбензола разработанная индийским инженером Аканкша предполагает поглощение газообразных частиц вещества А в тонкую жидкую пленку, где происходит мгновенное взаимодействие с жидкой фазой В с выделением большого количества тепла. Пленка считается полностью ламинарной и газ является полностью турбулентным. Математическая модель разработана для двух фаз: жидкой и газообразной [14].

Газовая фаза.

Поскольку реакция между жидкостью и растворенными газообразными веществами происходит очень быстро, предполагается, что скорость реакции регулируется скоростью массопереноса от насыпного газа к границе раздела.

$$j_A = k_G(p_A - p_i) \quad (9)$$

где  $p_i = 0$ ;

$$\frac{d(\omega_G Y_A)}{dz} = -k_G p_A \quad (10)$$

$$X_A = 1 - \exp\left(-\frac{k_G P}{\omega_G} Z\right) \quad (11)$$

Теплоперенос для газовой фазы выглядит так:

$$\frac{d(\omega_G c_G T_G)}{dz} = h_G (T_{y=\delta} - T_G) \quad (12)$$

Для жидкой фазы приводят баланс эффектов импульса и тепловой баланс.

$$u_z \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2} \right) + S(Z, Y) \quad (13)$$

где источника тепла  $S(Z, Y)$ , который, как правило, обусловлен химической реакцией внутри пленки, заменяется на источник тепла на границе раздела фаз;

$$k_L \frac{\partial T}{\partial Y} = q_{Gen} - h_G (T_{Y=\delta} - T_G) \quad (14)$$

$$q_{Gen} = (-\Delta H_R) k_G p_0 \exp\left(-\frac{k_G P}{\omega_G} Z\right) \quad (15)$$

Данная модель была разработана с учетом импульсов, массы и теплопередачи. Результаты показали увеличение осевой температуры жидкой пленки на небольшом расстоянии от верха реактора, и предсказанная конверсия была в близком согласии с экспериментальными результатами [14].

Новшеством стало моделирование 3D реактора немецкими учеными. Они рассмотрели широко используемую технологию для производства электронных устройств - металлоорганическое химическое осаждение из

паровой фазы (MOCVD). В данном моделировании используются трехмерные структуры светодиодов, предназначенные для твердотельного освещения. В независимости от их материала, степень концентрации дефектов очень маленькая. Эти преимущества вызывают то, что 3D-светодиоды и их методы производства, с особым акцентом на MOCVD, привлекают все большее внимание различных исследовательских групп [15].

Существует несколько конструкций реакторов MOCVD с поперечным и вертикальным потоками газа, но с точки зрения оптоэлектронных применений более популярными являются реакторы с распылительной головкой. Схема такого реактора представлена на рисунке 8.

Реагенты вводятся через струйную форсунку, расположенный над токоприемником, и стекающий по его поверхности тонкой пленкой, где происходит процесс осаждения. Токоприемник находится в форме вращающегося, нагретого диска, в то время как водяное охлаждение производится распылительной форсункой, поэтому в камере могут наблюдаться огромные разности температур.

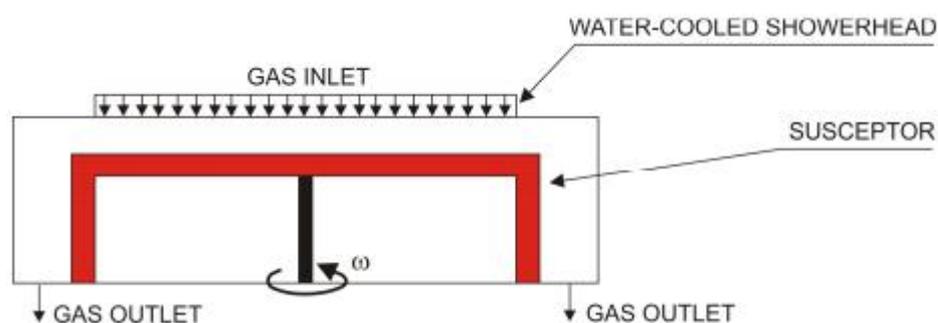


Рисунок 8- Схема вертикального вращающегося дискового реактора MOCVD

В результате наблюдается трехмерное поле скоростей внутри реактора, что является критическим с точки зрения моделирования. Кроме того, химические реакции в основном, с высокой температурой, вызывают появление значительного температурного поля внутри камеры.

Величины линейных скоростей на входе в сопло рассчитываются по объемным расходам:

$$V_Q = \frac{Q_x}{60 \cdot N \cdot A_{TUBE}} \quad (16)$$

$$V_{SR} = V_Q \frac{N}{2\pi \cdot N_{SR}^2} = \frac{Q_x}{60 \cdot (2\pi \cdot N_{SR}^2) \cdot A_{TUBE}}$$

где :  $V_Q$  и  $V_{SR}$  - линейные скорости на входе [м / с];  $N$  - количество трубок в душевой головке;  $N_{SR}$  - количество трубок в распылительной форсунке SR-модели;  $A_{TUBE}$  - площадь поперечного сечения одиночной трубки в распылительной форсунке [мм<sup>2</sup>];  $Q_x$  - является нестандартным объемным расходом при температуре  $T_x$  при соответствующем давлении  $p_x$ .

Рассчитывается по формуле:

$$Q_x = Q_{STD} \frac{p_{STD}}{p_x} \frac{T_x}{T_{STD}} \quad (17)$$

где:  $Q_{STD}$  - стандартный объемный расход [scm] при стандартных условиях давления и температуры.

Наиболее важной информацией, которую необходимо получить из числовых результатов, является температура. Распределения в области обработки и профилей скорости в моделируемой камере. Следовательно результаты были проанализированы вдоль нескольких линий, расположенных вдоль радиуса токоприемника, на поверхности токоприемника и над ним [15].

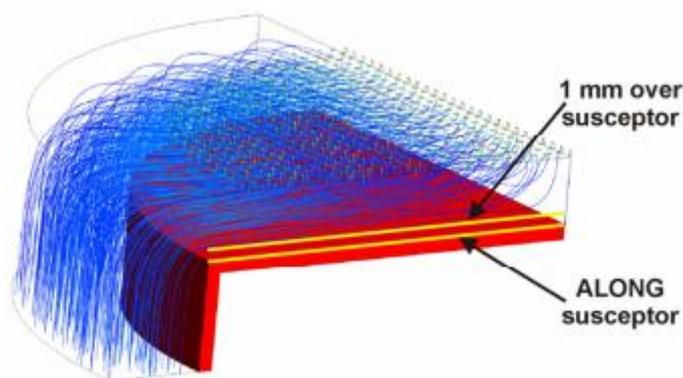


Рисунок 9 – Направление линий в Q-модели , вдоль которых результаты собираются в моделях SR-типа и Q-типа MOCVD

При рассмотрении математических моделей и даже 3D модели можно заметить, что все они учитывают много параметров влияющих на технологический процесс сульфирования, в основном это температура, массовый и тепловой балансы, но они не учитывают состав перерабатываемого сырья, т.е. содержание в нем ароматики, и накопления высоковязкого компонента в реакционной среде.

#### **1.4 Способы повышения эффективности протекания процесса сульфирования**

Важнейшим направлением проведения исследований в области повышения ресурсоэффективности производства линейных алкилбензолов является установление количественных закономерностей изменения селективности процессов дегидрирования, алкилирования и сульфирования при изменении состава перерабатываемого сырья на каждой стадии комплексного производства.

В процессе дегидрирования (Пакол) изопарафины превращаются в изоолефины и далее в изодиолефины. Дальнейшее превращение изодиолефинов идет по пути образования алкилароматических соединений по диеновому синтезу и поликонденсации с образованием коксогенных структур.

Алкилароматические углеводороды с разветвленной цепью могут расщипиться на легкие углеводородов и алкилароматические с одним метильным радикалом.

Из изопарафиновых углеводороды могут образовываться непредельные алкилароматические соединения, которые на стадии сульфирования образуют сульфокислоты. По литературным данным из изонепредельных соединений образуются, в основном, кислые и средние эфиры. В связи с этим необходимо подбирать оптимальные технологические режимы проведения процесса сульфирования, такие как время контакта, расход серы на стадии окисления в  $SO_2$  и далее в  $SO_3$ , мольное соотношение

SO<sub>3</sub>/ЛАБ и проч., обеспечивающие сохранение высокого качества производимой продукции – ЛАБС (содержание основного вещества не менее 96%) [16].

Так, при увеличении расхода серы до значения выше оптимального увеличивается концентрация серной кислоты в системе, что приводит к ухудшению качества ЛАБСК и повышенной коррозии оборудования. В случае недостаточно высокого расхода серы мала доля основного вещества и высока концентрация несulfулируемого остатка.

Кроме того, при sulfурировании наблюдаются следующие закономерности: качество ЛАБСК напрямую зависит от качества исходного сырья ЛАБ и его состава. Если преобладает C12-компонент, то sulfурирование проходит более равномерно. Если преобладают более легкие компоненты, то sulfурирование протекает быстрее. Если преобладают более тяжелые, то ЛАБ sulfурируется медленнее и, соответственно, время контакта должно быть больше. Если в ЛАБ присутствуют непредельная связь в алкильном заместителе, то это снижает качество ЛАБСК (особенно сильно влияет на цветность).

Способ получения ЛАБС, предложенный фирмой UOP, заключается в последовательном дегидрировании n-парафинов в олефины с последующим алкилированием ими бензола в присутствии катализатора – фтористого водорода. Полученный линейный алкилбензол (ЛАБ) подвергают sulfурированию, в результате чего получают АБСК — алкилбензолсульфоокислоту. Для полноценного использования АБСК в качестве моющего вещества, его необходимо нейтрализовать различными щелочами, например, триэтаноламином, с целью получения нейтрального или слегка щелочного продукта. Однако существует целый ряд проблем, связанный с производством ЛАБС: необходимость непрерывного контроля качества получаемого ЛАБС; дополнительные траты и расходы ресурсов из-за образования побочных продуктов в ходе технологического процесса [16].

Все выше перечисленные проблемы заставляют искать рациональные и эффективные пути их решения. В связи с этим целесообразно рассмотреть работы ряда авторов, посвященные совершенствованию процесса сульфирования.

#### **1.4.1 Совершенствование конструкции реактора**

Как известно, конструкция реактора сульфирования в значительной степени определяет эффективность протекания процесса, а значит, качество и выход ЛАБС. В работе японского ученого И. Яманэ [9] описывается совершенно новый тип реактора – ТО-реактор, разработанный компанией «Lion Fat and Oil Co., Ltd.» – лидером на японском рынке производства бытовой химии и косметики. Автор делает упор на то, что одними из главных критериев эффективности протекания целевой реакции в реакторе является постоянный контроль за температурой реакции и постоянным количеством поступающего органического материала (в работе рассматриваются несколько вариантов реакций сульфирования, где в качестве целевого продукта приводятся такие вещества, как альфа-олефинсульфонаты (АОС), алкоголь этокси сульфат (АЭС), линейные алкилбензосульфонаты (ЛАБС)).

Отличием данного типа реактора от пленочного, разработанного компаниями Bollestra, Chemithon, является то, что внутри реактора создается «инертный газовый поток», таким образом, что воздух, подается между разбавленным  $SO_3$  и стекающим пленкой органическим соединением на стенке реактора так, чтобы смягчить доступ  $SO_3$  на пленку исходного материала.

Преимуществом данного реактора является наличие специального устройства для равномерного распределения органической пленки одинаковой толщины по стенке реактора.

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

Таблица 2 - Сравнение эффективности ТО - реактора и пленочного реактора

ПАВ	Тип реактора	Выход продукта, %	Цвет по Клетту
АОС-Na(C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> )	ТО	96,4	37
	Пленочный	93,1	154
АЭС- Na	ТО	98,3	10
	Пленочный	98,0	18
ЛАБСNa	ТО	98,7	12
	Пленочный	98,0	26

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

В работе итальянского специалиста А. Лантери [17], который акцентирует внимание, главным образом, на том, что необходимо для увеличения целевого выхода продукта подводить газ SO<sub>3</sub>, таким образом, чтобы, во-первых, обеспечивалась равномерность его подхода к органическому реагенту. Причем эта задача осложняется тем, что реакция сульфирования характеризуется увеличением вязкости конечного продукта по сравнению с исходным материалом, а также высокой скоростью выделения тепла по ходу реакции, что препятствует свободному контакту SO<sub>3</sub> с ЛАБ и уменьшает общую скорость протекания реакции сульфирования. Поэтому очень важно выдерживать пропорции подводимого SO<sub>3</sub>, причем его недостаточное количество резко уменьшает качество продукта, а его избыток также приводит к тому, что ЛАБС получаются затемненными, т.е. с ухудшенными свойствами. В связи с этим Лантери описывает принцип, согласно которому необходимо поддерживать постоянное перемешивание в жидкой фазе с помощью газовой-воздушной смеси, причем наличие сухого воздуха в SO<sub>3</sub> очень важно, так как позволяет

лучше отводить тепло, выделяемое в ходе реакции. Ко всему прочему, необходимо постоянно регенерировать исходную газовой-воздушную смесь, чтобы исключить скапливание тепла внутри реактора, а также обеспечить непрерывность течения сульфирования. Автор утверждает, что данный принцип полностью реализуется в процессе компании Bollestra. Это процесс является первым в мире по непрерывной циркуляции газовой-воздушной смеси SO<sub>3</sub>, который был введен в коммерческих масштабах в сочетании с системой сжигания серы для генерации газовой-воздушной смеси SO<sub>3</sub>.

В работе Лантери рассмотрены также другие типы пленочных реакторов, различающихся по способу отвода тепла и циркуляция и газовой-воздушной смеси SO<sub>3</sub> в отличии от Bollestra.

#### 1.4.2 Повышение селективности процесса

Важнейшей причиной образования побочных продуктов в ходе реакции сульфирования является высокая реакционная способность SO<sub>3</sub>, благодаря которой он может присоединяться к исходному ЛАБ не только в заданном условиях ароматическом кольце, но во внутрь олефинового радикала. В работе Нормана С. Фостера [11] предлагается понижать реакционную способность SO<sub>3</sub> путем введения в систему специальных функциональных групп, которые будут направлять при заданных условиях процесс сульфирования только на образование целевого продукта – ЛАБС. Список возможных реакций представлен ниже на рисунке 8.

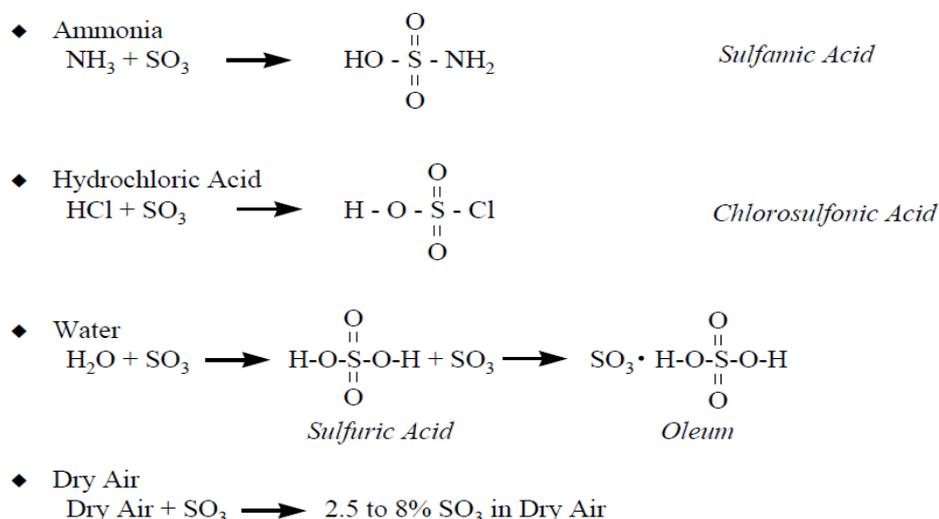


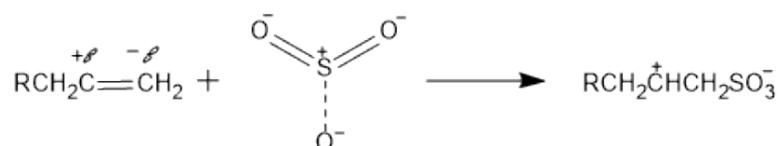
Рисунок 10- Схемы химических реакций, понижающих реакционную активность  $SO_3$

Таким образом, даже краткий обзор литературы показывает, что основными причинами ухудшения качества ЛАБСК, получаемой в реакторе пленочного типа, является высокая реакционная способность  $SO_3$ , расход которого на сульфирование можно регулировать подачей серы на сжигание с образованием  $SO_2$  и дальнейшим окислением до  $SO_3$ . Кроме того, причиной низкого качества ЛАБСК является неравномерное распределение ЛАБ и  $SO_3$  по стенкам пленочного реактора, что приводит к нарушению пленки и образованию зон с высокой и низкой степенью сульфирования ЛАБ. Оптимизировать процесс сульфирования с целью обеспечения выхода ЛАБСК высокого качества возможно только с учетом изменения состава сырья на первой стадии производства и режимов работы реакторов предыдущих стадий (главным образом, дегидрирования и алкилирования).

### 1.5 Механизм образования побочных соединений в процессе сульфирования линейных алкилбензолов

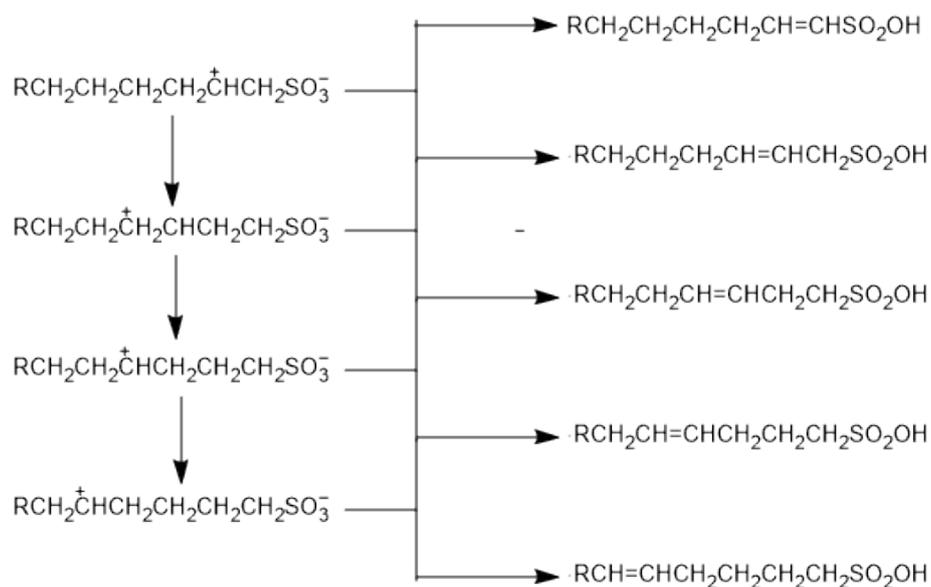
Согласно литературному анализу, непредельные ЛАБ, по аналогии с олефинами, очень реакционноспособны в реакциях присоединения сульфогрупп к боковой цепи [18].

Присоединение углеродного атома молекулы олефина, находящегося в  $\alpha$ -положении к двойной связи и имеющего избыточную электронную плотность, к атому серы сернистого ангидрида, имеющего недостаток электронной плотности, приводит к образованию биполярного амфотерного иона:

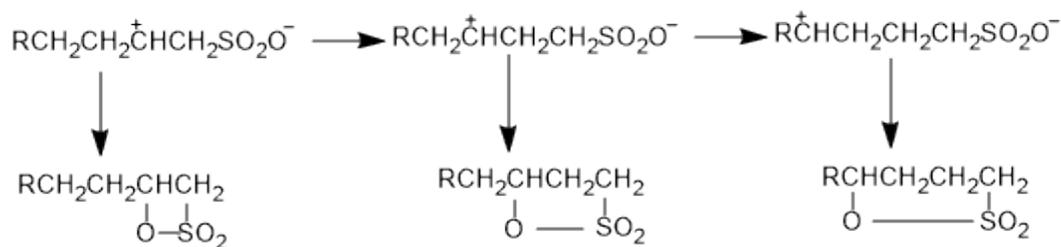


Этот ион может стабилизироваться по двум вариантам, приводящим к образованию вицинальных изомеров сульфокислот, отличающихся местом

положения двойной связи. Изомеризация биполярного иона протекает по следующей схеме:

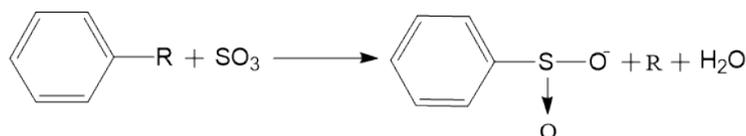


Вторым вариантом стабилизации биполярного иона может быть образование циклических серосодержащих соединений — сультонов:



Образование эфиров алкилароматических сульфокислот и сульфоспиртов

Возможно образование эфиров сульфокислоты при сульфированию молекулы ЛАБ по С-Н связи [18].



## 1.6 Возможные причины изменения цвета АБСК

### Факторы, влияющие на цвет

Литературный обзор показал, что, несмотря на то, что окраска АБСК является в основном эстетическим фактором при коммерциализации

сульфонатов, более интенсивная окраска также может являться качественным показателем высокой степени сульфирования. Анионные ПАВ в водном растворе имеют цвета от желтого до красновато-оранжевого [19].

Цветность по Клетту определяется по формуле  $K=(1000) (D)/2$ , где  $D$  – оптическая плотность образца при заданной концентрации. К увеличению интенсивности окраски в процессе сульфирования приводят следующие факторы:

- 1) высокая концентрация  $SO_3$ , и высокое мольное соотношение  $SO_3/$  ЛАБ, что приводит к dealкилированию алкилбензола с образованием непредельных углеводородов (олефинов), которые полимеризуются, образуя смолистые соединения и, тем самым, ухудшают цвет сульфоновой кислоты;
- 2) температура АБСК и отходящего газа, измеряемая на выходе из реактора, должна быть не более 42 °С. При более высокой температуре образуются обугленные частицы, и цвет продукта ухудшается [17];
- 3) увеличение содержания серной кислоты в сульфоновой кислоте.

На цвет сульфоновой кислоты большое влияние оказывает наличие олефиновых групп в алкилрадикале ЛАБ.

### ***Старение АБСК***

Важную роль в изменении цвета АБСК играет так называемое «старение» кислоты, при котором происходит пересульфирование кислоты и её потемнение. Оно происходит в несколько этапов [20-22]:

- 1) быстрая стадия, которая протекает в первые 10 минут;
- 2) стадия, которая занимает от 30-60 минут до 5 часов;
- 3) стадия, которая занимает от нескольких дней до нескольких недель и наиболее очевидна, так как показывает при каких условиях протекал процесс сульфирования (высокое мольное соотношение  $SO_3/$ ЛАБ, высокая температура охлаждающей жидкости).

### ***Природа процесса старения АБСК:***

Авторы работы [20] предлагают следующий вероятный механизм процесса старения АБСК:

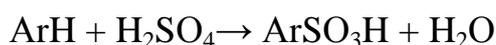
**Стадия 1:** Взаимодействие полиангидрида или ангидрида с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



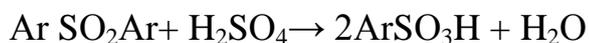
**Стадия 2а:** Взаимодействие ангидрида АБСК с ЛАБ



**Стадия 2б:** Взаимодействие ЛАБ с  $\text{H}_2\text{SO}_4$



**Стадия 3:** Разрушение сульфона серной кислотой



### **1.7 Стабилизация цвета АБСК**

Существует множество зарубежных патентов, в которых приводится информация по стабилизации цвета АБСК путем ее осветления [22-24].

Всегда процесс осветления кислоты проводится путем взаимодействия АБСК с протонным реагентом. Типичные протонные реагенты: вода, спирты формулы  $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ , глицерин, этаноламин, диэтанолламин и триэтанолламин, перекись водорода и др.

АБСК обрабатывают протонным реагентом в диапазоне концентраций от 0,50 до 15,0 мас. по отношению к массе АБСК. Наиболее часто используются протонные реагенты с концентрацией 4 – 10 % мас. Наиболее предпочтительным окислителем является пероксид водорода, который может быть использован в различных формах и концентрациях. Форма выбора представляет собой водный раствор, с концентрацией в диапазоне от 0,10 до 70 %, в расчете на общую массу раствора. Более предпочтительная концентрация находится в диапазоне от 30 до 50 %. АБСК контактирует с протонным реагентом при температуре от около  $0^\circ\text{C}$  до приблизительно  $80^\circ\text{C}$ , в течение времени, достаточного для получения гомогенной смеси при перемешивании. Наиболее предпочтительная температура - от  $25^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$ . Получившаяся смесь имеет цвет от 2 до 8 ед. Клетта. Также отмечается,

что цвет получаемой кислоты, тем не менее, не является достаточно стабильным. Она должна быть превращена в соли сульфокислот как можно скорее после осветления, иначе снова приобретет темный цвет.

Таким образом, реагенты, применяемые для осветления АБСК, не останавливают, а лишь замедляют процесс ухудшения окраски.

В процессе старения АБСК происходит досульфирование непрореагировавших ЛАБ серной кислотой. В условиях нехватки АБСК происходит пересульфирование уже существующей сульфокислоты.

## **2. Объект и методы исследования**

### **2.1 Технологическая схема установки сульфирования линейных алкилбензолов олеумом**

Технологическая схема блока сульфирования линейных алкилбензолов олеумом, разработанная для процесса производства сульфоновой кислоты на ООО «КИНЕФ», представлена на рисунке 11.

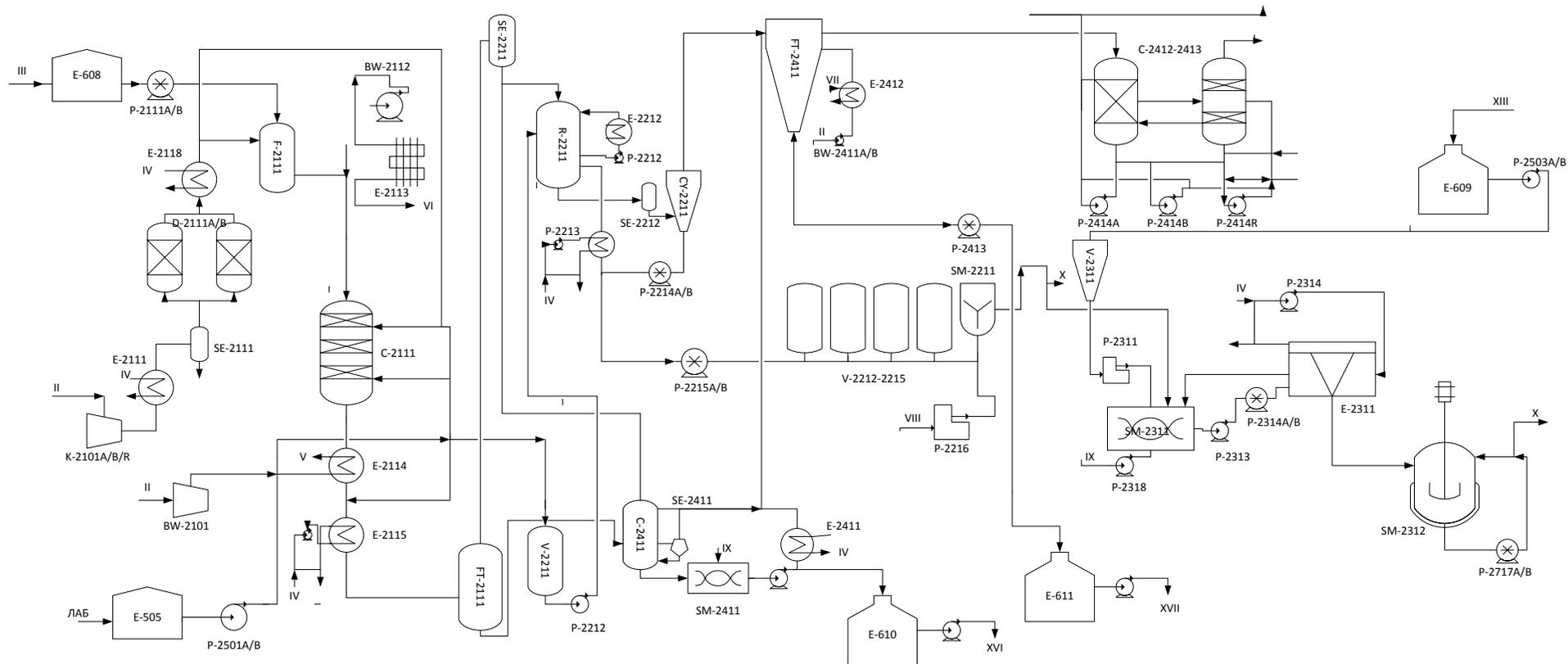


Рисунок 11 - Технологическая схема блока сульфирования ЛАБ

I-ЛАБ; 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 – ЛАБС в товарные резервуары; XI – солесодержащие стоки; XII – очищенные газы в атмосферу; XIII – щелочь NaOH; XIV – триэтаноламин; XV –ЛАБСNa в товарные резервуары; XVI – серная кислота на реагентное хозяйство; XVII – отходная ЛАБСК

Освобожденный от влаги воздух направляется в одну из колонн осушки Д-2111А/В, работой которых управляет компьютерная система. Пока в одной производится сушка воздуха, в другой — регенерация силикагеля и молекулярных сит. В процессе сушки колонна работает не более 4 ч, после чего силикагель и молекулярные сита насыщаются водой и требуют регенерации и переключения колонн. Осушенный воздух охлаждается до 40-55°С в холодильнике Е-2118 и направляется в печь Г-2111 для сжигания жидкой серы.[16]

Жидкая сера подается туда же из емкости Е-609, откуда забирается насосами Р-2111А/В. Температура жидкой серы не должна опускаться ниже 140-150°С и поддерживается подачей водяного пара в рубашку трубопровода и насосов. Стабильная температура газовой смеси на выходе из печи поддерживается 610-650°С. Колебание температуры при постоянном расходе осушенного воздуха, подаваемого в печь для сжигания, говорит о нарушении дозировки серы.

Газовая смесь, содержащая  $SO_2$ , из печи подается в теплообменник типа "труба в трубе" Е-2113, в котором охлаждается до 420-450 С воздухом, подаваемым воздуходувкой ВВ-2112. Охлажденная газовая смесь направляется в конвертор С-2111 для окисления  $SO_2$  до  $SO_3$ . Конвертор представляет собой вертикальную башню, в которой размещен фильтр для поступающей в него газовой смеси и три слоя катализатора — пятиоксида ванадия ( $V_2O_5$ ), расположенных в специальных секциях.

Далее газовый поток проходит через фильтр FT-2111, где, проходя снизу вверх через фильтровальную насадку, очищается от тумана олеума и капель серной кислоты, образовавшейся за счет присутствия следов влаги в технологическом воздухе. От удовлетворительной работы фильтра зависит качество образовавшейся ЛАБСК. Если капли кислоты присутствуют в потоке газа, то при сульфировании ЛАБ образуется линейная ЛАБСК, не удовлетворяющая по цвету требованиям норм, а следовательно, и

натриевая соль этой кислоты будет также не удовлетворять этим требованиям.

Таким образом, производится подготовка газового потока  $SO_3$  для подачи его на сульфирование.

Сырье (ЛАБ) насосом P-2501A/B подается в дозировочный сосуд V-2211. Температура сырья должна поддерживаться постоянной. Из дозировочной емкости насосом P-2211 ЛАБ подается на распределительные кольца пленочного реактора R-2211.

Насосом P-2211 50% ЛАБ подается в распределительную камеру наружного цилиндра, а 50% — в распределительную камеру внутреннего цилиндра. Из распределительных камер ЛАБ через канавки-зазоры попадает в реакционное пространство, стекая тонкой пленкой по внутренней стенке наружной и внешней стенке внутреннего цилиндра.

Серный ангидрид поступает через верх реактора, проходит в кольцевое реакционное пространство, где мгновенно происходит сульфирование с образованием ЛАБСК, которая стекает в нижнюю часть пленочного реактора. Тепло реакции отводится холодной водой, которая подается насосом P-2212 и циркулирует через оболочки-рубашки на каждом цилиндре снизу вверх.

Большое значение для реакции имеет температура охлаждающей воды на входе в реактор, которая должна быть не выше  $30^{\circ}C$ . При температуре воды ниже  $28^{\circ}C$  слишком сильно охлаждаются стенки реакционного пространства, увеличивается вязкость реакционной массы, это снижает глубину реакции и продукт может не соответствовать заданным требованиям качества.

Температура ЛАБС и отходных газов не должна превышать  $40-42^{\circ}C$ .

Из сборной камеры реактора продукт реакции отводится в циклон СУ-2211, в котором производится сепарация газовой и

жидкой сред. Перед циклоном установлен предварительный сепаратор SE-2212, где происходит отделение ЛАБСК из газового потока в нижней части циклона. Второй поток сульфоновой кислоты с нагнетательного трубопровода забирается шестеренчатым насосом Р-2215 и отправляется на стабилизацию в последовательно соединенные емкости V-2212-2215, проходя через которые, примерно в течение получаса она стабилизируется. Для нейтрализации используется 42%-й раствор NaOH, который подается насосом в емкость V-2311. Из этой емкости щелочь поступает в смеситель SM-2311.

Целевым продуктом является сульфоновая кислота. К ней, как и к любым веществам, применяются технические требования (таблица 2,3) [16].

Таблица 3 – Технические требования ЛАБСК по ТУ 2481-038-04689375-95

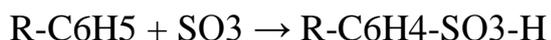
Наименование показателя	Норма		
	А	Б	В
Массовая доля алкилбензолсульфо кислоты (основного вещества), %, не менее	96	90	80
Массовая доля серной кислоты, %, не более	2,0	5,0	15,0
Массовая доля несульфированных соединений в пересчете на основное вещество, %, не более	2,0	10,0	-
Плотность при 50 оС, г/см3, в пределах	1,0-2,0	-	-
Молекулярная масса, в пределах	318-326	-	-
Цветность водного раствора алкилбензолсульфоната натрия с массовой долей 5% :			
В единицах йодной шкалы, не более	1,0	-	-
По методу Клетта, не более	80	100	-

Таблица 4 – Технические требования по ТУ 2481-037-04689375-95

Наименование показателя	
Внешний вид	Паста не темнее кремового цвета
Цвет 5% - ого раствора алкилбензолсульфоната натрия: не темнее раствора йода с концентрацией мг I2/100 г	1,0
Или по методу Клетта, не более	100
Массовая доля алкилбензолсульфоната натрия, (активного вещества), %, в пределах	44-52
Массовая доля несulfулируемых соединений в пересчете на основное вещество, %, не более	2,0
Массовая доля натрия сернокислотного в пересчете на основное вещество, %, не более	3,0

## 2.2 Химизм процесса сульфирования

Получение сульфоновой кислоты (ЛАБСК) заключается в сульфировании ЛАБ триоксидом серы [25]:



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



ангидрид сульфоновой кислоты



пиросульфоновая кислота

$R-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-R$  – сульфоны.

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



пиросульфоновая кислота



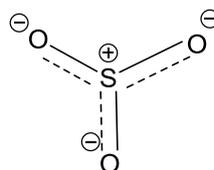
ангидрид сульфоновой кислоты

### 2.3 Механизм реакции сульфирования

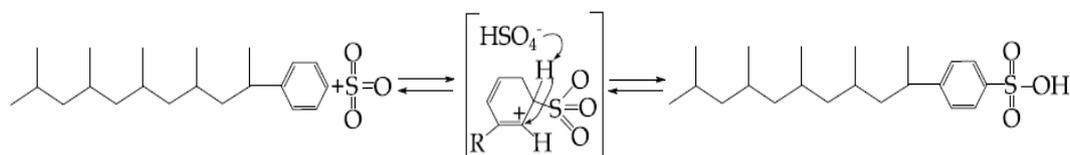
Существуют разные гипотезы о протекании реакции сульфирования. Одна из них заключается в следующем:

1) Сульфирование является типичной реакцией электрофильного замещения и подчиняется всем закономерностям, характерным для этого типа реакций [25].

Атаку ароматического субстрата осуществляет атом серы, поскольку он сильно положительно поляризован, то есть электронно дефицитен:



Затем происходит образование  $\sigma$  – комплекса и далее, образование целевого продукта [5]:



2) Наибольшее распространение о протекании реакции сульфирования получила гипотеза, которая отражена на рисунках 12 и 13. Считается, что сульфирование начинается с реакции взаимодействия  $SO_3$  с линейным алкилбензолом с образованием алкилбензолсульфоокислот (ЛАБС) и

пиросульфокислот, как промежуточных соединений (рисунок 12). На этом этапе, пиросульфоновая кислота реагирует с ЛАБ (1), для получения 2 моль эквивалентной ЛАБСК (6), как показано на рисунке 12. Один из этих мольных эквивалентов можно рассматривать как замену одного потребляемого на первом этапе, а другой может рассматриваться как вклад в увеличение конверсии. [7,11]

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

Пиросульфоновая кислота и ангидрид сульфоновой кислоты, как промежуточные продукты, в дальнейшем вступают в реакцию с ЛАБ или водой для получения целевого продукта – сульфоновой кислоты [19].

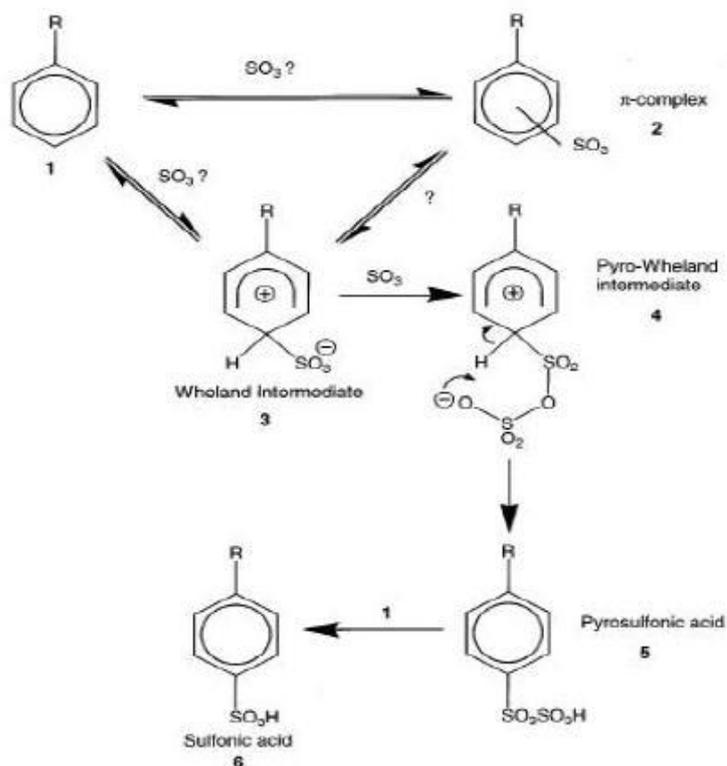


Рисунок 12 – Первичная реакция взаимодействия ЛАБ с SO<sub>3</sub>

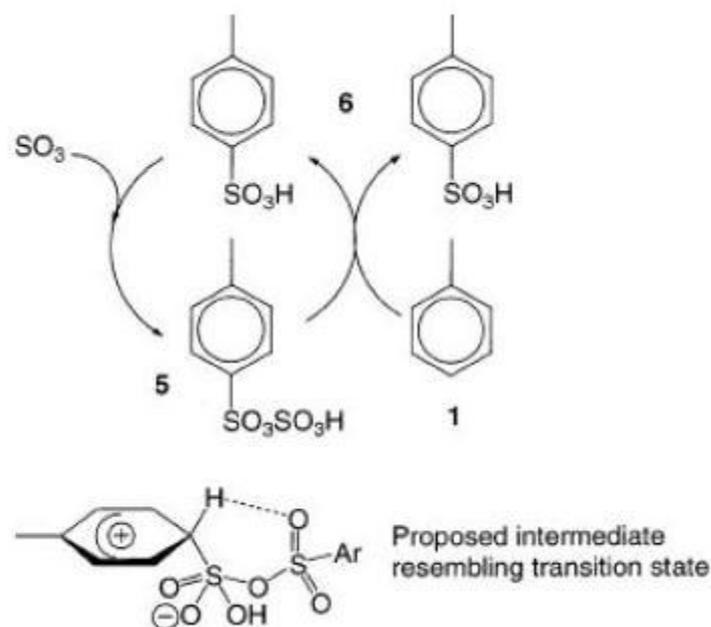


Рисунок 13 – Основная реакция: пиросульфоновая кислота выступает в качестве сульфорирующего агента

На практике очень важно знать, как протекают реакции и какие продукты получаются. Для того, чтобы определить это, необходимо выполнить термодинамический анализ: рассчитать термодинамические параметры, такие как энергия Гиббса, энтропия и энтальпия при помощи квантово-химических методов.

### 3. Результаты исследования по определению природы образования побочных веществ процесса сульфирования линейных алкилбензолов.

Важнейшим направлением проведения исследований в области повышения ресурсоэффективности производства ЛАБСК является установление количественных закономерностей изменения селективности процессов дегидрирования, алкилирования и сульфирования при изменении состава перерабатываемого сырья на каждой стадии комплексного производства (рис. 14).

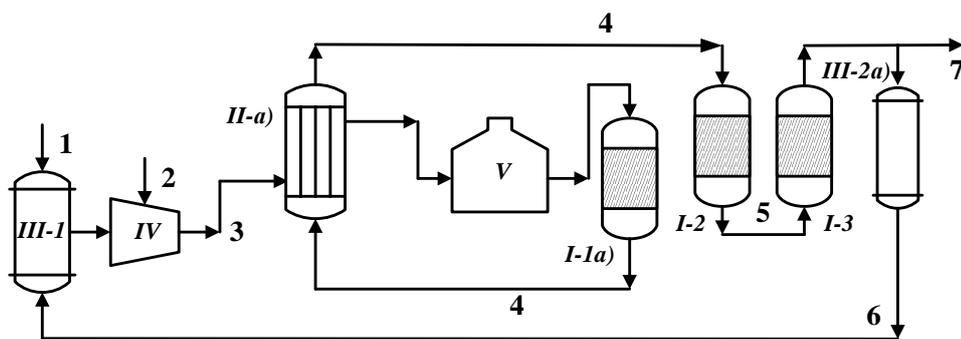


Рисунок 14 – схема комплексного производства ЛАБ

Известно, что на стадии адсорбции (блок Парекс) из адсорбера выходит денормализат (изопарафины, нафтены, ароматические углеводороды) и выделенные n-парафины, содержащие некоторое количество изопарафинов и ароматических углеводородов.

В процессе дегидрирования (Пакол) изопарафины превращаются в изоолефины и далее в изодиолефины.

В результате этих реакций образуются побочные продукты, которые увеличивают количество тяжелых алкилатов и приводят к ухудшению качества продукта процесса сульфирования – ЛАБС. Необходимо обеспечить сохранение высокого качества производимой продукции – ЛАБС (содержание основного вещества не менее 96 % и, соответственно, минимальное содержание несulfулируемого остатка, и цветность не выше 80 Клетт).

Так, при увеличении расхода серы до значения выше оптимального увеличивается концентрация серной кислоты в системе, что приводит к ухудшению качества ЛАБСК, повышенной коррозии оборудования. Если расход серы недостаточный, то доля основного вещества уменьшается и возрастает концентрация несulfулируемого остатка.

Кроме того, при сульфировании наблюдаются следующие закономерности: если преобладают более легкие компоненты, то сульфирование протекает быстрее. Если преобладают более тяжелые, то ЛАБ сульфировается медленнее и, соответственно, время контакта должно быть

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

С этой целью были выполнены численные и экспериментальные исследования:

1. Анализ процесса сульфирования с выявлением перечня возможных реакций и продуктов, образующихся при сульфировании ЛАБ.
2. Экспериментальные исследования качественного состава продуктовой смеси процесса сульфирования методом ИК-спектроскопии с целью установления природы несulfулируемого остатка.
3. Экспериментальные исследования качественного состава несulfулируемого остатка методами ИК-спектроскопией и методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).
4. Исследования по определению степени окраски растворов алкилбензолсульфокислоты и ее стабилизация цвета
5. Прогнозирование межпромывочного цикла в зависимости от показателей с помощью компьютерной модели
6. Исследование влияния ароматики, мольного соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования на показатели процесса сульфирования

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

*На первом этапе* были проанализированы образцы алкилбензолсульфокислоты (АБСК) методом ИК-спектроскопии.

Метод исследования: молекулярный анализ (ИК-Ф, Раман).

Вид измерений: измерение физико-химического состава и свойств веществ.

Наименование оборудования: ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700.

Основные характеристики: спектральный диапазон не менее 4000-400  $\text{см}^{-1}$ ; приставка диффузного отражения; приставка однократного НПВО в комплекте с кристаллами ZnSe и Ge; приставка однократного НПВО с алмазным кристаллом.

Методом ИК-спектроскопии двух образцов ЛАБСК (за 06.06.2015 г. и 18.11.2015 г.) был выявлен предположительный качественный состав данных образцов (рис.15).

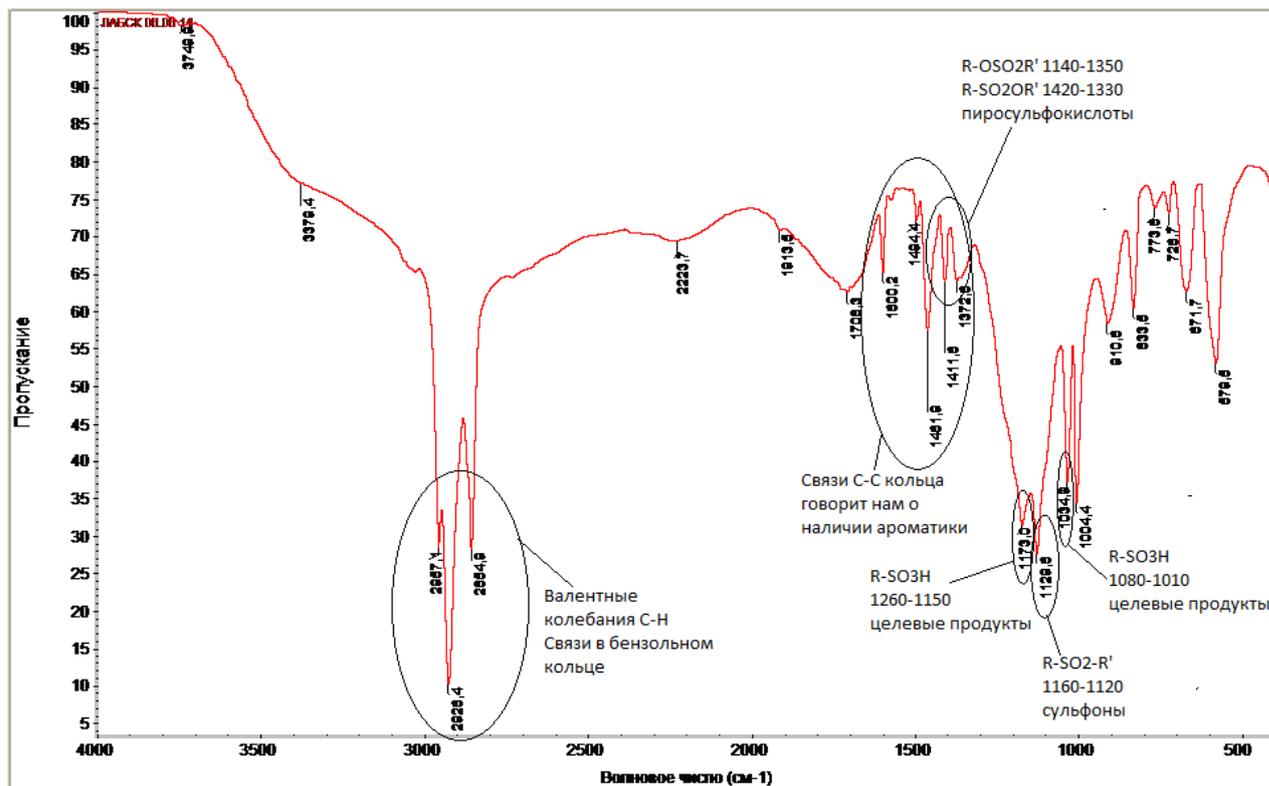


Рисунок 15- Результаты анализа образцов ЛАБСК методом ИК-спектроскопии

Определены известные частоты, соответствующие колебаниям определенных функциональных групп в молекулах веществ (табл. 5) [26].

Таблица 5- Характеристические полосы поглощения серосодержащих соединений в инфракрасной области спектра ( $\nu$  в  $\text{см}^{-1}$ )

п/п	Соединения, структуры	Частота, $\text{см}^{-1}$
	ОН	3379,4
	Валентные колебания С-Н, бензольное кольцо	2926,4

	Связь С-С кольца	1625-1575
	R-OSO <sub>2</sub> R'	1440-1350 $\nu_{as}$ (SO <sub>2</sub> )
	R-SO <sub>2</sub> OR'	1420-1330 $\nu_{as}$ (SO <sub>2</sub> )
	R-SO <sub>3</sub> H	1260-1150 $\nu_{as}$ (SO <sub>2</sub> )
	R-SO <sub>3</sub> H	1080-1010 $\nu_s$ (SO <sub>2</sub> )
	R-SO <sub>2</sub> -R'	1160-1120 $\nu_s$ (SO <sub>2</sub> )

Результаты исследований подтвердили наличие в образцах АБСК углеводородов ароматической природы (ароматическое кольцо в целевых и побочных продуктах), целевого продукта ((C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H), побочных продуктов: пиросульфоновой кислоты ((C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>H) и сульфонов (((C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>)).

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

### **3.2 Разделение смеси АБСК и качественный анализ несulfированного остатка**

С целью определения природы (причины) образования несulfированных соединений в растворе АБСК необходимо было выделить из объема сульфокислоты несulfируемый остаток (далее остаток) в чистом виде. Полученный остаток в дальнейшем был проанализирован методом ИК-спектроскопии с целью идентификации характеристических полос поглощения полученных спектров, по полученным полосам поглощения определена функциональная картина – природа соединений остатка.

Отделение несulfированной части в АБСК проводилось по приведенной ниже методике.

#### ***Нейтрализация АБСК***

С целью выделения из раствора АБСК сульфокислот, к анализируемой аликвоте АБСК (45 мл) постепенно приливаем концентрированный раствор гашеной извести Ca(OH)<sub>2</sub> и постоянно перемешиваем стеклянной палочкой образующую дисперсную систему. В результате чего из раствора АБСК постепенно начинает выпадать осадок

молочного цвета, творожистой структуры, на поверхности раствора при этом образуется газожидкостная эмульсия (стабильная пена) белого цвета. Нейтрализацию кислоты проводим до тех пор, пока рН раствора АБСК станет больше 7, что будет свидетельствовать о полной нейтрализации АБСК и избытке  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в полученном растворе (рН измеряем с помощью лакмусовой бумаги – по смене окраски с оранжевой до светло-зеленой).

Образующаяся пена содержит в своем составе соли АБСК (АБСК-Са), которые нерастворимы в воде и органических растворителях, а также часть несульфированного остатка, с целью удаления пены используем кристаллическую растворимую в воде соль ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ), в результате чего газожидкостная эмульсия разрушается и начинает расслаиваться, при этом рН среды остается на относительно постоянном уровне.

В результате полной нейтрализации АБСК и гашению пены  $\text{NaCl}$  после расслоения (через 12 ч) образуется 3 слоя с четкими границами раздела фаз – нижний – соли сульфокислот, средний – водный раствор минеральных солей, верхний несульфорируемый остаток в объеме непогашенной пены.

Отделяем два верхних слоя, путем сливания без перемешивания, в результате чего нерастворимые кальциевые соли нейтрализованных сульфокислот остаются в исходном мерном стакане, а верхние два слоя направляются на экстракцию.

#### ***Экстракция несульфированного остатка этилацетатом***

Интенсивно перемешиваем полученный раствор минеральных солей и органического остатка в делительной колбе объемом  $1000 \text{ см}^3$ , после чего приливаем в мерный стакан этилацетат исходя из соотношения 1:2 – (этилацетат/раствор) по объему и добавляем его к раствору в делительную колбу. Перемешиваем (взбалтываем). Даем полученной смеси отстояться.

В результате расслоения (около 2 ч) получаем два слоя: органической природы (верхний) и минеральной (нижний). Сливаем из делительной колбы нижний слой, после этого сливаем верхний слой в мерный стакан.

### ***Осушка органического остатка кристаллической солью***

Полученный остаток (прозрачный) необходимо осушить от остаточной влаги. Для этого в объем органического остатка засыпаем кристаллическую соль –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (с избытком: исходя из мольного соотношения 1/6 – 1 моль соли на 6 молей воды, или 1,3 г соли на 1 г раствора без учета этилацетата).

[В 100 мл раствора на осушку содержалось около 85 мл этилацетата и 15 мл раствора, исходя из 15 мл раствора (без этилацетата) было добавлено около 20 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ].

Образуются кристаллогидраты, которые прочно связывают капельную влагу из объема органического остатка. Оставляем систему на 30 мин с целью насыщения соли влагой и полного обезвоживания органического остатка.

После чего сливаем верхний слой – органический остаток, на дне мерного стакана остается кристаллическая структура – кристаллогидраты.

### ***Возгонка растворителя***

Для выделения в чистом виде органической части необходимо от полученного раствора отделить растворитель – этилацетат.

Взвешиваем круглодонную колбу. Переливаем в нее раствор после осушки. Возгонку проводим с помощью роторного испарителя, по температуре кипения чистого этилацетата ( $77\text{ }^\circ\text{C}$ ) до постоянной массы.

После возгонки растворителя взвешиваем остывшую колбу и рассчитываем массу остатка.

***Масса остатка = 6,32 г. Осадок имеет мутный цвет – жидкого полиэтилена, вязкую структуру, в течение часа осадок сохраняет свое агрегатное состояние (желейного типа). Осадок имеет резкий запах – цианоакрилата (запах клея).***

Полученный остаток направлен на ИК-спектроскопию с целью аутентификации его состава и определения природы его образования (*третий этап*).

### 3.2.1 Результаты экспериментальных исследований качественного состава несulfированного остатка методом ИК-спектроскопии

При записи спектра на оси абсцисс откладывается в линейной шкале значение волновых чисел в  $\text{см}^{-1}$  или  $\mu\text{м}$ , на оси ординат – величина пропускания  $T$  (в %).

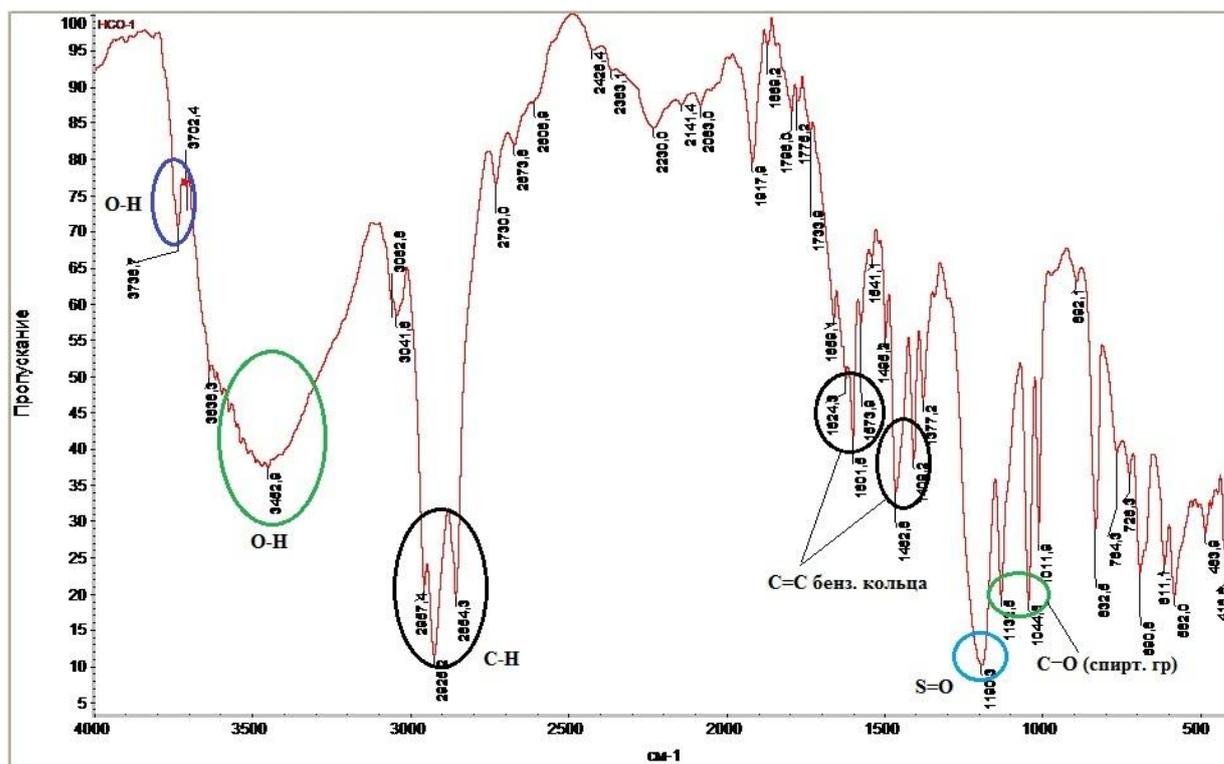


Рисунок 17-Результаты анализа образцов несulfированного остатка АБСК методом ИК-спектроскопии

Далее экспериментальные спектры сняты *в вазелиновом масле*, с применением фильтров. Фильтры накладываются для определения *наиболее интенсивных и значимых полос поглощения и убирают шумы*.

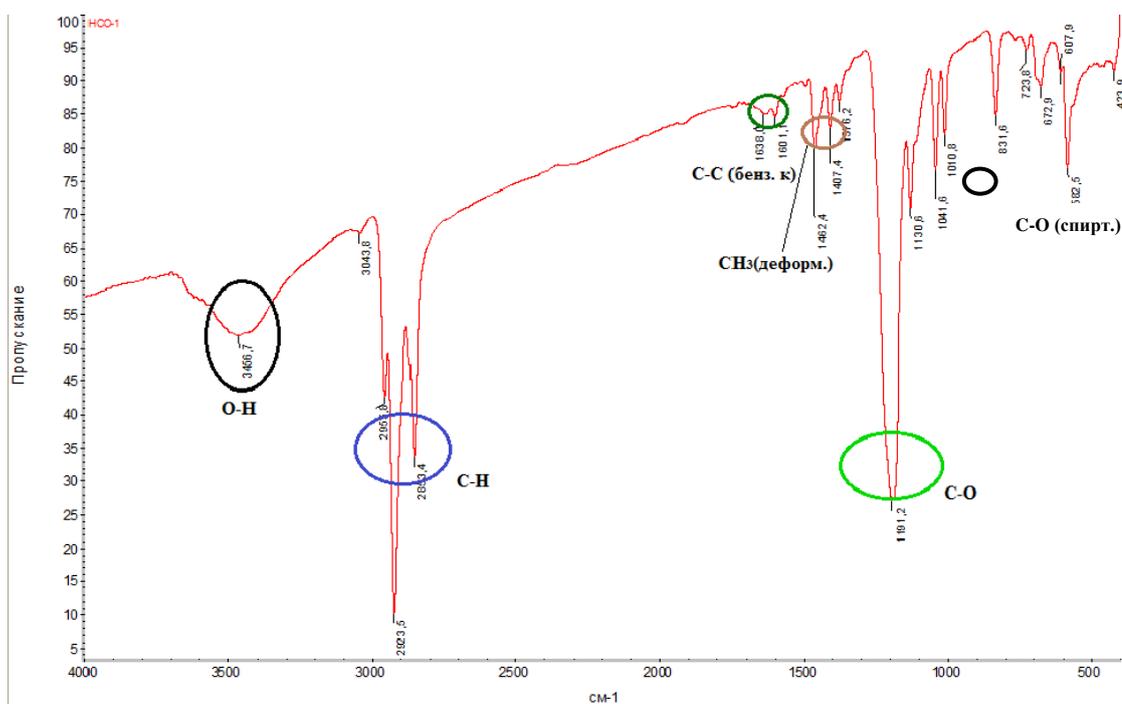


Рисунок 18- Результаты анализа образцов несulfированного остатка АБСК методом ИК-спектроскопии

В связи с тем, что несulfированный остаток представляет собой сложную многокомпонентную систему, результаты ИК-спектроскопии позволяют определить функциональные группы веществ, входящих в смесь. По аналитическим полосам поглощения определено наличие валентных колебаний группы О-Н, связанной водородной связью:  $3467\text{ см}^{-1}$ , это говорит о наличии в смеси фенолов. Имеются сигналы валентных колебаний С-Н: ароматические  $3100\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ , метиленовые  $2960\text{ - }2830\text{ см}^{-1}$ . **Метиленовые группы подтверждают присутствие в смеси алифатических структур. Валентные колебания С-С ароматического кольца:  $1650\text{-}1400\text{ см}^{-1}$** , таким образом, подтверждая ароматичность остатка **и наличие в нем непревращенных алкилароматических соединений.** Наблюдается интенсивная широкая полоса поглощения С-О первичного спирта при  $1191\text{ см}^{-1}$ . Она свидетельствует наличие в составе несulfированного остатка **спиртов.** Причем по картине пика, часть спиртов ассоциировано по водородным связям, что определяет вязкую консистенцию полученного при разделении осадка.

### 3.2.2 Экспериментальные исследования несulfурируемого остатка АБСК методом ГХ-МС (хромато-масс-спектрометрии)

Были проведены экспериментальные исследования несulfурируемого остатка АБСК методом ГХ-МС (хромато-масс-спектрометрии), которые показали, что в его составе преимущественно содержатся непревращенные алкилбензолы  $C_{13}H_{27}$  и  $C_{12}H_{25}$ , их концентрация максимальна.

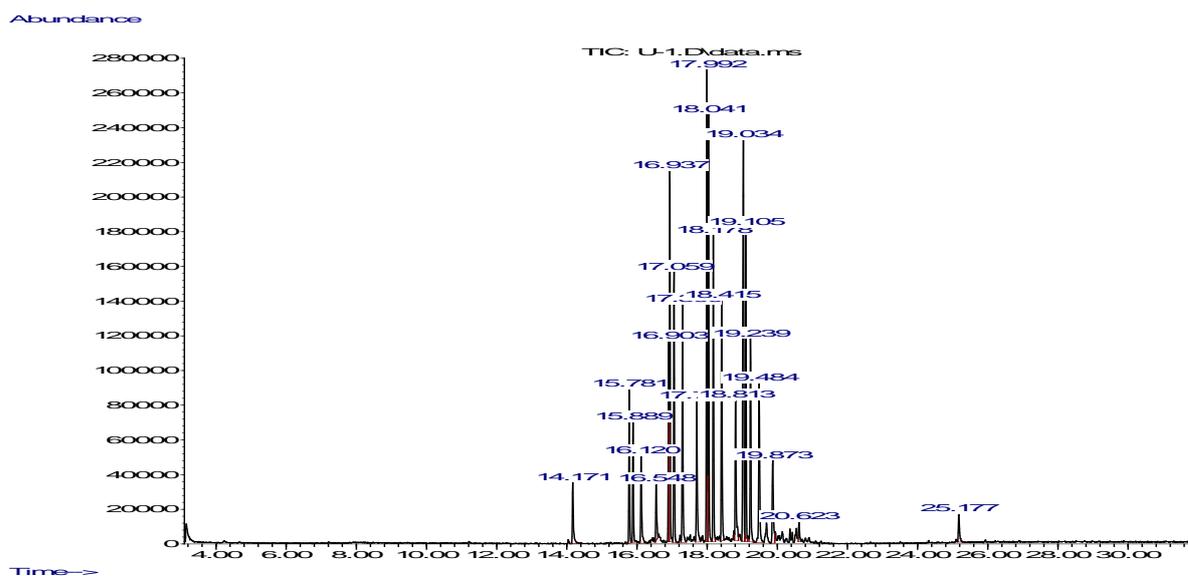


Рисунок 18 - Хроматограмма несulfурируемого остатка АБСК

На спектре присутствует большое количество сигналов, это свидетельство того, что исследуемая проба состоит из смеси веществ. Также имеются сигналы, которые свидетельствуют о том, что некоторые соединения в смеси несulfурируемого остатка провзаимодействовали с растворителем (ацетоном).

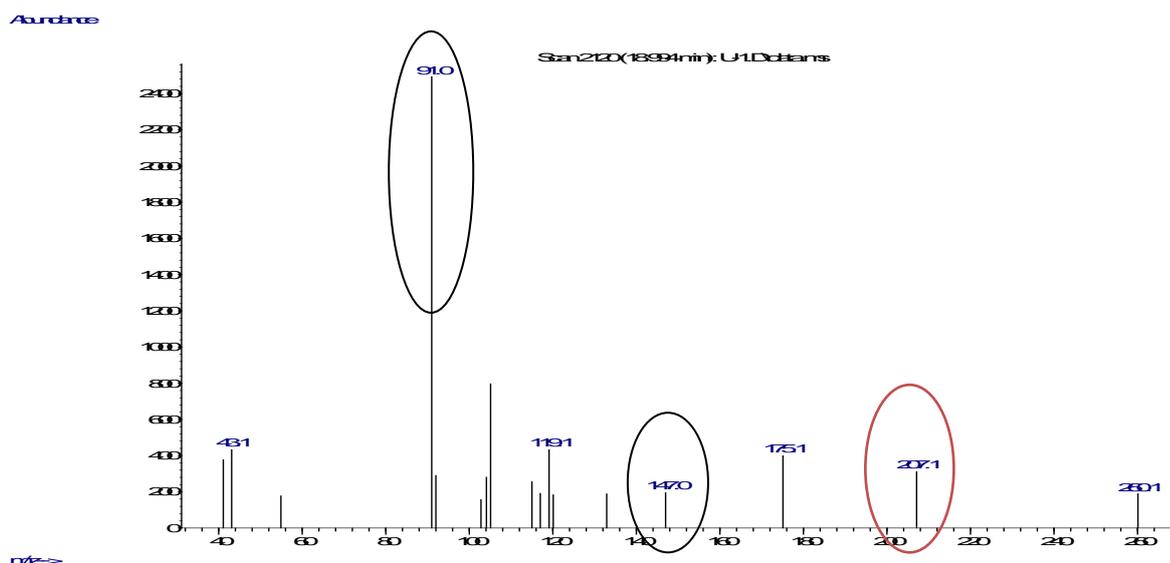


Рисунок 19 - Хроматограмма несурьфуемого остатка АБСК

73,147, 207, 281, 355 и т.д. – следствие выброса фрагментов наиболее распространенных полидиметилсиликоновых фаз хроматографической колонки в источник масс-спектрометра.

Ярко выраженный пик с наибольшей интенсивностью – 91 . Характерная молекулярная масса для бензильного иона. Значит у нас алкилбензол с молекулярной массой 260 , этому соответствует тридецилбензол  $\text{PhC}_{13}\text{H}_{27}$ .

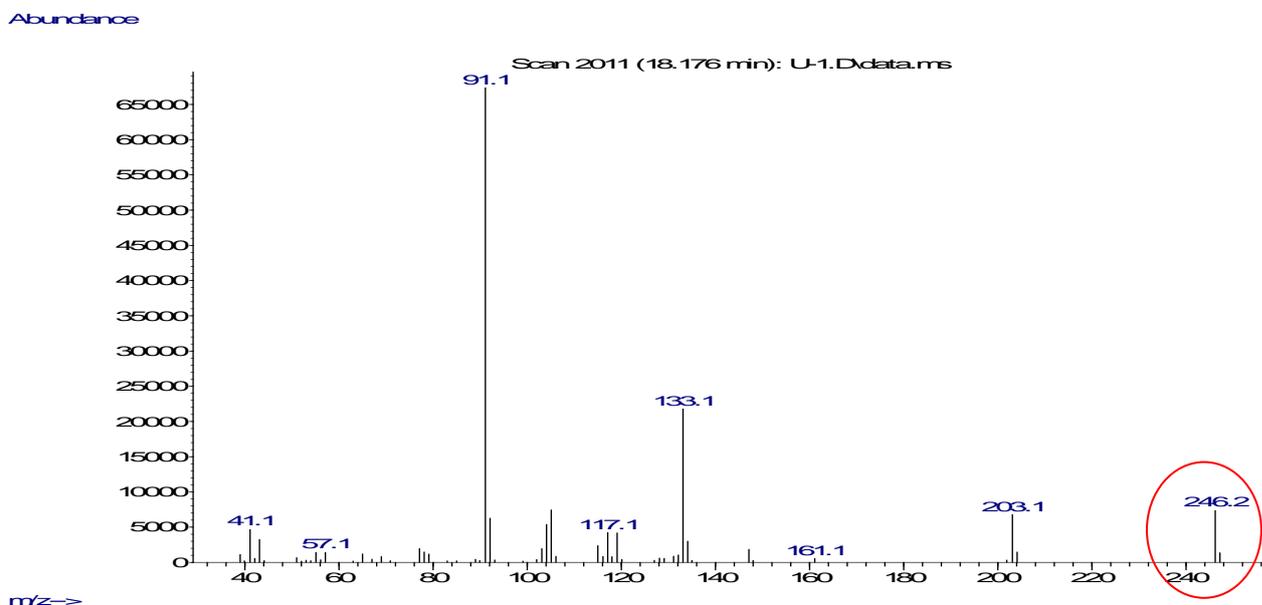
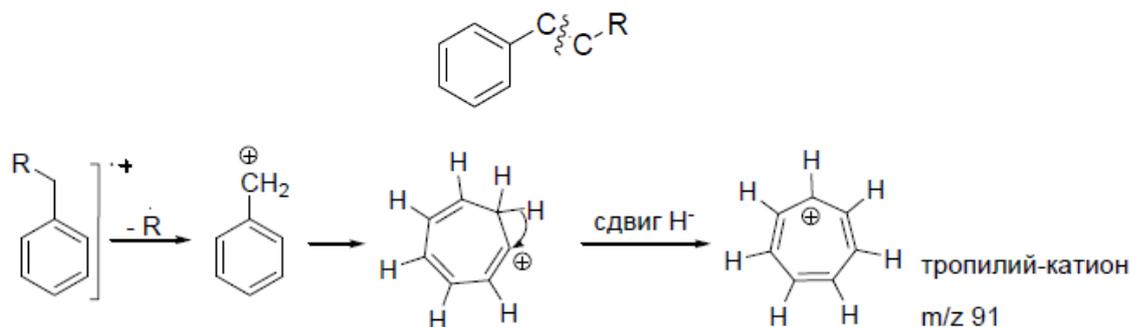


Рисунок 20 - Хроматограмма несурьфуемого остатка АБСК

Распад ароматических алкилзамещенных соединений наиболее вероятен по  $\beta$ -связи относительно цикла. В результате получается

бензильный ион, или ион тропилия. Молекулярный ион 246 соответствует додецилбензолу  $\text{PhC}_{12}\text{H}_{25}$



С увеличением молекулярной массы в гомологическом ряду относительная интенсивность пика молекулярного иона обычно уменьшается, именно это и происходит во всех спектрах.

В спектре присутствуют различные шумы, и остаточные соединения хроматографической колонки.

Хлор, бром, **сера** и кремний хорошо идентифицируются масс-спектрометрией, благодаря характерной для каждого элемента мультиплетности сигнала. Так сигнал  $M+2$  (молекулярный ион  $+2$ ) характерен для серосодержащих соединений. **В данном случае не наблюдается ни одного такого сигнала в масс-спектрах.**

Общее содержание линейных алкилбензолов (% мас.) рассчитывается по формуле:

$$C_{\Sigma} = \sum C_n \text{ЛАБ} = 89,1 \%$$

Общее содержание нелинейных изомеров рассчитывается по формуле:

$$C_{\Sigma n} = 100 - C_{\Sigma \text{лаб}} = 100 - 89,1 = 10,9 \%$$

10,9 % включают:

Алканы -7,79 % , бензол – 0,19 % , неидентифицированные соединения – 1,77 % , неинформативные сигналы 0,05 % - так называемые «шумы».

**Таким образом,** несмотря на то, что в образцах АБСК обнаружено наличие углеводородов ароматической природы (ароматическое кольцо в целевых и побочных продуктах), целевого продукта (( $\text{C}_9\text{-C}_{14}$ )- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ ),

побочных продуктов: пиросульфоновой кислоты  $((C_9-C_{14})-C_6H_4-SO_2-O-SO_3H)$  и сульфонов  $((C_9-C_{14})-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-(C_9-C_{14}))$ . Таким образом несulфорируемый остаток представляет собой преимущественно непревращенные ЛАБ ( $PhC_{10}H_{21} - PhC_{13}H_{27}$ ). Наличие сульфосоединений в нем не подтверждено.

Вместе с тем, сульфоны растворяются почти во всех растворителях, некоторые из них даже в воде. При переводе кислоты в кальциевую соль, сульфоны, вероятнее всего, выпали в осадок при взаимодействии  $Ca(OH)_2$ , т.к. сульфоны взаимодействуют со щелочами.

Так как для получения АБСК используется различающееся сырье, то и выделенные несulфорируемые остатки тоже будут различны. Целесообразным является получение несulфорируемых остатков из разных проб АБСК и с разных линий, и соответственно, сравнить результаты составов данных остатков между собой и по сырью (ЛАБ).

Таблица 6 - Сводная таблица сырья (ЛАБ) и всех несulfулируемых остатков

Результаты анализов несulfулируемых остатков ГХ-МС					Элементный анализ
Несulfулируемый остаток (Н.о.) АБСК	ЛАБ, %	Преимущественные ЛАБ	Неиндефицированные соединения, %	Другие соединения	определение углерода и серы, %
<b>1. Н.о. АБСК – июль 2015 (светло-коричневая)</b>	83	$C_{12}H_{25}$ и $C_{13}H_{27}$			-
<b>2. Н.о. АБСК – ноябрь: 2 пробы</b>					
Н.о. АБСК – ноябрь 2015 (светлая)	89,1	$C_{12}H_{25}$ и $C_{13}H_{27}$	1,77	Бензол, алканы,	-
Н.о. АБСК – ноябрь 2015 (коричневая)-постоявшая	7,83	$C_{12}H_{25}$ и $C_{13}H_{27}$	26,09. Нелинейные изомеры 65,42%	Толуол, эфиры	-
<b>ЛАБ октябрь 2015</b>	94,4	$PhC_{10}H_{21}$ - $PhC_{13}H_{27}$	5,25	нелинейные алкилбензолы	-
<b>3. Н.о. АБСК – июнь 2016: 2 пробы (одинакового цвета)</b>					
Н.о. АБСК №1 (июнь 2016)	99,33	$C_{12}H_{25}$ и $C_{13}H_{27}$	0,67	-	C=54,9 % S=3,09%
Н.о. АБСК №2 (июнь 2016)	99,12	$C_{12}H_{25}$ и $C_{13}H_{27}$	0,88	-	C=55,71 % S=3,11%
<b>ЛАБ июнь. 2016</b>	96,03	$PhC_{10}H_{21}$ - $PhC_{13}H_{27}$	1,76	Бензол	-

Все алкилбензолсульфоокислоты (АБСК) исследовали методом ИК-спектроскопии, т.к. кислоты не представляется возможным определить индивидуальный состав АБСК методом ГХ-МС. По полученным данным структурного анализа АБСК определено наличие таких веществ как: **ароматические соединения – алкилбензол; сульфогруппа – SO<sub>3</sub>H.** Присутствует сигнал группы – ОН. Поэтому можно сделать заключение о том, что в смеси присутствуют преимущественно **алкилбензолсульфоокислоты.** Спектры всех АБСК примерно одинаковы.

С помощью различных методов выделили несulfулируемые остатки из АБСК. Их состав исследовали с помощью методов ИК-спектроскопии и ГХ-МС. Ик-спектроскопия несulfулируемых остатков показывала наличие алкилбензолов (непревращенных ЛАБ), ароматических соединений и слабозаметный пик, принадлежащий серосодержащим соединениям (сульфонам). Результаты ГХ-МС несulfулируемого остатка и ЛАБ представлены в таблице.

ГХ-МС является наиболее информативным методом анализа. Результаты показали, что несulfулируемый остаток АБСК (июль 2015) содержит 83% непревращенных ЛАБ по сравнению остатком АБСК (ноябрь 2015, светлая кислота). В анализ несulfулируемого остатка АБСК (ноябрь 2015) свежей кислоты содержание ЛАБ составляет 89,1% , а через некоторое время кислота темнеет, анализ сделанный через 5 месяцев показывает сильное уменьшение содержания ЛАБ в несulfулируемом остатке. Чем темнее АБСК, тем меньше содержание ЛАБ в несulfулируемом остатке , и больше содержание нелинейных изомеров и других неидентифицированных соединений. Это заметно по тенденции изменения цвета АБСК за июль и ноябрь 2015 года.

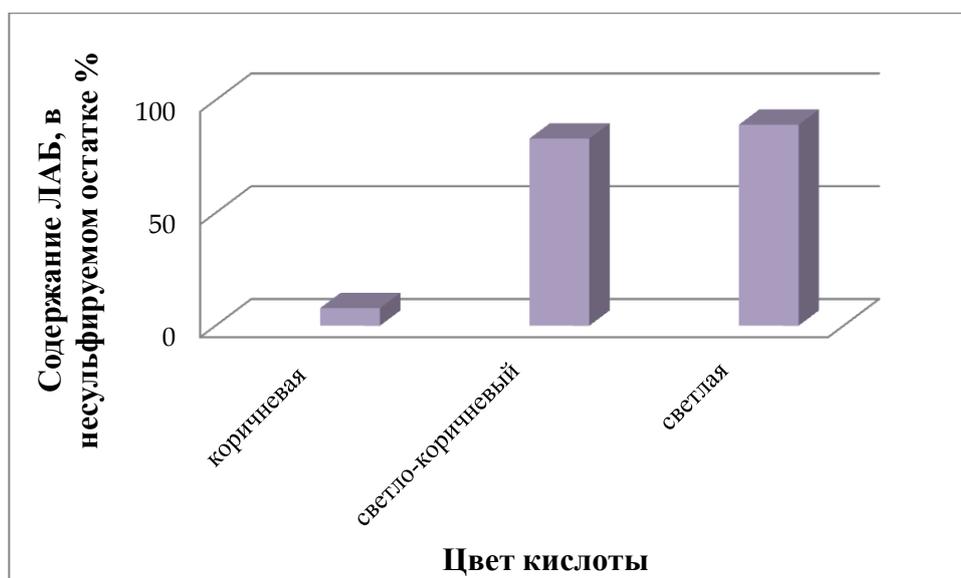


Рисунок 21 – Зависимость цвета кислоты от не прореагировавшего ЛАБ

Сравнивая состав остатков между собой за разное время, можно отметить, что преимущественными соединениями являются ЛАБ ( $C_{12}H_{25}$  и  $C_{13}H_{27}$ ). Сравнивая по сырью ЛАБ, можно заключить, что чем выше содержание целевых компонентов в ЛАБ, (например, июнь 2016), тем меньше неиндефицированных соединений в несulfулируемом остатке будет.

Результаты элементного анализа проб несulfулируемого остатка АБСК (июнь 2016) методом CHSN-анализа показали наличие серы в составе остатка около 3%. Также 2 пробы имеют одинаковый состав. Неидентифицированные соединения – есть сульфоны в количестве 0,67 % и 0,88%.

Таблица 7 - Сроки старения кислоты

Время отбора пробы АБСК	Время проведения анализов	Промежуточное время старения кислоты
июль 2015 (светло-коричневая)	сентябрь 2015	2 месяца
ноябрь 2015 (светлая)	ноябрь 2015	-
ноябрь 2015 (коричневая)	апрель 2016	5 месяцев
июнь 2016 – 2 пробы	сентябрь 2016	3 месяца

Количественный и структурный состав несульфлируемого остатка зависит от содержания целевого сырья в ЛАБ и от цвета АБСК. Несульфлируемый остаток полученный из самой светлой АБСК преимущественно состоит из непревращенных ЛАБ и сероорганических соединений (сульфонов). АБСК в процессе «старения» приобретает более темный цвет (и продолжает темнеть), при этом количество ЛАБ уменьшается, превращаясь в сульфоны и нелинейные изомеры. Это доказывает, что после получения АБСК, процесс сульфирования продолжается, хоть и замедленный, но уже сульфировается сама кислота.

### **3.3 Экспериментальные исследования по определению степени окраски растворов алкилбензосульфокислоты**

Окраску жидкостей можно определить визуальным методом, путем сравнения с соответствующими эталонами. Цветность или цвет является условно принятой характеристикой для жидкостей, имеющих несильную окраску.

Цвет АБСК исследовали на стабильность показателя цветности эталонный метод оценки цвета, путём сравнения с эталонами жидкости шкалы коричневых оттенков. Эталонные растворы коричневых оттенков готовили в соответствии с ОФС 42-0050-07 (ГФ XII) [27].

#### **Методика приготовления исследуемых растворов АБСК (проба за ноябрь 2014)**

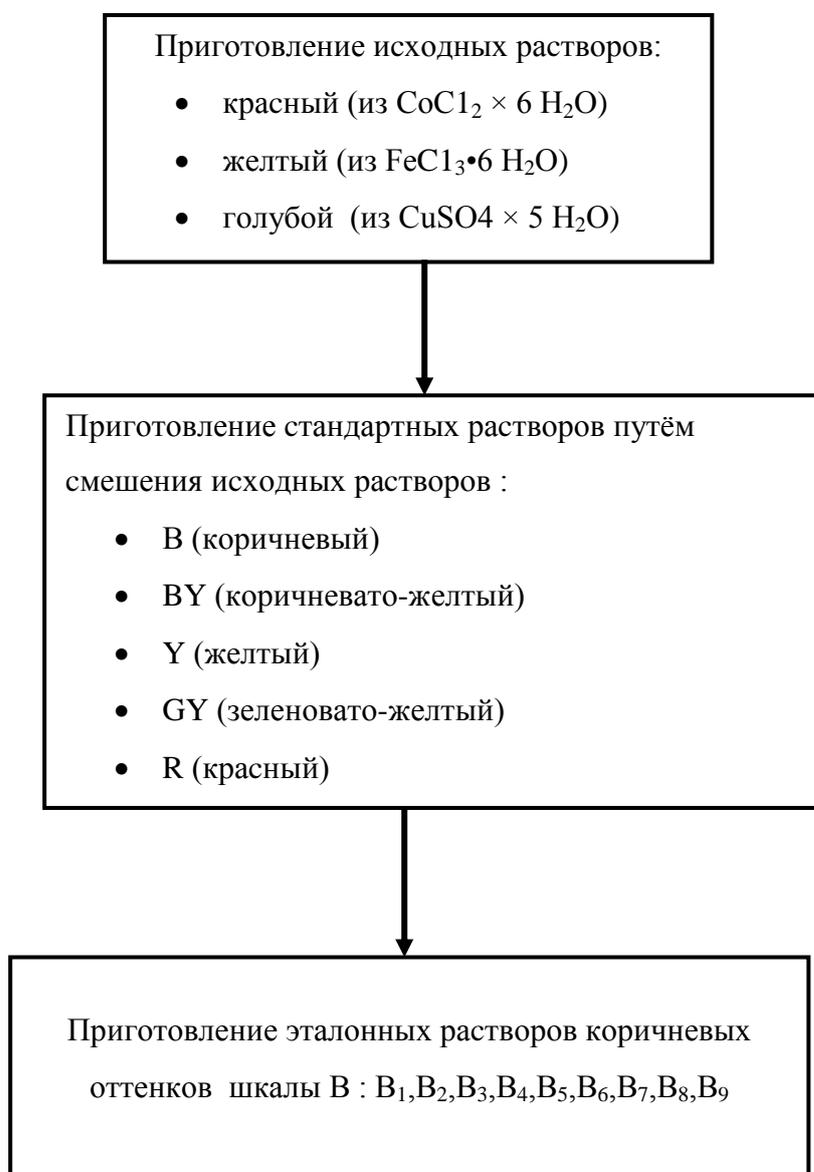
В качестве растворителя приготовили спиртово-водную смесь в соотношении 1:1 .

Исследуемый раствор №1 – приготовили путём смешения 0,1 мл ЛАБСК и 3,9 мл спиртово-водной смеси. Перемешали до полного растворения . Получили однородную прозрачную жидкость светло-коричневого цвета.

Исследуемый раствор №2 – приготовили путём смешения 0,5 мл ЛАБСК и 3,5 мл спиртово-водной смеси. Перемешали до полного растворения . Получили однородную прозрачную жидкость коричневого цвета .

Исследуемый раствор №3 –раствор прозрачного цвета . Свежая прозрачная кислота выдерживает испытания только с растворителем - спиртово-водной смесью

Схема 1 - Приготовление эталонных растворов



Приготовленные исходные и стандартные растворы помещают в сухие склянки с притертыми пробками и хранят при температуре  $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$  в защищенном от попадания прямых солнечных лучей месте. При хранении

исходных и стандартных растворов следует перед употреблением убедиться в отсутствии в них мути, осадка и хлопьев. При наличии таковых растворы заменяют свежеприготовленными.

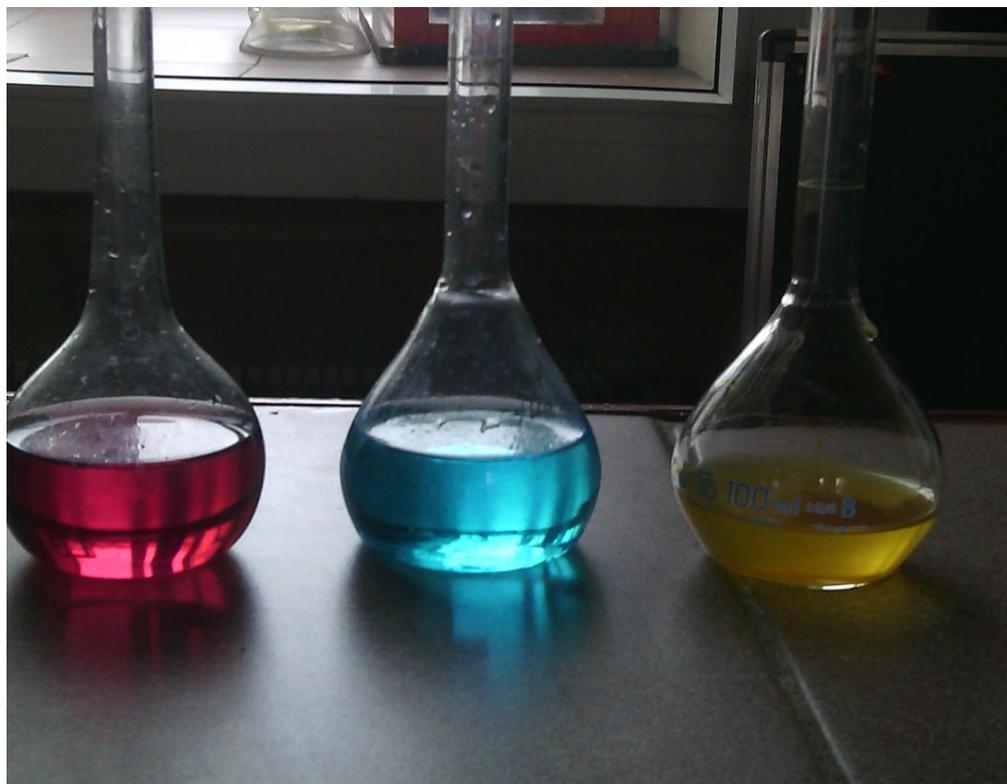


Рисунок 22 - Приготовленные растворы

### Методика приготовления стандартных растворов

Стандартные растворы, получаемые смешением исходных растворов железа хлорида, кобальта хлорида и меди сульфата с 1 % раствором хлористоводородной кислоты представлены в табл.8 [27] .

Таблица 8 - Стандартные растворы

Стандартные растворы	Желтый исходный раствор, мл	Красный исходный раствор, мл	Голубой исходный раствор, мл	1% раствор хлористоводородной кислоты, мл
В (коричневый)	30	30	24	16
ВУ (коричневато-желтый)	24	10	4	62

У (желтый)	24	6	0	70
ГУ (зеленовато- желтый)	96	2	2	0
Р (красный)	10	20	0	70

### Методика приготовления эталонов

Эталонные стандартные растворы состоят из пяти стандартных растворов, их готовили путем разбавления 1 % раствором соляной кислоты.

Отмеривали исходные и стандартные растворы с помощью калиброванной пипетки или бюретки с точностью до 0,02 мл.

Эталонные стандартные растворы для определения степени окраски жидкостей по методу I хранят в специализированных ампулах из бесцветного стекла с наружным диаметром 12 мм, в защищенном от света месте.

Эталонные стандартные растворы для определения степени окраски жидкостей по методу II, готовят из соответствующих стандартных растворов непосредственно перед использованием.

Количества компонентов для приготовления эталонов цветности приведены в табл. 3

Таблица 9 - Эталонные стандартные растворы (шкала В)

Эталонные стандартные растворы	Стандартный раствор В, мл	1 % раствор хлористоводородной
В <sub>1</sub>	75,0	25,0
В <sub>2</sub>	50,0	50,0
В <sub>3</sub>	37,5	62,5
В <sub>4</sub>	25,0	75,0
В <sub>5</sub>	12,5	87,5
В <sub>6</sub>	5,0	95,0
В <sub>7</sub>	2,5	97,5
В <sub>8</sub>	1,5	98,5
В <sub>9</sub>	1,0	99,0

Степень окраски испытуемого раствора не должна превышать степень окраски соответствующего эталона. Цвет испытуемого образца должен быть максимально приближен к цвету соответствующего эталона.

При сравнении окраски испытуемого раствора с эталонами указывают, кроме номера эталона, букву шкалы. Например, окраска раствора не должна превышать эталон В<sub>7</sub>.

В эталонном методе использовали одинаковые условия испытуемого образца и эталона.

Для оценки цвета испытуемого раствора АБСК используют два метода в зависимости от насыщенности цвета.

### **Метод 1**

Испытания проводят в одинаковых пробирках из бесцветного, прозрачного, нейтрального стекла с внутренним диаметром около 12 мм, при одинаковой температуре, используя равные объемы - 2,0 мл испытуемой жидкости и эталона сравнения. Сравнивают окраску в дневном отраженном свете, горизонтально (перпендикулярно оси пробирок) на матово-белом фоне (эталонны 1 - 3).

### **Метод 2**

Испытания проводят в одинаковых пробирках из бесцветного, прозрачного, нейтрального стекла с внутренним диаметром от 15 до 25 мм, при одинаковой температуре, используя равные слои высотой 40 мм испытуемой жидкости и эталона сравнения. Сравнивают окраску в дневном отраженном свете сверху вдоль вертикальной оси пробирок на матово-белом фоне (эталонны 4 - 9).

В результате получается, что исследуемый раствор №1 выдерживает испытание по цвету с эталоном В<sub>5</sub>, но по методу 1 не выдерживает.

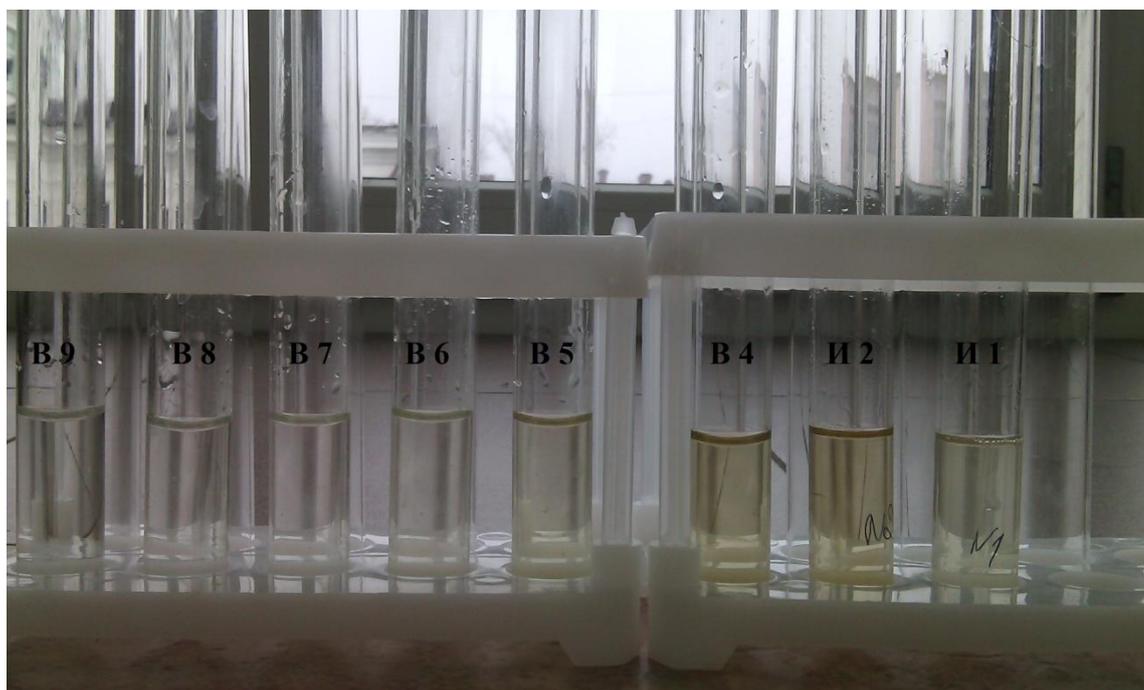


Рисунок 23 - Оценка испытуемого раствора АБСК по 1 методу  
Исследуемый раствор №2 выдерживает испытание по цвету с эталоном В3, но по методу 2 не выдерживает.

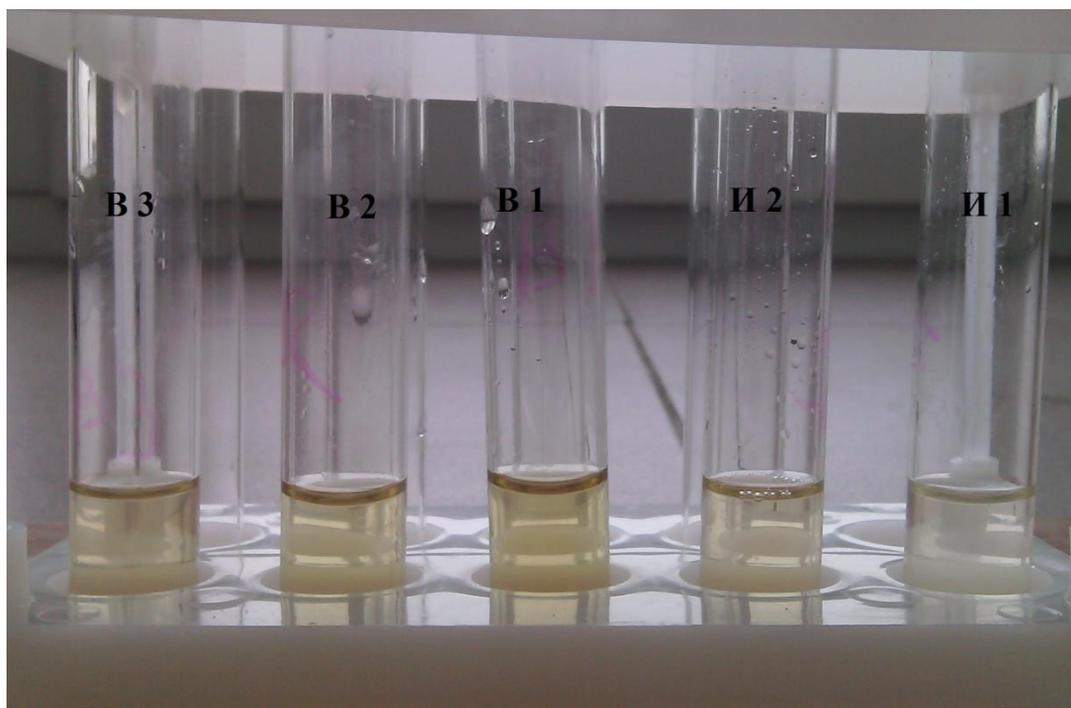


Рисунок 24 - Оценка испытуемого раствора АБСК по 2 методу

### 3.4 Стабилизации цвета АБСК

Обычно процесс осветления осуществляется путем взаимодействия АБСК с протонным реагентом. В данном случае был выбран протонный реагент – перекись водорода  $H_2O_2$  [22,23].

Более предпочтительная концентрация находится в диапазоне от 30 до 50 %. АБСК контактирует с протонным реагентом при температуре около 40 ° С, в течение времени, достаточного для получения гомогенной смеси при перемешивании. Получившаяся смесь имеет цвет от 2 до 8 ед. Клетта. Также отмечается, что цвет получаемой кислоты, тем не менее, не является достаточно стабильным. Она должна быть превращена в соли сульфокислот как можно скорее после осветления, иначе снова приобретет темный цвет

Был проведён ряд экспериментов по стабилизации АБСК перекисью водорода.

Таблица 10 - Окисление АБСК перекисью водорода

Концентрация, %	1.10.2015	31.10.2015	30.11.2015	10.12.2015	1.01.2016
30 % $H_2O_2$	Прозрачная, жидкая	Жидкая, молочного цвета	Жидкая, светло-желтого цвета	Жидкая, желтый цвет	Коричневая, густая
10 % $H_2O_2$	Прозрачная, жидкая	Загустевшая, белые вкрапления	Густая, коричневого цвета (первонач. цвет)	Коричневая, густая	Темно-коричневая

Таким образом, реагенты, применяемые для осветления АБСК, не останавливают, а лишь замедляют процесс ухудшения окраски.

АБСК стабилизированная 30 % перекисью водорода становится коричневого цвета за 92 дня.

Первоначальная окраска АБСК с 10 % перекисью водорода восстанавливается за 71 день.

## **Выводы:**

1. В составе смеси сульфокислот методом **ИК-спектроскопии** обнаружены углеводороды ароматической природы (ароматическое кольцо в целевых и побочных продуктах), целевые продукты  $((C_9-C_{14})-C_6H_4-SO_3H)$ , побочные продукты: пиросульфоновая кислота  $((C_9-C_{14})-C_6H_4-SO_2-O-SO_3H)$  и сульфоны  $((C_9-C_{14})-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-(C_9-C_{14}))$ .

2. Результаты **ИК-анализа** состава несulfированного остатка подтвердили его **ароматическое строение**, присутствие в смеси **алифатических структур (алкилароматических соединений)**, а также **непредельных алифатических цепей** (что подтверждает образование несulfированного остатка из непредельных ЛАБ) и **спиртов** (что подтверждает протекание реакций sulfирования в боковую цепь с дальнейшей гидратацией). **Наличие метиленовых групп подтверждает присутствие в смеси алифатических структур. Валентные колебания C-S ароматического кольца:  $1650-1400\text{ см}^{-1}$** , подтверждают ароматичность остатка и наличие в нем **непревращенных алкилароматических соединений**.

3. Исследования несulfированного остатка **методом ГХ-МС** показали, что он представляет собой преимущественно непревращенные ЛАБ ( $PhC_{12}H_{25}$  и  $PhC_{13}H_{27}$ ). Наличие sulfосоединений в остатке не подтверждено. Вместе с тем, сульфоны растворяются почти во всех растворителях, некоторые из них даже в воде. При переводе кислоты в кальциевую соль, сульфоны, вероятнее всего, выпали в осадок при взаимодействии  $Ca(OH)_2$ , т.к. сульфоны взаимодействуют со щелочами.

4. Высокая концентрация  $SO_3$ , приводит к образованию непредельных углеводородов (олефинов), которые полимеризуются, образуя смолистые соединения и, тем самым, ухудшают цвет сульфоновой кислоты.

5. Возможной причиной ухудшения цветности АБСК является протекание реакций полимеризации олефинов и процесс «старения» кислоты. Замедлить процесс потемнения АБСК возможно путем ее обработки

протонными реагентами, такими как вода, спирты формулы  $R(OCH_2CH_2)_n$ , глицерин, этаноламин, диэтанолламин и триэтанолламин.

6. Проведенные исследования позволили определить степень окраски растворов алкилбензолсульфокислоты эталонным методом оценки цвета, путём сравнения с эталонами жидкости коричневых оттенков. Результаты исследований показали, что два раствора исследуемой АБСК разной концентрации имеют окраску коричневых оттенков, соответственно с увеличением концентрации увеличивается степень окраски. Свежеполученная кислота прозрачного цвета, но в процессе «старения» она становится тёмно-коричневого цвета.

### **3.5 Применение математической модели процесса сульфирования для прогнозирования графика оптимальной подачи серы по ходу межпромывочного цикла реактора**

Выполненные ранее исследования показали, что в ходе функционирования пленочного реактора сульфирования происходит образование и накопление высоковязкого компонента, основными компонентами которого являются тетралины и сульфоны. При этом тетралины образуются как на стадии сульфирования в результате реакции взаимодействия ЛАБ с АБСК, так и на предыдущих стадиях (дегидрирования и алкилирования). Это приводит к закономерному росту вязкости органической пленки жидкости и, как следствие, к затруднению диффузии  $SO_3$  к реагентам и нарушению равномерности процесса сульфирования. Следовательно, эффективность процесса сульфирования зависит не только от вязкости АБСК (то есть от количества накопленного высоковязкого компонента), но и от текущего содержания ароматики в сырье реактора (ЛАБ), то есть от показателей работы оборудования на предыдущих стадиях. Так, понижение мольного соотношения на стадии дегидрирования приводит к снижению степени гидрирования побочных продуктов-диолефинов,

приводя к росту количества ароматических структур в сырье реактора сульфирования.

Количественным показателем, по которому можно судить о ее накоплении в системе высоковязкого компонента, является давление рецикла АБСК. К концу межпромывочного цикла оно резко возрастает, что является сигналом о достижении концентрации вязкого компонента критического значения и говорит о необходимости проведения промывки реактора.

Разработанная математическая модель процесса сульфирования, учитывающая динамику накопления высоковязкого компонента в системе способна прогнозировать изменение основных показателей качества продукта в течение межпромывочного цикла, его длительность. Она также позволяет выдавать рекомендации по увеличению длительности межпромывочного цикла при поддержке требуемого качества продукта, а также рекомендации по оптимальному дозированию серы в реактор сульфирования в зависимости содержания ароматики в сырье дегидрирования и от количества текущей концентрации высоковязкого компонента.

### 3.5.1 Давление рецикла АБСК как критерий необходимости промывки реактора сульфирования и его зависимость от содержания ароматики в сырье

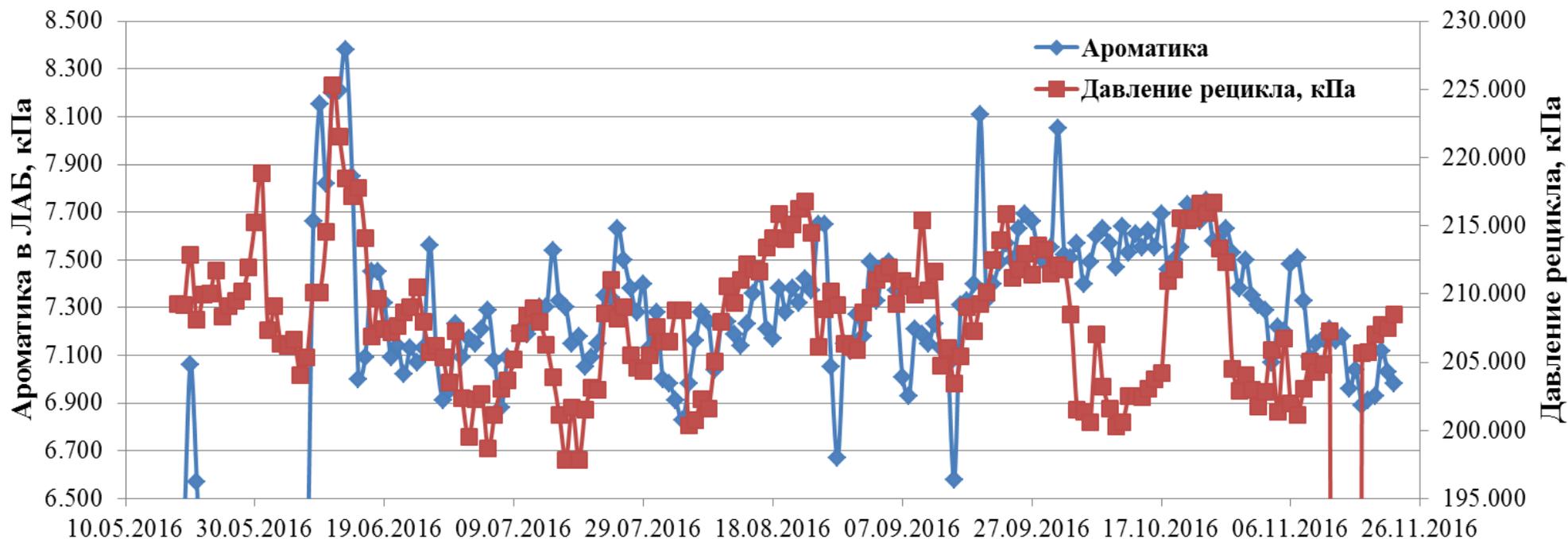


Рисунок 25 - Анализ содержания ароматики в сырье реактора сульфирования и давления рецикла АБСК

Тенденции изменения рассматриваемых параметров хорошо соотносятся друг с другом. При максимальном содержании ароматики в ЛАБ – 8.35 % мас. наблюдается максимальное давление рецикла АБСК -225 кПа (для 11.06.2016).

Это подтверждает связь между давлением рецикла АБСК как критерия необходимости промывки реактора с накоплением высоковязкого компонента, образующегося из ароматики.

При этом отложение ВК происходит не только на пленке внутри реактора сульфирования, но и на входе в реактор. Это подтверждается корреляцией между давлением рецикла АБСК и ее цветностью - косвенным показателем вязкости (рис. 26).

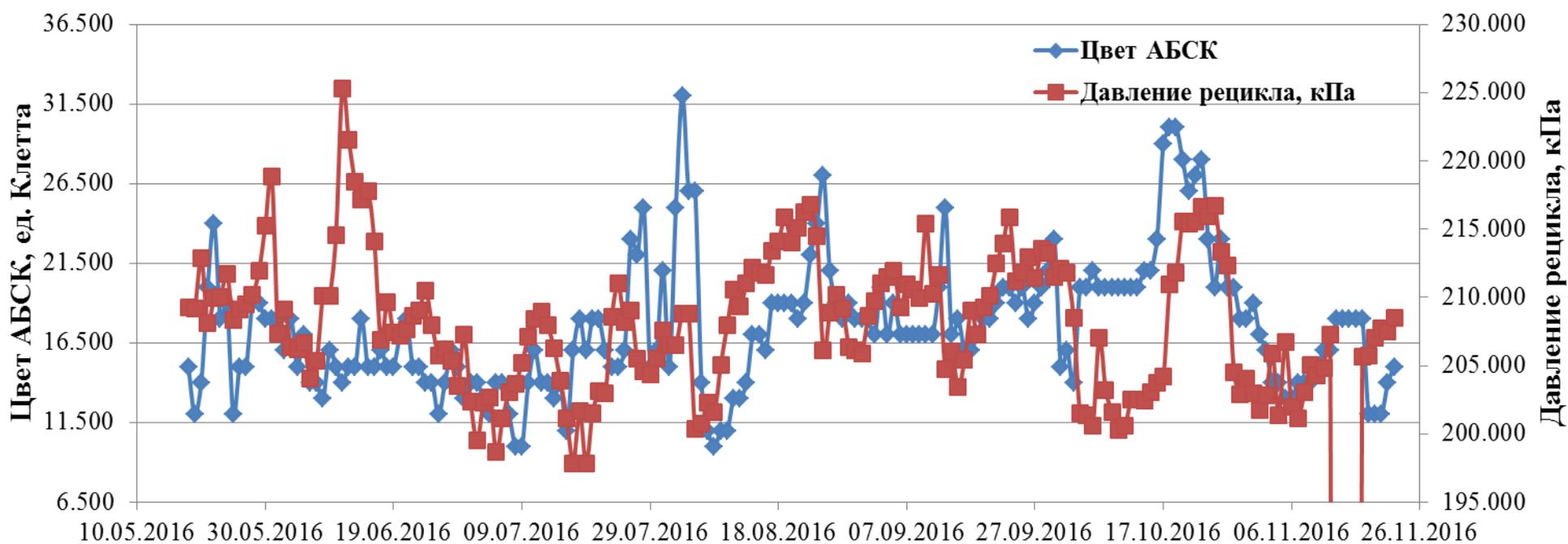


Рисунок 26 - Анализ цветности АБСК и давления рецикла АБСК

При большом содержании ароматики в сырье реактора сульфирования образуется больше ВК, растет содержание тетралинов в ЛАБ, содержание тетралинов и сульфонов в АБСК. При рецикле АБСК вязкий компонент откладывается на входе в распределительное устройство, при этом нарушается проходимость потока и растет давление

### 3.5.2 Анализ связи между давлением рецикла и вязкостью АБСК



Рисунок 27 - Анализ межпромывочного периода и давления от ароматики

На данном графике представлена возрастающая тенденция давления рецикла АБСК, давления на входе в реактор от количества ароматики, прошедшей через реактор сульфирования в составе ЛАБ. Увеличение роста давления связано с накоплением высоковязкого компонента.



Рисунок 28 - Зависимость давления рецикла от концентрации ВК

Данный график является доказательством того, что давление рецикла увеличивается с накоплением высоковязкого компонента, соответственно и его концентрации.

### 3.5.3 Исследование влияния ароматики на показатели процесса сульфирования

*Изменение доли АБСК в ходе цикла*

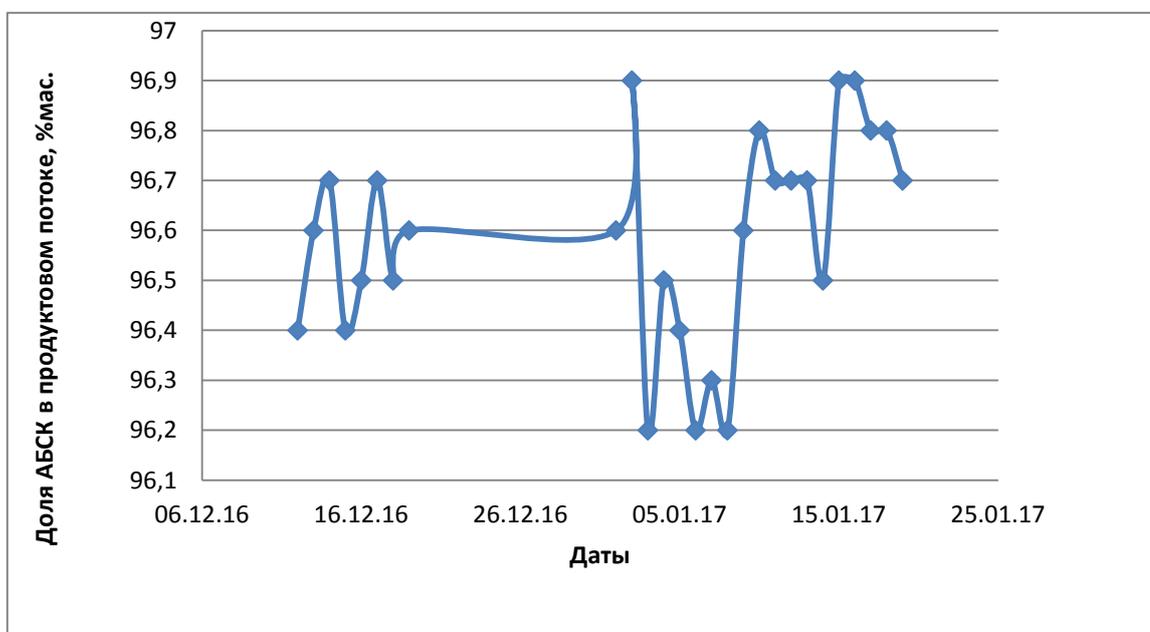


Рисунок 29 - Выход АБСК в период с 12.12.16-19.01.2017

Точка соответствующая дате 02.01.17 г., характеризуется самым большим выходом АБСК – 96,9% масс. Это связано с наименьшим

содержанием ароматики в ЛАБ -6,6 % масс. Чем меньше ароматики в ЛАБ, тем больше выход АБСК.

### Влияние содержания ароматики на длительность межпромывочного периода

Таблица 11 – Зависимость межпромывочного цикла от ароматики в ЛАБ

Дата	Содержание ароматики в ЛАБ,% масс.	Межпромывочный цикл, дн.	Фактический расход серы на сжигание, кг/час
05.01.2017	6	14	376,04
	6,3	14	
	6,6	13	
	6,9	13	
	7,2	12	
	7,5	12	
	7,8	11	
	8,1	10	
	8,4	10	
	8,6	9	

Межпромывочный период 05.01.2017

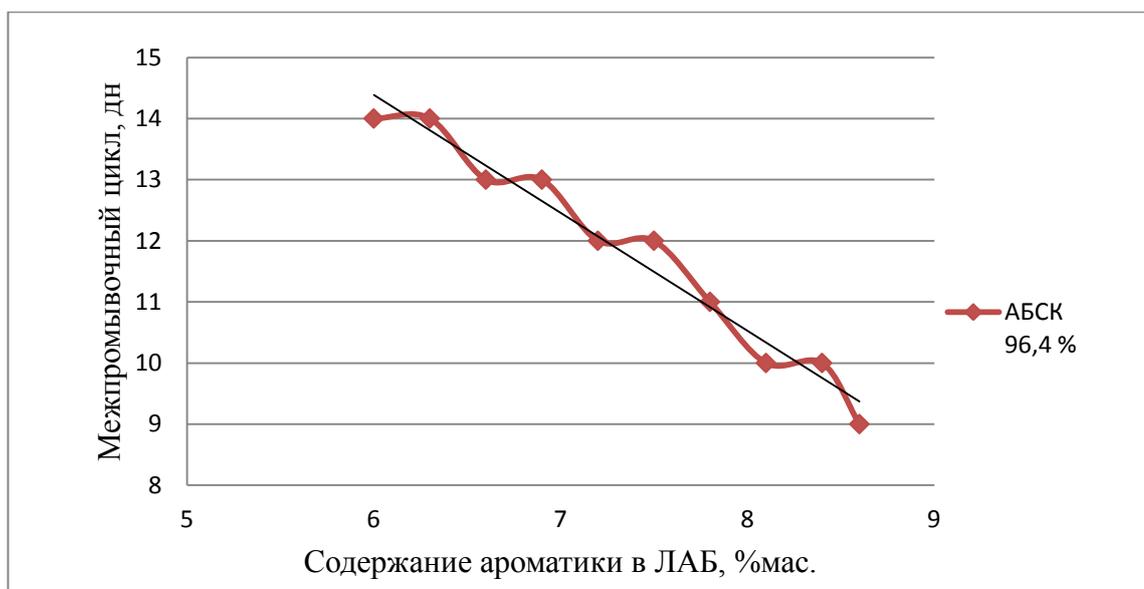


Рисунок 30 - Влияние ароматических углеводов на межпромывочный цикл

Количество дней до промывки напрямую зависит от содержания ароматики в ЛАБ. Чем больше ароматики в ЛАБ, тем меньше количество дней до промывки, так как идет накопление вязких компонентов, образующихся из ароматики.

### 3.6 Исследование влияния мольного соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования на показатели работы реактора сульфирования

Для анализа влияния снижения мольного соотношения водород/сырье на показатели процесса сульфирования с помощью математической модели были проведены расчеты зависимости длительности межпромывочного цикла и давления на входе в реактор сульфирования от мольного соотношения водород/сырье (рис. 31).

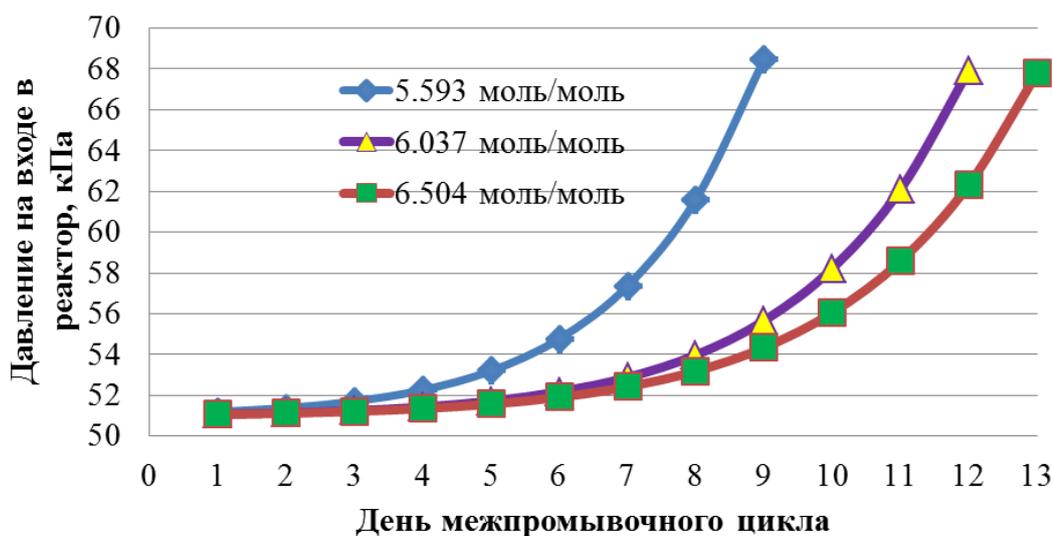


Рисунок 31 - Зависимость длительности межпромывочного цикла и давления на входе в реактор сульфирования от мольного соотношения водород/сырье на стадии дегидрирования

При более высоком мольном соотношении водород/сырье на стадии дегидрирования происходит более полное гидрирование побочных продуктов-диолефинов, соответственно, образуется меньше ароматики, которая на стадии сульфирования приводит к формированию высоковязкого компонента.

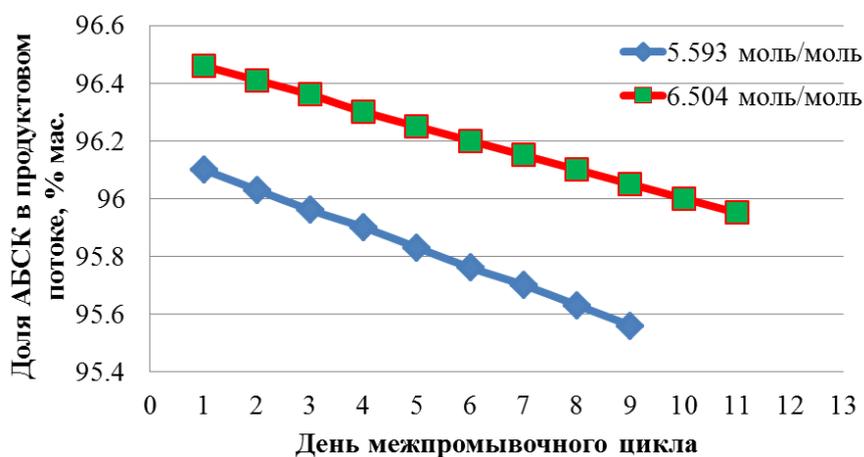


Рисунок 32 - Зависимость доли АБСК в продуктовом потоке реактора сульфирования от мольного соотношения водород/сырье на стадии дегидрирования

Понижение мольного соотношения водород/сырье на стадии дегидрирования негативно отражается на стадии сульфирования вследствие снижения доли АБСК в продуктовом потоке (табл. 11). Самые низкие показатели качества по этому параметру наблюдаются при мольном соотношении водород/сырье равном 5.593 моль/моль и находятся на грани с минимально допустимым значением (96 % мас.).

Таблица 11 - Связь между мольным соотношением водород сырье и содержанием ароматики в ЛАБ

Дата	Мольное соотношение водород/сырье в реакторе дегидрирования, моль/моль	Содержание ароматики в ЛАБ, % мас.	Фактический расход серы на сжигание, кг/час
3.10.2016	5.593	7.93	379
12.09.2016	6.037	7.79	377
11.08.2016	6.504	7.75	379

Влияние снижения мольного соотношения водород/сырье на стадию сульфирования с точки зрения выработки АБСК и показателей процесса сульфирования представлена в табл. 12

Таблица 12 – Зависимость показателей процесса сульфирования от мольного соотношения водород/сырье

<b>Водород/сырье на дегидрировании, моль/моль</b>	<b>Выработка АБСК, кг/час</b>	<b>Доля АБСК в продуктовом потоке, % мас.</b>	<b>Доля несульф. остатака, % мас.</b>	<b>Доля H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, % мас.</b>
7	6721.7	96.600	1.600	1.100
6	7264.8	96.500	1.700	1.000
6.5	7248.4	97.200	1.600	0.900

Выработка АБСК при работе на пониженном мольном соотношении водород/сырье увеличилась (т.к. увеличилась выработка олефинов, и, следовательно, ЛАБ). Однако при этом запас качества по доле АБСК был минимальным.

Повышение мольного соотношения до 6.5 моль/моль в последнем цикле работы катализатора дегидрирования незначительно понизило выработку АБСК при повышении доли АБСК в продуктивном потоке.

Таким образом, снижение мольного соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования отрицательно сказывается на работе реактора сульфирования.

### **3.7 Оптимальное дозирования серы на сжигание**

**Анализ показателей процесса сульфирования в течение межпромывочных циклов.**

Ниже представлен анализ показателей процесса сульфирования в течение двух межпромывочных циклов (5.01.2015 – 14.01.2015 и 03.2015-24.03.2015).

### Период 1

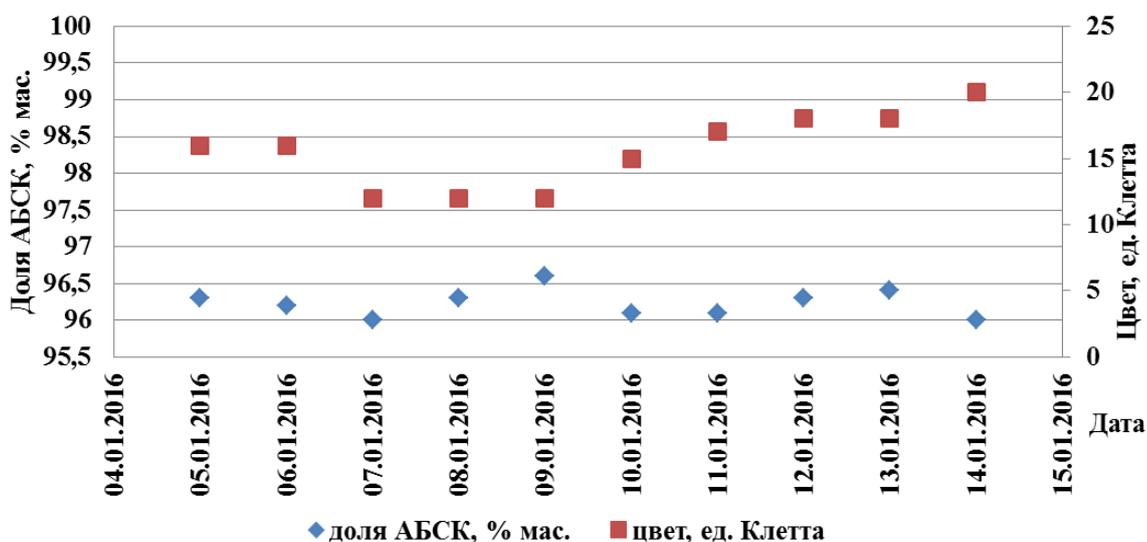


Рисунок 33 - Динамика изменения доли АБСК и цветности АБСК в 1 периоде

В этом периоде на конец межпромывочного периода не было запаса по качеству продукта, но цветность при этом в допустимых пределах.

*Повышение мольного соотношения SO<sub>3</sub>/ЛАБ позволило бы продлить длительность межпромывочного периода при сохранении доли АБСК на минимально допустимом уровне, при росте цветности.*

### Период 2

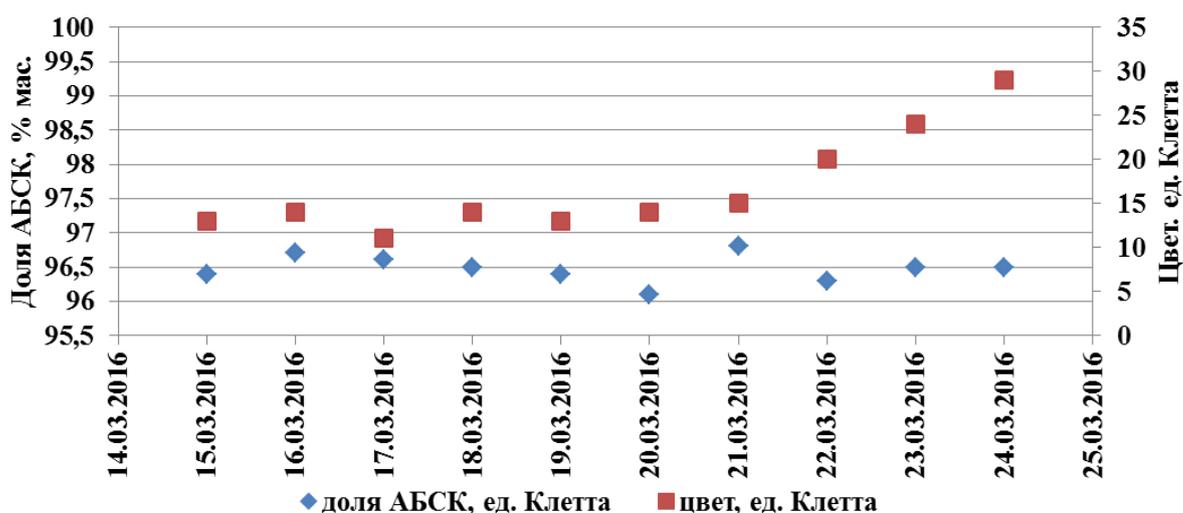


Рисунок 34 - Динамика изменения доли АБСК и цветности АБСК в 1 периоде

На конец межпромывочного периода есть запас по качеству АБСК, но нет запаса по цветности, а корреляция между соотношением  $SO_3/ЛАБ$  и долей АБСК сохраняется.

*Снижение мольного соотношения  $SO_3/ЛАБ$  позволило бы продлить длительность межпромывочного периода при сохранении цветности АБСК и некотором снижении доли АБСК в продуктивном потоке до допустимого значения (96 % мас)..*

В предыдущих исследованиях было показано, что зависимость доли АБСК от мольного соотношения  $SO_3/ЛАБ$  (и, следовательно, от расхода серы на сжигание, носит экстремальный характер).

Проведенный анализ показывает наличие путей оптимизации процесса сульфирования с помощью математической модели с точки зрения увеличения длительности межпромывочного цикла путем изменения дозировки серы в реактор на протяжении межпромывочного цикла (с учетом рассчитанного на модели количества накопленного на текущий момент высоковязкого компонента).

### **3.7.1 Анализ показателей процесса сульфирования в течение межпромывочных циклов**

В связи с накоплением высоковязкого компонента в системе по ходу межпромывочного цикла, встает вопрос о разработке графика оптимальной подачи серы на сжигание при различном содержании ароматики в ЛАБ и различных показаниях датчика по давлению рецикла АБСК. После обработки экспериментальных данных были получены следующие результаты, действительные для среднего расхода ЛАБ в реактор, равного 2800 кг/час (табл. 13, рис. 35).

Таблица 13 - Таблица оптимальной подачи серы на сжигание в зависимости от текущего состава сырья и показаний датчика давления рецикла АБСК (при расходе ЛАБ 2800 кг/час)

Ароматика в ЛАБ. % мас.	Давление рецикла эксп. кПа	Оптимальная сега	Ароматика в ЛАБ. % мас.	Давление рецикла эксп. кПа	Оптимальная сега, кг/час
6.6	219	378.13	7.54	234	381.12
6.78	214	378.71	7.55	235	381.15
6.79	201	378.78	7.56	236	381.19
7.08	219	379.66	7.56	214	381.19
7.14	231	379.85	7.56	237	381.19
7.17	222	379.95	7.57	215	381.22
7.17	247	379.94	7.57	221	381.22
7.17	235	379.94	7.57	223	381.22
7.18	212	379.98	7.59	236	381.28
7.2	223	380.11	7.59	222	381.29
7.22	217	380.11	7.59	227	381.28
7.22	235	380.10	7.6	198	381.34
7.22	250	380.10	7.62	215	381.38
7.23	235	380.13	7.67	217	381.54
7.24	230	380.17	7.68	219	381.57
7.24	216	380.17	7.74	211	381.77
7.25	212	380.21	7.8	217	381.96
7.27	233	380.26	7.8	218	381.96
7.27	238	380.26	7.83	218	382.05
7.27	225	380.26	7.83	219	382.05
7.28	231	380.29	7.84	217	382.09
7.28	228	380.30	7.85	214	382.12
7.28	222	380.30	7.92	212	382.34
7.35	232	380.52	7.93	212	382.37
7.37	229	380.58	7.93	212	382.37
7.37	243	380.58	7.93	216	382.37
7.38	223	380.62	7.94	209	382.41
7.38	223	380.62	7.94	216	382.40
7.39	212	380.65	7.98	198	382.59
7.43	215	380.78	7.99	217	382.56
7.44	223	380.81	7.99	225	382.56
7.44	230	380.81	8.00	209	382.60
7.47	219	380.90	8.02	210	382.66

7.5	228	381.00		8.02	211	382.66
7.52	239	381.06		8.05	213	382.76
7.53	219	381.10		8.07	211	382.82
7.54	228	381.13				

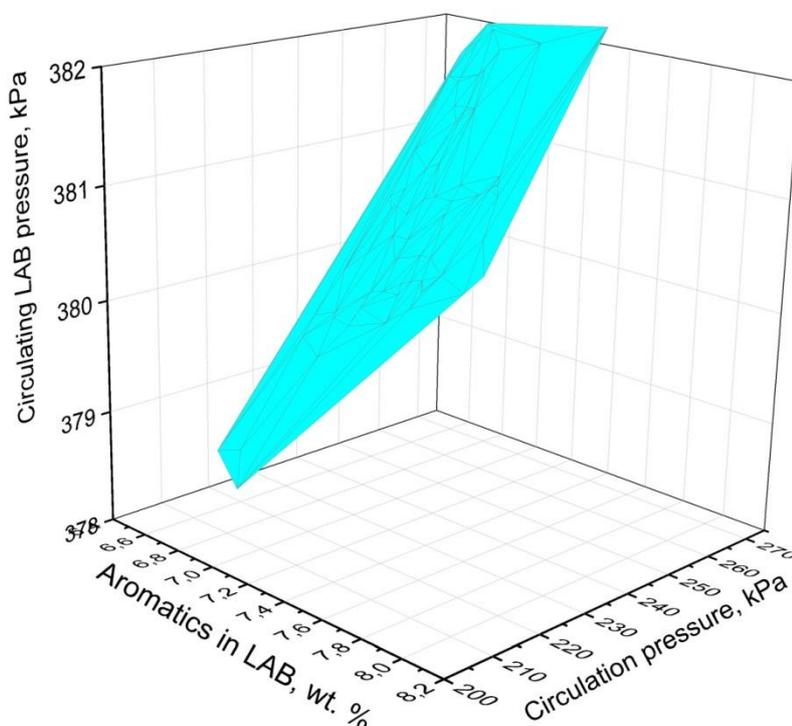


Рисунок 35 - Оптимальная подача серы на сжигание в зависимости от текущего состава сырья и показаний датчика давления рецикла АБСК (при расходе ЛАБ 2800 кг/час)

На рис. 36 представлен график соответствия между давлением рецикла АБСК и оптимальным расходом серы на сжигание в ходе межпромывочного цикла в зависимости от количества накопленного в системе высоковязкого компонента.

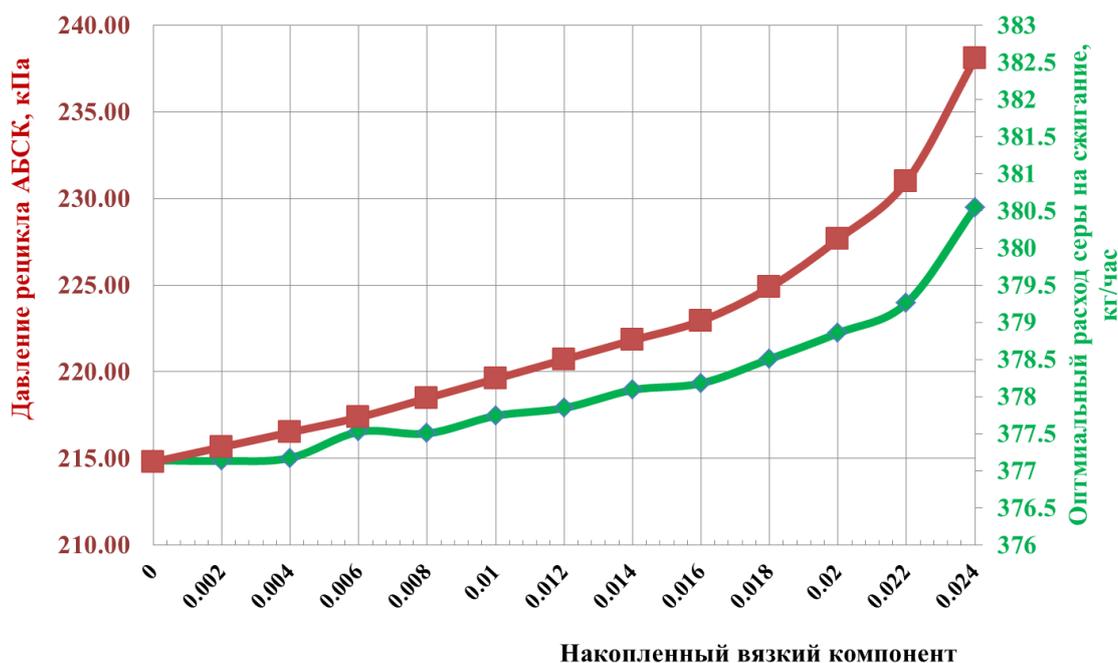


Рисунок 36 - Соответствие между давлением рецикла АБСК и оптимальным расходом серы на сжигание в ходе межпромывочного цикла

Результаты соответствия между давлением рецикла АБСК и оптимальным расходом серы.

Таблица 14 – Показатели давления рецикла в соответствии с расходом серы

Давление рецикла АБСК,кПа	Концентрация вязкого компонента, % масс.	Оптимальный расход серы на сжигание,кг/час
215	0,000	377,3
216	0,002	377,3
217	0,004	377,3
218	0,006	377,5
219	0,008	377,5
220	0,010	377,7
221	0,012	377,8
222	0,014	378,1
223	0,016	378,2
224	0,017	378,3
225	0,018	378,5
226	0,018	378,6

227	0,019	378,7
228	0,020	378,8
229	0,020	379,0
230	0,021	379,1
231	0,022	379,2
232	0,022	379,5
233	0,022	379,7
234	0,023	379,9
235	0,023	380,1
236	0,023	380,2
237	0,024	380,4
238	0,024	380,5

В ходе межпромывочного цикла наблюдается увеличение концентрации высоковязкого компонента, косвенным показателем содержания которого является давление рецикла АБСК. Это влечет необходимость повышения расхода серы на сжигания с целью предотвращения явлений недо- и пересульфирования на отдельных участках реакционной пленки.

## **4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

### **4.1 Предпроектный анализ**

#### **4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования**

Нефтяная промышленность является важнейшей отраслью, которая формирует экономику страны. Углеводороды нефти широко используются как источник химического сырья. Различными способами из них получают вещества, необходимые для производства пластмасс, синтетического текстильного волокна, синтетического каучука, спиртов, кислот, синтетических моющих средств (СМС) и т.д. Производство синтетических моющих средств относится к крупнотоннажной промышленности и потребность в СМС растет из года в год. Основным компонентом моющих средств является линейная алкилбензосульфокислота (ЛАБСК), которую получают на ООО «КИНЕФ».

Основные потребители – это предприятия по производству синтетических моющих средств. Производство СМС с высокими показателями качества определяет не только высокий спрос, но и конкурентные возможности предприятия на внутреннем и мировом рынках. Основными сегментами данного рынка являются крупные и мелкие компании нефтехимической промышленности, предприятия по производству бытовой химии. Именно они и являются наиболее перспективным сегментом для формирования спроса.

Проведем сегментирование рынка по приведенным признакам и составим карту сегментирования.

Таблица 15- Карта сегментирования рынка ЛАБСК

Размер завода	Содержание основных веществ, %		
	90-95%	95-98%	Выше 98%
Маленький завод			
Средний завод			
Крупный завод			
ООО «Нефтехимкомплект»	ООО «Кинеф»		«Норкем» Норвегия

#### 4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок и товаров, которые существуют на рынке, необходим для оценки сравнительной эффективности научно-исследовательской разработки .

Такой анализ необходимо проводить периодически, так как рынки находятся в постоянном движении. Анализ помогает вносить изменения в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Главное реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов [28].

Целесообразно проводить данный анализ с помощью оценочной карты, пример которой приведен в табл. 2. Из наиболее влияющих предприятий-конкурентов в области производства линейной алкилбензолсульфокислоты можно отнести: «Ивановский химзавод» (Иваново), «Норкем» (Нижегородская область).

Таблица 16 - Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б <sub>ф</sub>	Б <sub>к1</sub>	Б <sub>к2</sub>	К <sub>ф</sub>	К <sub>к1</sub>	К <sub>к2</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Технические критерии обогащаемого материала</b>							
1. Объем выход продукта	0,25	5	5	4	1,25	1,25	1,0
2. Энергоемкость процессов	0,05	5	4	3	0,25	0,2	0,15
3. Качество продукта	0,3	4	5	3	1,2	1,5	0,9
<b>Экономические критерии оценки эффективности</b>							
3. Цена	0,2	5	3	4	1,0	0,6	0,8
4. Конкурентоспособность продукта	0,1	5	3	4	0,5	0,3	0,4
5. Финансирование научной разработки	0,1	3	5	5	0,3	0,5	0,5
<b>Итого:</b>	<b>1</b>				<b>4,5</b>	<b>4,35</b>	<b>3,75</b>

Б<sub>ф</sub> – продукт проведенной исследовательской работы;

Б<sub>к1</sub> – «Ивановский химзавод»;

Б<sub>к2</sub> – «Норкем».

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum (B_i \cdot B_j) \quad (1.1)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B<sub>i</sub> – вес показателя (в долях единицы);

B<sub>i</sub> – балл *i*-го показателя.

Из данной таблицы можно сделать вывод о том, что данная разработка является конкурентоспособной, высокое качество продукта и энергоемкость процесса при сравнительно небольших затратах, гарантируют спрос на данную продукцию. Данные качества разрабатываемой продукции способны заинтересовать покупателей.

### 4.1.3 Диаграмма Исикава

Диаграмма причины-следствия Исикавы (Cause-and-Effect-Diagram) - это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления.

Область применения диаграммы:

- ✓ Выявление причин возникновения проблемы;
- ✓ Анализ и структурирование процессов на предприятии;
- ✓ Оценка причинно-следственных связей.

Выявленные факторы подводят к стрелкам диаграммы первого уровня.

Данная диаграмма приведена в приложение А.

### 4.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации

На любой стадии развития цикла полезно оценить степень ее готовности научной разработки к коммерциализации. Для этого необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта.

Таблица 17 - Оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	4
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления	5	4

	на рынок		
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	3
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	4	4
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	5	4
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	4	4
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	5	4
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	4
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	4	4
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры под-держки, получения льгот	5	4
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	5	5
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	4
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
	<b>ИТОГО БАЛЛОВ</b>	69	61

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i$$

где  $B_{\text{сум}}$  – суммарное количество баллов по каждому направлению;

$B_i$  – балл по  $i$ -му показателю.

Значение  $B_{\text{сум}}$  говорит о мере готовности научной разработки и к ее коммерциализации. В данном случае  $B_{\text{сум}}$  составляет 69 и 61, т.е. от 75 до 60 оба направления входят в данный интервал. Такая научная разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для коммерциализации. Успешное развитие производства алкилбензол-сульфокислоты (АБСК) составит хорошую конкуренцию зарубежным

разработкам. Для этого необходимо вкладывать большие ресурсы в разработку, а также необходимо финансирование государства.

#### **4.1.5. Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования**

Проанализировав перечисленные методы коммерциализации, наиболее эффективным для нашей разработки является инжиниринг.

На данной стадии уже имеется предприятие по производству АБСК – ООО «Кинеф», заинтересованные в разработке новых технологий, а также усовершенствование технологического процесса. Проводилась работа по повышению эффективности процесса сульфирования АБСК и хранению данного продукта.

Такой выбор связан с тем, что исследования проводятся на основе экспериментальных данных, взятых непосредственно с цеха предприятия. Поэтому разработка является актуальной лишь для одного определенного предприятия, что связано с различными условиями проведения процесса. Владелец предприятия и работники, выполняющие исследования, заранее договариваются о предоставлении последними услуг по повышению эффективности процесса, а производитель в свою очередь предоставляет данные для НИИ. Такой метод коммерциализации является единственным подходящим в данном случае.

#### **4.2 Инициация проекта**

*Устав проекта* документирует бизнес-потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать [28].

#### 4.2.1. Цели и результат проекта

Таблица 18 - Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
ООО «Кинеф»	Разработка рекомендаций по ограничению содержания примесей в сырье, ухудшающих выход и качество продуктов.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет	Сотрудничество, развитие партнерских отношений для достижения общих экономических и стратегических целей.

Таблица 19 - Цели и результаты проекта

Цели проекта:	Установление природы образования побочных веществ на стадии сульфирования линейных алкилбензолов (ЛАБ), которые ухудшают выход продукта
Ожидаемые результаты проекта:	Повышение эффективности процесса на стадии сульфирования ЛАБ, путем разработки рекомендаций по ограничению содержания примесей в сырье рекомендаций
Критерии приемки результата проекта:	Соответствие качества АБСК технологическому регламенту и ТУ 2414-028-05766480-2006
Требования к результату проекта:	Требование:
	Выход основного вещества не менее 96%
	Массовая доля несulfулируемых соединений не более 2%
	Цветность по методу Клетта не более 80 ед.
	Массовая доля серной кислоты не более 2 %

#### 4.2.2. Организационная структура проекта

Необходимо определить группу данного проекта и роль каждого участника, их функции и трудозатраты.

Таблица 20 - Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудовые затраты, час.
1	Долганова Ирэна Олеговна, к.т.н., научный сотрудник	Руководитель проекта	Отвечает за реализацию проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координирует деятельность участников.	98
2	ООО «Кинеф»	Заказчик проекта	Формирует цели проекта, ограничения проекта по срокам и затратам (бюджету)	15
3	Креницына Зоя Васильевна, НИ ТПУ, доцент	Эксперт проекта	Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела финансовый менеджмент	12
4	Раденков Тимофей Александрович, ассистент	Эксперт проекта	Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела социальная ответственность	12
5	Сыскина Анна Александровна, к. ф. н., доцент Консультант-лингвист	Эксперт проекта	Оказание методической помощи при работе над переводом одной из глав магистерской диссертации на иностранный язык	12
6	Шандыбина Анна Васильевна, магистрант	Исполнитель проекта	Выполнение работ по проекту	1386
<b>ИТОГ:</b>				<b>1535</b>

### 4.2.3. Ограничения и допущения проекта

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта.

Таблица 21 - Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	300000 руб.
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ
3.2. Сроки проекта:	март 2016-май 2017
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	14.03.2016
3.2.2. Дата завершения проекта	Май 2017

## 4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

### 4.3.1 Иерархическая структура работ проекта

*Иерархическая структура работ (ИСР)* – детализация укрупненной структуры работ.

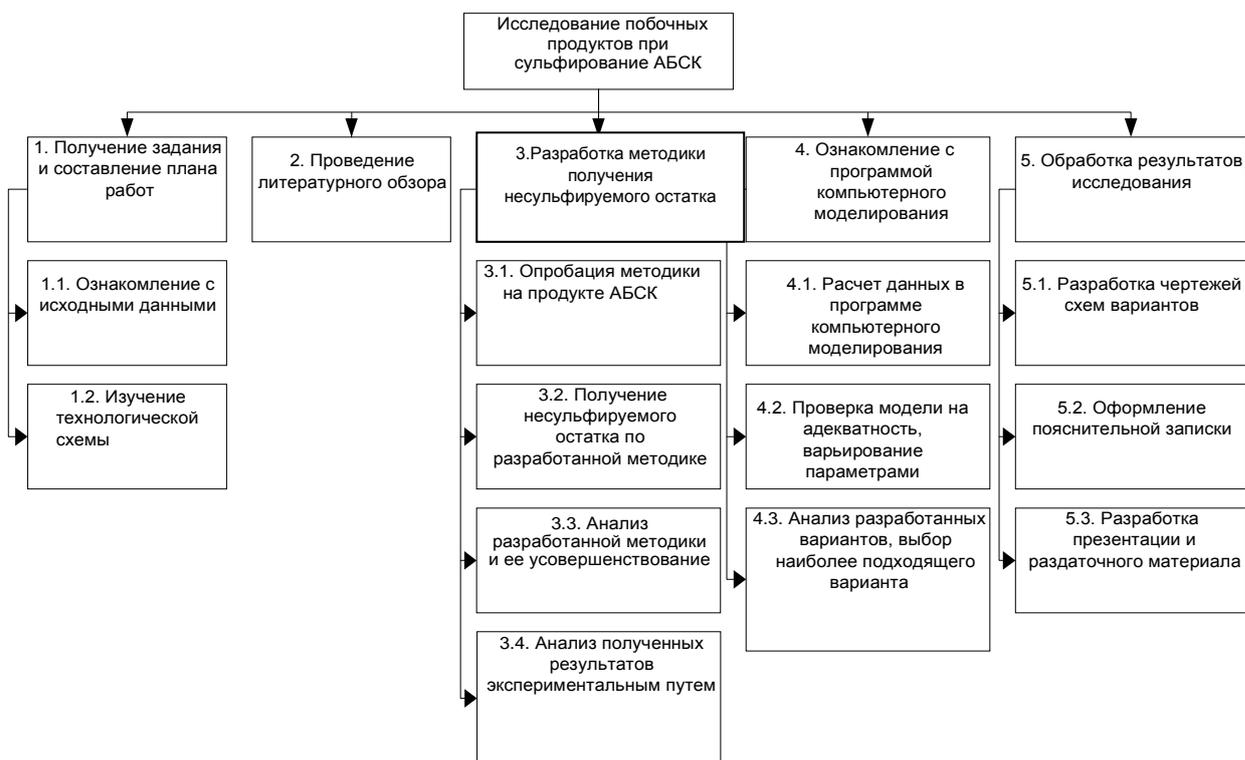


Рисунок 37 - Иерархическая структура работ по проекту

#### 4.3.2. Контрольные события проекта

Таблица 22 - Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Получение задания и составление плана работ	13.02.2017 - 13.02.2017	Отчет о плане работ
2	Ознакомление с экспериментальными данными	14.02.2017 - 17.02.2017	Отчет
3	Изучение теоретических материалов	18.02.2017 - 19.02.2017	Отчет
4	Работа с литературой	20.02.2017 - 05.03.2017	Литературный обзор
5	Расчет параметров на моделирующей программе	06.03.2017 - 24.04.2017	Отчет
6	Разработка презентации и раздаточного материала	25.04.2017 - 29.04.2017	Презентация, раздаточный материал
7	Обработка результатов	30.04.2017 - 07.05.2017	Отчет
8	Оформление таблиц данных, графиков	08.05.2017 - 12.05.2017	Презентация
9	Обсуждение результатов	13.05.2017 - 16.05.2017	Отчет о результатах НТИ
10	Оформление пояснительной записки	19.05.2017 - 30.05.2017	Пояснительная записка

### 4.3.3. План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта.

Таблица 23- Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Получение задания и составление плана работ	1	13.02.2017	13.02.2017	Долганова И.О., Шандыбина А.В.
2	Ознакомление с экспериментальными данными	2	14.02.2017	17.02.2017	Шандыбина А.В..
3	Изучение технологии процесса	2	18.02.2017	19.02.2017	Шандыбина А.В.
4	Работа с литературой	10	20.02.2017	05.03.2017	Шандыбина А.В.
5	Расчет термодинамических параметров	36	06.03.2017	24.04.2017	Долганова И.О., Шандыбина А.В.
6	Разработка презентации и раздаточного материала	3	25.04.2017	29.04.2017	Шандыбина А.В.
7	Обработка результатов	5	30.04.2017	07.05.2017	Шандыбина А.В.
8	Оформление таблиц данных, графиков	2	08.05.2017	12.05.2017	Шандыбина А.В.
9	Обсуждение результатов	4	13.05.2017	16.05.2017	Долганова И.О., Шандыбина А.В.
10	Оформление пояснительной записки	10	19.05.2017	30.05.2017	Шандыбина А.В.
Итого:		75			

На основе таблицы 23 строим календарный план-график.

Таблица 24 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Код работы (из ИСР)	Вид работ	Исполнители	Т <sub>к</sub> , кал, дн.	Продолжительность выполнения работ												
				февр.		март			апрель			май				
				2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
1	Получение задания и составление плана работ	Руководитель Магистрант	1													
2	Ознакомление с экспериментальным и данными	Магистрант	2													
3	Изучение технологии процесса	Магистрант	2													
4	Работа с литературой	Магистрант	10													
5	Расчет термодинамических параметров	Руководитель, Магистрант	36													
6	Разработка презентации и раздаточного материала	Магистрант	3													
7	Обработка результатов	Магистрант	5													
8	Оформление таблиц данных, графиков	Магистрант	2													
9	Обсуждение результатов	Руководитель, Магистрант	4													
10	Оформление пояснительной записки	Магистрант	10													
<i>i</i>			75													

Руководитель и магистрант

Магистрант

#### 4.3.4 Бюджет научного исследования

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). Результаты по данной статье занесем в таблицу 25.

Таблица 25 - Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Ед. Измерения	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Карандаш	шт	3	6	18
Бумага	пачка	2	250	500
Ручка	шт	3	50	150
Папка	шт	6	50	300
Тетрадь	шт	3	40	120
Всего за материалы				1088
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				52
Итого по статье См				1140

#### *Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ.*

Все расчеты по приобретению спецоборудования, включая 15% на затраты по доставке и монтажу, отображены в табл. 26. [29]

Таблица 26 -Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования с учетом НДС, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
1	Персональный компьютер	1	45000	45000
2	Лазерный принтер	1	7000	7000
<b>Итого</b>				<b>52000</b>

## Основная заработная плата

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} , \quad (13)$$

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

$Z_{доп}$  – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ( $Z_{осн}$ ) руководителя (лаборанта, инженера) от **предприятия** (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле [30]:

$$Z_{осн} = Z_{дн} * T_{раб} , \quad (14)$$

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

$T_{р}$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{дн}$  – среднедневная заработная плата работника, руб. Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_{м} \cdot M}{F_{д}}$$

где  $Z_{м}$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб. дня  $M = 11,2$  месяца, 5-дневная неделя; при отпуске в 48 раб. дней  $M = 10,4$  месяца, 6-дневная неделя;

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

Таблица 27 - Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Исполнитель	Консультант
Календарное число дней	190	127	127
Количество нерабочих дней			
выходные дни:	22	22	22
праздничные дни:	4	4	4
Потери рабочего времени			
отпуск:	24	0	0
невыходы по болезни:	0	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	140	101	101

$$Z_{\text{дн(рук.)}} = \frac{47840 * 11,2}{140} = 3827 \text{ руб.}$$

$$Z_{\text{дн(исп.)}} = \frac{11050 * 9}{101} = 656 \text{ руб.}$$

$$Z_{\text{дн(конс.)}} = \frac{34190 * 6}{101} = 3046,6 \text{ руб.}$$

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} * (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) * k_{\text{р}}, \quad (16)$$

где  $Z_{\text{б}}$  – базовый оклад, руб.;

$k_{\text{пр}}$  – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

$k_{\text{д}}$  – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);[31]

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

Таблица 28 - Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_{\text{б}}$ , руб.	$k_{\text{р}}$	$Z_{\text{м}}$	$Z_{\text{дн}}$	$T_{\text{р}}$ , раб.	$Z_{\text{осн}}$
Руководитель	36800	1,3	47840	3827	16,3	62380,1
Консультант	26300	1,3	34190	3046,6	3,6	10967,8
Магистрант	8500	1,3	11050	656	20,3	13316,8
Итого						86664,7

## *Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала*

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10 - 15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}$$

где  $Z_{\text{осн}}$  - основная заработная плата, руб.;

$Z_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата, руб.;

$K_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной зарплаты, примем 12 %

Таблица 29 - Заработная плата исполнителей НТИ

<b>Заработная плата</b>	<b>Руководитель</b>	<b>Консультант</b>	<b>Магистрант</b>
Основная зарплата	62380	10967	13316
Дополнительная зарплата	7485	1316	1598
Зарплата исполнителя	67865	12283	14914
Итого по статье $C_{\text{зп}}$	95063		

### **Отчисления на социальные нужды**

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (18)$$

где  $k_{\text{внеб}}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.) [31].

Таблица 30 - Отчисления во внебюджетные фонды

<b>Исполнитель</b>	<b>Основная заработная плата, руб.</b>	<b>Дополнительная заработная плата, руб.</b>
Руководитель проекта	62380	7485
Консультант	10967	1316
Магистрант	13316	1598
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	30%	
Отчисления ,руб	25998,9	3119,7
Итого	67943,4	

### **Накладные расходы**

Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (19)$$

где  $k_{\text{накл}}$  – коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 0,8 * 97062 = 77650 \text{ руб.}$$

Таблица 31 - Группировка по статьям [32]

Вид работ	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Накладные расходы	Итого плановая себестоимость
1.	1140	52000	86663	10399	29118,6	77650	256970,6

#### **4.3.5 Организационная структура проекта**

Для проводимого исследования характерна проектная организационная структура (рис. 38).

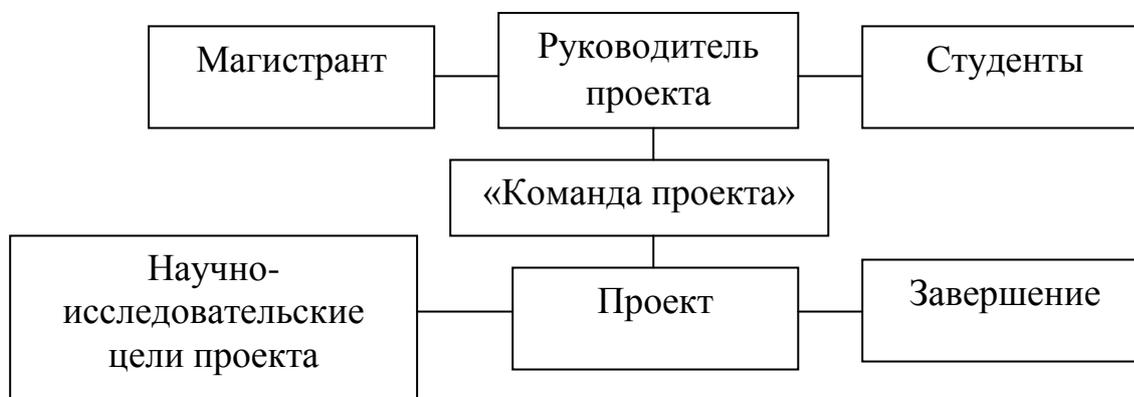


Рисунок 38 - Организационная структура проекта

### 4.3.6. Потенциальные риски

Риски с наибольшей вероятностью наступления и высокой степенью влияния будут иметь высокий уровень, риски же с наименьшей вероятностью наступления и низкой степенью влияния соответственно низкий уровень.

Возможные риски проекта приведены на рис.39.

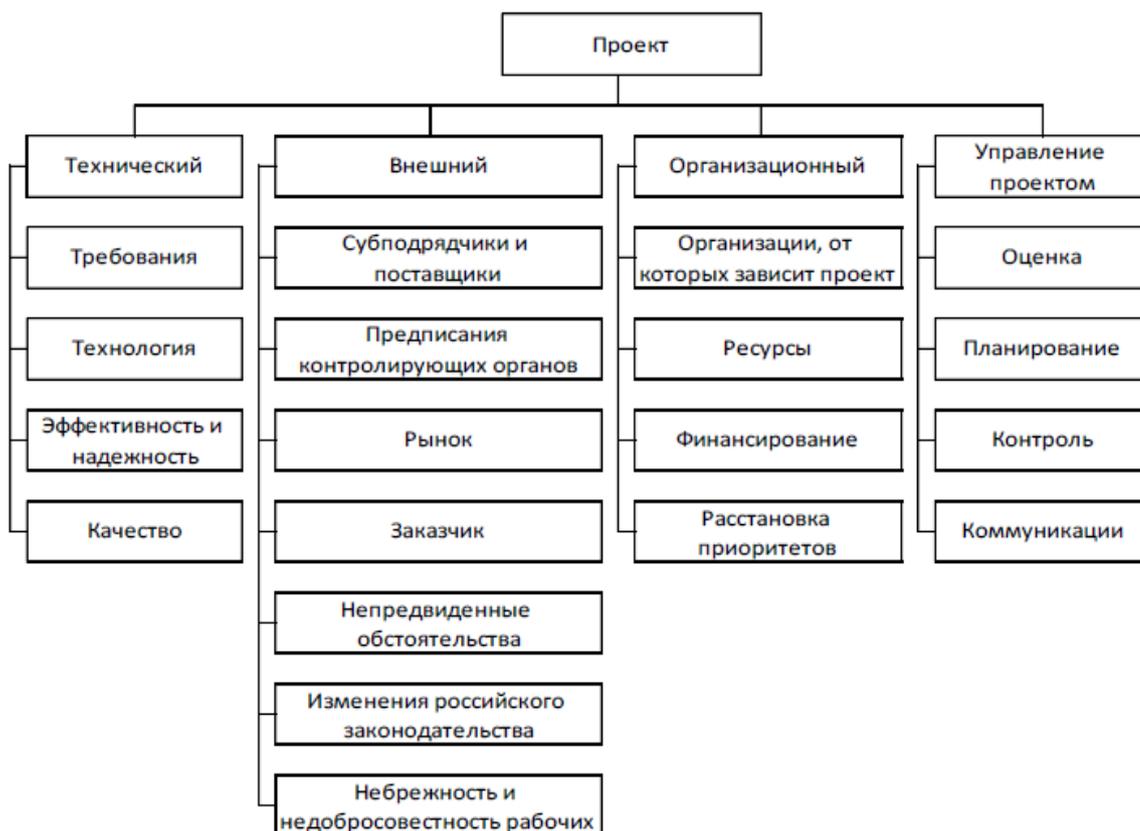


Рисунок 39 - Иерархическая структура рисков

Таблица 32 – Реестр рисков

№	Риск	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска*	Способы смягчения риска	Условия наступления
1	Отсутствие финансирования	3	3	Низкий	Заинтересовать инвесторов	Незаинтересованность в данной разработке

2	Ограничения внедрения на рынок	4	4	Высокий	Провести маркетинго-вый анализ	Нет рекламы, незаинтересованность в отечественном продукте
3	Отсутствие прототипа научной разработки	5	5	Высокий	Выявить сильные и слабые стороны конкурентов	Наличие альтернативных разработок

Из таблицы видно, что уровень риска проекта средний. Так как исследование проводится совместно с действующим заводом ООО «КИНЕФ».

#### **4.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.**

Эффективность научного ресурсосберегающего проекта включает в себя социальную эффективность, экономическую и бюджетную эффективность. Показатели общественной эффективности учитывают социально-экономические последствия осуществления инвестиционного проекта как для общества в целом, в том числе непосредственные результаты и затраты проекта.

##### **4.4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования**

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

Таблица 33 - Группировка затрат по статьям аналогов разработки

Вариант исполнения аналога №	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Накладные расходы, руб	Итого плановая себестоимость
Стоимость разработки	1140	52000	86663	10399	29118,6	77650	256970,6
Аналог 1	1300	52000	86663	10399	29118,6	77650	257130,6
Аналог 2	1500	52000	86663	10399	29118,6	77650	257150,6

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{256970,6}{257150,6} = 0,988$$

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{257130,6}{257150,6} = 0,996$$

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{257150,6}{257150,6} = 1$$

где  $I_{\Phi}^p$  - интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{pi}$  – стоимость i-го варианта исполнения;

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

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разы.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p,$$

где  $I_m$  – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;  $a_i$  – весовой коэффициент  $i$ -го параметра;

$b_i^a, b_i^p$  – бальная оценка  $i$ -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

$n$  – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы, пример которой приведен ниже.

Таблица 34 - Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	$I_m^p$	Аналог 1	$I_m^{a1}$	Аналог 2	$I_m^{a2}$
1. Адекватность разработки	0,3	5	1,5	4	1,2	5	1,5
2. Унифицированность	0,2	4	0,8	4	0,8	4	0,8
3. Простота применения	0,24	3	0,72	5	1,3	4	1,04
4. Универсальность	0,26	5	1,3	3	0,72	3	0,72
ИТОГО	1	17	4,32	16	4,02	16	4,06

Интегральный показатель эффективности разработки ( $I_{финр}^p$ ) и аналога ( $I_{финр}^a$ ) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p} = \frac{4,32}{0,988} = 4,37;$$

$$I_{финр}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_\phi^{a1}} = \frac{4,02}{0,996} = 4,04;$$

$$I_{финр}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_\phi^{a2}} = \frac{4,06}{1} = 4,06;$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта.

Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a1}} = \frac{4,37}{4,04} = 1,082;$$

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a2}} = \frac{4,04}{4,06} = 0,995;$$

где  $\mathcal{E}_{cp}$  – сравнительная эффективность проекта;  $I_{mэ}^p$  – интегральный показатель разработки;  $I_{mэ}^a$  – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 35 - Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,996	1	0,988
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,02	4,06	4,32
3	Интегральный показатель эффективности	4,04	4,06	4,37
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	0,995	1,082	

**Вывод:** Сравнение значений интегральных показателей эффективности вариантов исполнения разработки показало, что более эффективным вариантом решения технической задачи, поставленной в магистерской работе с позиции финансовой и ресурсной эффективности, является данная разработка.

## **5 Социальная ответственность**

Работа выполнялась в аудитории 135, расположенная на первом этаже 2-го учебного корпуса Томского политехнического университета. Экспериментальная часть работы осуществлялась в научно-исследовательской лаборатории кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики. В лаборатории имеется оборудование такое, как термостат, роторный вакуумный испаритель, ламинарный шкаф, механическая мешалка, электрическая плитка, сушильные шкафы, печи, холодильник и т. д. Освещение рабочего места комбинированное – сочетание естественного света из окон и искусственного. Лаборатория оснащена системой отопления и системой вентиляции.

Федеральный закон Российской Федерации N 426-ФЗ устанавливает правовые и организационные основы и порядок проведения специальной оценки условий труда, определяет правовое положение, права, обязанности и ответственность участников оценки условий труда. СН 2.2.4/2.1.8.562 – 96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278 – 03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий. М.: Минздрав России, 2003.

### **5.1 Анализ вредных факторов производственной среды**

Так как большая часть работы магистерской диссертации проводилась в химической лаборатории топлива проведем анализ вредных факторов именно для этого рабочего места. Вредным фактором химической лаборатории топлива является наличие токсических, раздражающих веществ,

проникающих через органы дыхания или через кожу при непосредственном контакте с ними.

Перечень вредных химических веществ, выделяющихся в воздух рабочей зоны, их ПДК и класс опасности приведены в таблице 36.

Таблица 36 - Предельно допустимые концентрации веществ на производстве [33]

№	Название вещества	Величина ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Преимущественное агрегатное состояние в воздухе их условиях	Класс опасности
1	Линейный алкилбензол	300	аэрозоль	4
2	Сера	6	аэрозоль	4
3	Ацетон	200	пар	5
4	Серный ангидрид (SO <sub>3</sub> )	1	газ	2
5	Серная кислота (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1	аэрозоль	2
6	Щелочь (NaOH)	0,5	аэрозоль	2

**SO<sub>3</sub>**(2 класс): раздражает верхние дыхательные пути, вызывает сильный кашель и воспаление дыхательных путей. При высоких концентрациях могут появиться кровавая мокрота, рвота (иногда с кровью), позже - тяжелые воспалительные процессы бронхов и лёгких. При попадании на кожу вызывает сильные ожоги. Первые симптомы отравления: неопределённое чувство нездоровья и сильной слабости, головокружение, головная боль, чувство холода и стеснение дыхания, тошнота, рвота [34].

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**(2 класс): в результате выделения SO<sub>3</sub> оказывает сильное раздражающее действие на кожу, глаза и органы дыхания, вызывая отек легких. При попадании на кожу вызывает тяжелые ожоги.

**Щелочь (NaOH)**(2 класс): Действие щёлочей на организм обусловлено прежде всего их способностью поглощать воду из тканей, а

также растворять тканевые белки с образованием щелочных альбуминатов при попадании растворов или пыли щелочей на кожу и слизистые оболочки. Опасно попадание щёлочи в глаза, поскольку при этом также поражаются не только поверхностные ткани (роговица), но и более глубокие.

**SO<sub>2</sub>**(3 класс): раздражает дыхательные пути, вызывая спазм бронхов и увеличение сопротивления дыхательных путей. При воздействии SO<sub>2</sub> в виде аэрозоля, образующегося при туманах и повышенной влажности воздуха, раздражающий эффект сильнее. При неблагоприятных метеорологических условиях может вызвать массовое отравление населения. Общее действие заключается в нарушении углеводородного и белкового обмена, угнетении окислительных процессов в головном мозге, печени, селезёнке, мышцах.

**ЛАБ (линейный алкилбензол)** (4 класс): не оказывает значительного токсикологического действия на организм, в зависимости от дозы может приводить к слабовыраженным аллергическим реакциям, не нарушает окислительных процессов в окружающей среде и внутри организма.

**Серa (S)**: вещество 4 класса опасности, которое вызывает воспаление слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей, раздражение кожных покровов, ожоги, заболевание желудочно-кишечного тракта; кумулятивными свойствами не обладает. Меры предосторожности: мытье в душе после работы с серой. Помещение насосной серы оборудовано вытяжной вентиляцией

Для защиты кожных покровов от вредного воздействия химических соединений используют защитные латексные перчатки. Для предупреждения поражений кожи помимо перчаток, фартуков, спецодежды следует использовать защитные пасты и мази типа «невидимые перчатки», «биологические перчатки», ПМ-1; ИЭР и др., а также ожиряющие кремы после мытья.

### Освещение на рабочем месте.

Для создания оптимальной освещенности рабочего места в лаборатории имеются остекленные оконные проемы, люминесцентные лампы дневного освещения.

Плохое и неравномерное освещение приводит к снижению зрительных функций, повышается уровень утомляемости, что отрицательно влияет на общую работоспособность.

Хорошей светоотдачей обладают люминесцентные лампы, но их основной недостаток – это пульсация светового потока. Лучше всего подходят газоразрядные лампы высокого давления так, как они обладают высокой световой отдачей и устойчивы к условиям внешней среды.

Таблица 37 - Требования к освещению рабочих мест зафиксированы в [35].

Рабочая поверхность и плоскость нормирования КЕО и освещенности	Горизонтальная
<ul style="list-style-type: none"><li>• Высота плоскости над полом, м</li></ul>	0,8
<ul style="list-style-type: none"><li>• Естественное освещение, КЕО, %: при верхнем или комбинированном освещении при боковом освещении</li></ul>	3,5 1,2
<ul style="list-style-type: none"><li>• Совмещенное освещение, КЕО, %: при верхнем или комбинированном освещении при боковом освещении</li></ul>	2,1 0,7
<ul style="list-style-type: none"><li>• Искусственное освещение: Всего, лк от общего, лк Освещенность при общем освещении, лк</li></ul>	500 300 400

## Уровень шума

Вредным фактором химической лаборатории топлива является повышенный уровень шума при работе системы вентиляции и некоторых приборов.

Требования по допустимому уровню звукового давления, звука и эквивалентных уровней звука выполняются в соответствии с ГОСТ 12.1.005–88 [36].

Таблица 38 - Требования по допустимому уровню шума

Относительная доза шума, %	Эквивалентный уровень звука, дБ А						
	за время действия шума						
	8 ч	4 ч	2 ч	1 ч	30 мин	15 мин	7 мин
3,2	70	73	76	79	82	85	88
6,3	73	76	79	82	85	88	91
12,5	76	79	82	85	88	91	94
25	79	82	85	88	91	94	97
50	82	85	88	91	94	97	100
100	85	88	91	94	97	100	103
200	88	91	94	97	100	103	106
400	91	94	97	100	103	106	109
800	94	97	100	103	106	109	112
1600	97	100	103	106	109	112	115
3200	100	103	106	109	112	115	118

Уровень звука в химической лаборатории топлива не должен превышать 70 децибел. Вредное воздействие шума проявляется в прогрессирующем понижении слуха, что приводит к профессиональной глухоте; появляются головные боли, повышенная утомляемость; также может понижаться иммунитет человека. В связи с повышенным шумовым фоном (более 70 децибел) источником является работа приточно-вытяжной вентиляции, а также некоторого шумного оборудования в химической лаборатории топлива. Необходимо использовать звукоизолирующие ограждения, акустические экраны, звукопоглощающую облицовку поверхностей оборудования резиной, войлоком и т.д. Применение средств индивидуальной защиты: противошумные наушники, шлемы, вкладыши типа «беруши».

## Микроклимат помещений

Оптимальные параметры микроклимата на рабочих местах соответствуют требованиям Санитарные правила и нормативы "Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений" применительно к выполнению работ различных категорий в холодный и теплый период года [37].

Химическая лаборатория топлива оборудована системой отопления, кондиционирования воздуха и эффективной приточно-вытяжной вентиляцией. Но в холодное время года в помещении очень холодно из-за погодных условий. Температура воздуха меньше 19 °С. Для решения такой проблемы необходимо утепление оконных проемов, обеспечить лабораторию масляными обогревателями. Для химической лаборатории топлива предусмотрены нормы производственной санитарии, указанные в таблице 39.

Таблица 39 - Допустимые параметры микроклимата производственных помещений [38]

Температура воздуха в холодный период года, °С	19,0-24
Температура воздуха в теплый период года, °С	20,0-28,0
Температура поверхностей, °С	18,0-25,0
Относительная влажность воздуха, %	15-75

## 5.2. Анализ опасных факторов производственной среды

### 5.2.1 Термические опасности

Термические опасности в химической лаборатории топлива обусловлены наличием оборудования с повышенной и пониженной температурой поверхности.

Аппараты с повышенной температурой поверхности, например автоклав или термостат, защищены специальными заградительными корпусами. При работе с оборудованием с повышенной и пониженной температурой

поверхности исключается их непосредственный контакт с кожными покровами, используются специальные захваты и защитные перчатки из жароустойчивого материала. Так же необходимо соблюдать правила техники безопасности и использовать предусмотренных средств индивидуальной защиты.

### **5.2.2 Электробезопасность**

Источником опасных факторов в химической лаборатории топлива является повышенное напряжение в электрической цепи электрооборудования, используемое в процессе проведения экспериментов.

Лаборатория относится к категории особо опасных помещений по возможности поражения людей электротоком, т.к. характеризуется наличием химически активной и органической среды, разрушающей изоляцию и токоведущие части электрооборудования.

Один из основных способов борьбы со статическим электричеством является заземление сосудов, трубопроводов, аппаратов, кожухов термоизоляции. При заземлении статический заряд уходит в землю, а не накапливается до возникновения искрового разряда [39].

В лаборатории используются различные электроприборы: автоклав, шейкер, ламинары, печи для приготовления питательных сред, термостаты, сушильные шкафы, электрообогревательные приборы. Источниками электрической опасности лаборатории синтеза биологически активных соединений могут быть: оголенные части проводов или отсутствие изоляции; отсутствие заземления; статическое напряжение; замыкания.

Чтобы защититься от поражения электрическим током необходимо соблюдать соответствующее расстояние до токоведущих частей, ограждение токоведущих частей, применение блокировки аппаратов и ограждающих устройств с целью предотвращения ошибочных операций и доступа к токоведущим частям;

Согласно [40] для контроля предельно допустимых значений напряжений прикосновения и токов измеряют напряжения и токи в местах,

где может произойти замыкание электрической цепи через тело человека. Класс точности измерительных приборов должен быть не ниже 2,5.

### **5.2.3 Пожаровзрывоопасность**

Пожаровзрывоопасность в химической лаборатории топлива обусловлена наличием оборудования, работающего под давлением, а также наличием легковоспламеняющихся жидкостей и работой с нагревательными приборами.

В соответствии с Федеральным законом №123-ФЗ [41], химическая лаборатория топлива относится к пожаровзрывоопасным производствам группы А.

Общие меры по обеспечению пожаровзрывобезопасности и устранению возможных источников пожаров и взрывов следующие: запрещается держать ЛВЖ и горючие вещества вблизи открытого огня, при проливе значительного количества легковоспламеняющихся жидкостей в лаборатории необходимо погасить все источники открытого пламени, отключить все электронагревательные приборы, открыть окна и собирать пролитую жидкость тряпкой или полотенцем.

В нашей лаборатории имеются такие противопожарных средства: огнетушитель, песок, асбестовое одеяло и плотная стеклоткань.

Работники, принимающие участие в ликвидации аварий должны использовать индивидуальные средства защиты: перчатки, резиновую обувь, противогазы. В случае пожара эвакуация людей проводится согласно плану эвакуации.

Пожарная безопасность обеспечивается системой предотвращения пожара и системой пожарной защиты. Во всех служебных помещениях составлен «План эвакуации людей при пожаре», который регламентирует действия персонала в случае возникновения очага возгорания и указывает места расположения пожарной техники.

### 5.3 Охрана окружающей среды

Селитебная зона располагается, как правило, с наветренной стороны выше по течению рек по отношению к промышленным и сельскохозяйственным предприятиям. В ней должны быть зеленые насаждения общего пользования: бульвары, скверы, парки, сады (их площадь составляет до 15 м<sup>2</sup> на человека)

На атмосферу могут оказывать вредное воздействие выбросы вредных веществ при выполнении экспериментальной работы через вентиляционную систему. Также в атмосферу могут проникать выбросы через фланцевые соединения, неплотности аппаратов, уплотнения и т.д [42].

Для соблюдения ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе устанавливают предельно допустимый выброс (ПДВ), если реальные выбросы превышают ПДВ, то необходимо в системе выброса использовать аппараты для очистки газов: абсорбционные, хемосорбционные и нейтрализаторы. С целью охраны воздушного бассейна все работы должны проводиться в вытяжном шкафу при включенной вентиляции и обеспечении герметичности тары и установки.

Вредное воздействие на гидросферу может оказывать химическое загрязнение водотоков в результате удаления неорганических и органических отходов в хозяйственно-бытовую канализацию. Объем образующихся сточных вод и степень их загрязненности определяются технологическим процессом. При авариях, ремонте аппаратов, оборудования и трубопроводов категорически запрещается сброс в канализацию нефтяных и химических продуктов, не являющихся сточными водами. Сточные воды, сбрасываемые в сети канализации, не должны содержать вещества, вызывающие коррозию материала труб или их засорение, или обрастание. Используют методы очистки сточных вод: фильтрование, процеживание, флотация, коагуляция, нейтрализация, ионообменная очистка и т.д.

Для предотвращения негативных воздействий проводится организации отдельного сбора и хранения неорганических и органических отходов,

обезвреживание кислых и щелочных стоков согласно утвержденным инструкциям, регенерация растворителей. Отходы подвергаются переработке, утилизации и захоронению. Существуют системы сжигания опасных отходов, создаются полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных отходов. Полигоны должны располагаться вдали от водоохранных зон и иметь санитарно-защитные зоны. В местах складирования выполняется гидроизоляция для исключения загрязнения грунтовых вод.

#### **5.4 Защита в чрезвычайных ситуациях**

Возможно возникновение пожаров, взрывов, разрушение зданий в результате разрядов атмосферного электричества, ураганов, землетрясений. Здание защищаются от прямых ударов молнии молнеприемниками, воспринимающими разряд на себя, заземлителями, служащими для отвода тока в землю и токопроводами, соединяющими молнеприемники и заземлители [43]. Для обеспечения безопасности людей рекомендуется ограждать заземлители или во время грозы не допускать людей к заземлителям на расстояние ближе 5-6 метров. Заземлители располагаются вдали от дорог. В случае стихийного бедствия (урагана, землетрясения) необходимо отключить воду, электричество и покинуть помещение согласно плану эвакуации.

В связи с нестабильной международной обстановкой, массовыми террористическими актами, нужно предусмотреть возможности начала военных действий и связанных с ними нападений на объекты с использованием средств массового поражения. По сигналу «воздушная тревога» производится отключение воды и электроэнергии в лаборатории, затем организованная эвакуация работающих в лаборатории согласно плану эвакуации.

Для химической лаборатории топлива наиболее вероятная ЧС это техногенная авария в виде пожара. Возникновение пожара считается производственной аварией, так как он наносит значительный материальный

ущерб и может вызвать остановку технологического процесса. Любой пожар легче всего ликвидировать в начальной стадии, приняв меры к локализации очага, чтобы не допустить образования площади горения. Успех быстрой локализации очага пожара в начальной стадии зависит:

от наличия огнетушительных средств и умения применять их;

- от наличия пожарной связи и сигнализации для оповещения о возникновении пожара и вызова пожарной помощи.

При загорании электрических аппаратов или веществ около проводов находящихся под током во время тушения пожаров всегда имеется опасность поражения током. Поэтому в здании или его части, где производится тушение пожара, электрическая сеть должна быть отключена.

С угрозой возникновения ЧС необходима разработка организационных и инженерно-технических мер по уменьшению опасности, устранению и информированию и защите населения при чрезвычайных ситуациях.

Организационные мероприятия:

- Планирование защиты населения и территорий от ЧС на уровне предприятия;
- Подготовка и поддержание в постоянной готовности сил и средств для ликвидации ЧС;
- Создание запасов средств индивидуальной защиты и поддержание их в готовности;
- Наличие и поддержание в постоянной готовности системы общего оперативного и локального оповещения и информации о ЧС.

### **5.5 Особенности законодательного регулирования проектных решений**

В целях сохранения и повышения работоспособности, ускорения адаптации к действию неблагоприятных условий труда, профилактики заболеваний, работающим в контакте с химическими веществами следует проводить витаминизацию, выдавать молоко каждый рабочий день. [44]

Руководители организаций и специалисты, ответственные за принятие решений при осуществлении хозяйственной и иной деятельности, которая

оказывает или может оказать негативное воздействие на окружающую среду, должны иметь подготовку в области охраны окружающей среды и экологической безопасности.

В соответствии с техническим регламентом каждому работнику лаборатории выдаются средства индивидуальной защиты и смывающие вещества в соответствии с нормами выдачи на 1 работника в месяц. Для исключения возможности несчастных случаев должны проводиться обучение, инструктажи и проверка знаний работников требований безопасности труда. За государственный и ведомственный контроль по охране труда отвечает штаб ГО ЧС, отдел по охране труда.

Федеральный закон Российской Федерации N 426-ФЗ [45] устанавливает правовые и организационные основы и порядок проведения специальной оценки условий труда, определяет правовое положение, права, обязанности и ответственность участников оценки условий труда.

При выполнении данной работы были использованы следующие виды средства индивидуальной защиты: перчатки из латекса, спецодежда, защитные очки. Также обязательно проводятся технологические перерывы и регулярные проветривания.

## Заключение

В результате проделанной работы была определена природа и механизм образования побочных веществ на стадии сульфирования в технологии получения алкилбензолсульфокислоты, проанализированы экспериментальные данные с установки получения алкилбензолсульфокислоты, были детально изучены составы продуктовой смеси процесса сульфирования и побочных продуктов.

Были выявлены реакции, протекающие в процессе сульфирования. Данный анализ в совокупности с результатами лабораторных исследований позволил нам сделать окончательные выводы о ходе протекания реакций и параметрах, которые влияют на процесс сульфирования. Выявлены закономерности по влиянию ароматических соединений в сырье на длительность межпромывочного цикла.

В результате данной работы разработаны рекомендации по ограничению содержания примесей в сырье, ухудшающих выход и качество продуктов. С помощью данных рекомендации технологи смогут изменять технологические параметры процесса сульфирования для повышения эффективности технологии и улучшения качества продукта – алкилбензолсульфокислоты.

## Список публикаций

1. **Шандыбина А. В.** Получение диарилиодониевых солей и изучение их свойств в реакциях с наночастицами меди // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25-29 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т. 1 - С. 181-183.
2. **Шандыбина А.** Стабилизация цвета алкилбензолсульфокислоты // XXVI Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов, Самара, 17-23 Апреля 2016. - Самара: СамГТУ, 2016 - С. 76
3. **Шандыбина А.** Определение и стабилизация цветности алкилбензолсульфокислоты // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 4-8 Апреля 2016. - Томск: Изд-во ТПУ, 2016 - Т. 2 - С. 583-585.
4. **Шандыбина А.** -, Дорожко Е. В. Определение показателя цветности алкилбензолсульфокислоты // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П.Кулева, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, Томск, 17-20 Мая 2016. - Томск: ТПУ, 2016 - С. 274-275
5. Глик П. А. , **Шандыбина А.** -, Салищева А. А. Исследование состава несulfулируемого остатка сульфокислот процесса сульфирования линейных алкилбензолов // Актуальные проблемы науки и техники: материалы VIII Международной научно-практической конференции молодых учёных: в 3 т., Уфа, 16-18 Ноября 2015. - Уфа: УГНТУ, 2015 - Т. 1 - С. 308-310
6. **Шандыбина А.** Определение свойств и состава несulfулируемого остатка алкилбензолсульфокислоты в зависимости от времени// Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени

академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 3-7 Апреля 2017. - Томск: Изд-во ТПУ, 2017 - Т. 2

7. Долганова И.О., Долганов И.М., Шандыбина А.В., Ивашкина Е.Н., Крутей А.А. Прогнозирование длительности межпромывочного цикла реактора сульфирования линейных алкилбензолов с использованием компьютерной моделирующей системы// Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 3-7 Апреля 2017. - Томск: Изд-во ТПУ, 2017 - Т. 2

### Список используемых источников

1. Николаев П.В., Козлов Н.А., Петрова С.Н. Основы химии и технологии синтетических моющих веществ: учебн. пособие: Иван. гос. хим.-технолог. унив-т. – Иваново, 2007. – 116 с.
2. Олонцев И.Ф., Ветошкин Ю.С. Тенденции развития производства и рынка СМС и товаров бытовой химии в России в XXI веке. – «Бытовая Химия». – 2005. – №20. – С.4-8.
3. Хадарцев А.Ч., Унгефукт В.К. Становление и зрелость производства ЛАБ-ЛАБС // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. - №2. – С. 60-61
4. Леонова М.В. Сульфирование: Практикум // Самарский государственный технический университет. Самара. – 2005. – 57 с.
5. Attar M. B. Production of Linear Alkybenzene Sulfonic Acid (LAS) at High Pressure in Supercritical Carbon Dioxide Medium: the University of Waterloo. – Waterloo, Ontario, Canada, 2010. – 115 p.
6. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. Часть 2. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. - 415 с.
7. Roberts, D.W. Sulfonation technology for anionic surfactant manufacture // J. Org.Proc.Res.Dev. – 1998. – №3. – P 194 -202
8. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение — СПб.: Профессия. 2004. — 240 с.
9. YAMANE, I. Recent Findings and Experiences with Alpha Olefin Sulfonates // J. AM. OIL CHEMISTS' SOC.. – 1978. – №55. – P 81-86
10. Toyoda, S., T. Ishiwata, T. Ogoshi, and K. Kitano, VIth CID. – 1972. – №235. – P 86-92
11. Foster, N. C. Sulfonation and sulfation processes // Advances in Chemical Engineering. – 2012. –P 170-297
12. David W. Roberts. Optimisation of the Linear Alkyl Benzene Sulfonation Process for Surfactant Manufacture // Organic Process Research & Development. – 2003. – №7. – P 172-184

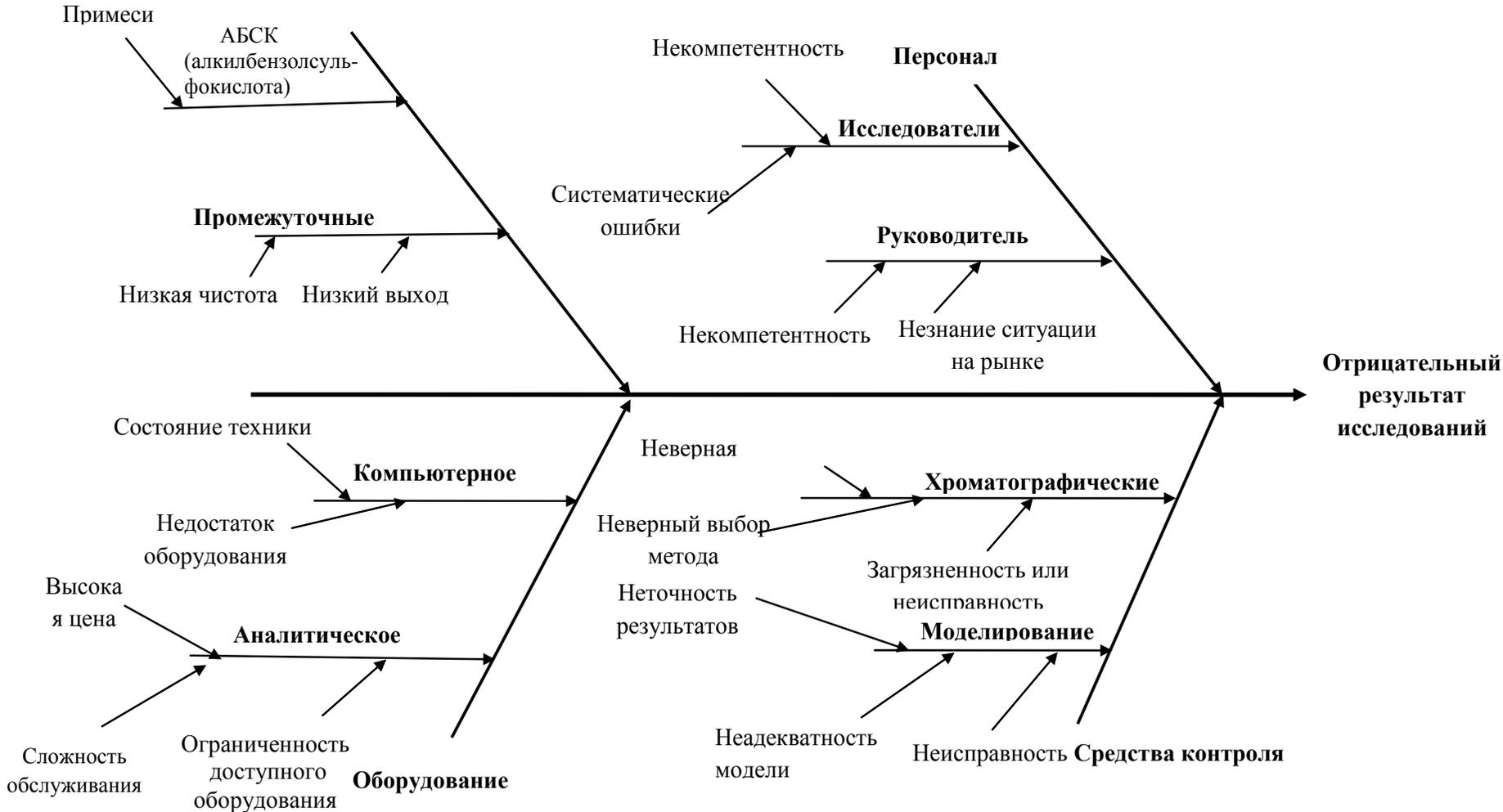
13. Ivanchina E., Ivashkina E., Dolganova I, Dolganov I, Krutey A. Application of mathematical modeling for optimization of linear alkylbenzenes sulphonation modes in film reactor, *Procedia Engineering*, 152 ( 2016 ) 73 – 80
14. Akanksha, Pant K.K., Srivastava V.K. Modeling of sulphonation of tridecylbenzene in a falling film reactor// *Mathematical and Computer Modelling* 46. – 2007. P- 1332–1344
15. Raj E., Lisik Z., Niedzielski P., Ruta L. Modelling of MOCVD Reactor: New 3D Approach//*Journal of Physics: Conference Series* 494. – 2014. - P 12-19
16. ТР. СМК П-032-2011: Постоянный технологический регламент на производство алкилбензолсульфокислоты методом сульфирования линейных алкилбензолов ООО «КИНЕФ» — 2011. —247 с.
17. Lanteri A. Sulfonation and Sulfation Technology // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 1978. – №55. – P 128-133
18. Джилберт Э. Е., Сульфирование органических соединений, пер. с англ., М., 1969.
19. Cross, J. Anionic Surfactants-Analytical Chemistry // New York. – 1998
20. Improved process for preparing linear alkylbenzene sulfonates: Patent WO 1997014676
21. Inagaki, T. Development of  $\alpha$ -Sulfo fatty acid esters. Proceedings World Conference on Oleochemicals, Kulua Lampur, Malaysia, 2000
22. Stabilization of alkylaromatic sulphonic acids: Patent GB1011435 (A). Sisodison S.A., 1964
23. Color stabilization of alkylarenesulfonic acids. Pat. US2880235. Monsanto Chemicals. 1959.
24. Retardation of formation of color-forming bodies in alkylaryl sulfonic acids. Pat. US 3681443 A. B. Albert, M. Marvin, Witco Chemical Corp, 2001.
25. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии: пер. с англ / под ред. В.Ф. Травеня. – М.:Химия, 1991. – 448 с.

26. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии. – Москва, 2012. – 55с.
27. ОФС 42-0050-07 (ГФ XII). Государственная фармакопейная статья №12
28. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.
29. Энергопотребление компьютеров. [Электронный ресурс] / Pro-Spo.ru. – Электрон. дан. – 2014г. URL: <http://pro-spo.ru/vse-o-kompyuterax-i-noutbukax/1593-2009-06-16-06-01-15>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус.
30. О специальной оценке условий труда: Федеральный закон Российской Федерации N 426-ФЗ от 28 декабря 2013 г.: // Российская газета – 2013. – 30 декабря. – 3 с.
31. О страховых взносах в Пенсионный фонд Российской Федерации, Фонд социального страхования Российской Федерации, Федеральный фонд обязательного медицинского страхования и территориальные фонды обязательного медицинского страхования [Текст]: Закон от 24.07.2009 № 212-ФЗ // Собрание законодательства –2009 г, 24 июля – 11 с.
32. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 - 2016 годы от 25 декабря 2013 г., 14 с.
33. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны: гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03: утверждены главным государственным санитарным врачом РФ 27.04.2003. Москва

34. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник / Под ред. Потехина А. А., Ефимова А. И. // Л.: Химия, 1991. — С. 328-329. — 432 с.
35. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL:http://www.complexdoc.ru/ntdtext/579059](http://www.complexdoc.ru/ntdtext/579059)
36. Шум. Общие требования безопасности. [Текст].–введ. 01.07.1984.– М.: Стандартиформ, 2008. – 13 с. ГОСТ 12.1.005–88. Общие санитарно–гигиенические требования к воздуху рабочей зоны [Текст].–введ. 01.01.1989.– М.:Стандартиформ, 2008. – 49 с.
37. ГОСТ 12.1.005–88. Общие санитарно–гигиенические требования к воздуху рабочей зоны [Текст]. – введ. 01.01.1989.– М.: Стандартиформ, 2008. – 49 с.
38. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.4.548-96: утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ 1 октября 1996 // Российская газета. 1996. – 1 октября. – 3 с.
39. Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок; приказ Минтруда России от 24.07.2013 N 328н, зарегистрировано в Минюсте России 12.12.2013 N 30593.
40. ГОСТ 12.1.038–82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов.
41. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федеральный закон от 22 июля 2008 г. №123-ФЗ (ред. от 23.06.2014).
42. ГОСТ 12.1.007-76 "Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности".

43. ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения. – введ. 01.01.1995.- М.: Издательство стандартов, 1994. – 11 с.
44. Технический регламент от 24 декабря 2009 г. О безопасности средств индивидуальной защиты [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://www.rg.ru/2010/03/30/tehreg-site-dok.html](http://www.rg.ru/2010/03/30/tehreg-site-dok.html)
45. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ «О специальной оценке условий труда»

**Приложение А**  
**Диаграмма Исикава**



## Приложение Б

Раздел (1)  
Литературный обзор (Literature review)

---

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5Б	Шандыбина Анна Васильевна		

Консультант кафедры ХТТ и ХК:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата

Консультант – лингвист кафедры ИЯ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ИЯПР	Сыскина Анна Александровна	к.ф.н.		

## Contents

- 1 Literature review
  - 1.1 Manufacture of LAB and LABSA
    - 1.1.1 Complex for LAB and LABS production
  - 1.2. Basic types of sulphonation reactors
    - 1.2.1 Film reactor
    - 1.2.2 Mixing reactor
    - 1.2.3 Multi-tube reactor of film type
    - 1.2.4 TO-reactor
  - 1.3 Mathematical models of the sulfonation process
  - 1.4 Methods of increasing the efficiency of the sulfonation process
    - 1.4.1. Improvement of reactor design

## 1 Literature review

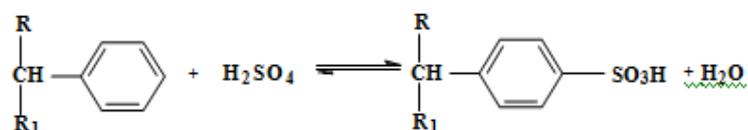
To date, the world annually increases the consumption of synthetic detergents based on surfactants. As the main component of synthetic detergents are linear alkyl benzene sulfonates, they possess good solubility in water of any quality, excellent detergent properties, manufacturability, environmental safety due to good biodegradability.

Linear alkyl benzene sulfonates (LABS) are chemicals with a saturated hydrocarbon chain of 10-13 carbon atoms linked to one or sulfo groups. These substances are one of the common anions used for the production of synthetic detergents. Alkyl benzene sulfonic acid (ABSC) is produced at KINEF LLC as a result of the following stages: 1) dehydrogenation of paraffins to produce an olefinic Pt catalyst; 2) alkylation of benzene with olefins to obtain linear alkylbenzenes (LAB). The process is carried out using an HF catalyst that is regenerated in a columnar apparatus; 3) sulfonation of LAB with the preparation of ABSC [1].

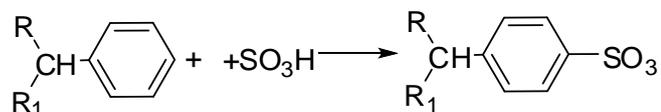
### 1.1 Manufacture of LAB and LABSA

There are the following steps in the process for obtaining commercial alkyl benzene sulfonate: alkylation of alkyl benzenes and neutralization of sulfuric acid. As sulfurizing agents, sulfuric acid, oleum and trioxide are used.

The sulfonation of alkyl benzenes results in the replacement of the hydrogen atom in the aromatic ring on the sulfogroup - SO<sub>3</sub>H. The reaction products are sulfonic acids, which can be considered as derivatives of sulfuric acid, in the molecule of which one or both hydroxyl groups are replaced by hydrocarbon residues [2].



The reaction is subject to the mechanism of electrophilic substitution of SE. Sulfuric acid molecules, reacting with each other, form electrophilic particles of  $\text{HSO}_3^+$ .

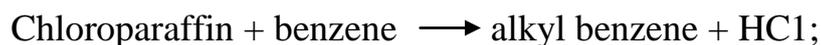


As in sulfation, a promising sulfating agent is sulfur trioxide. The limiting stage of the process is the stage of formation of the  $\sigma$ -complex, the  $\pi$ -complex is formed rapidly. At the final stage, alkylsulfonic acids are neutralized. As a neutralizer, 8-10% sodium hydroxide solution is used. The neutralization temperature is 45-50 °C, the pH of the medium after neutralization should be 7.5 - 8.5.

In connection with the stiffening of the requirements for the biodegradability of surfactants in the formulations of modern CMC, predominantly non alkylbenzenesulfonates are introduced, and alkyl sulfonates are derivatives of sulfuric acid, in the molecule of which one or both hydroxyl groups are replaced by hydrocarbon residues. They are obtained by sulfochlorination or sulfoxidation of saturated hydrocarbons. The reaction product is an alkanesulfonic acid chloride.

The main production methods for LAB, which is the raw material for the production of anionic surfactant-sulfonol and some others are currently used in industry, are [2-3]:

- chlorination of n-paraffins, followed by alkylation of benzene with chloroparaffin in the presence of aluminum chloride by reactions:

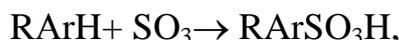


- chlorination of n-paraffins, followed by dehydrochlorination and alkylation of benzene with the resulting olefins in the presence of an aluminum chloride catalyst;
- dehydrogenation of n-paraffins to olefins, followed by alkylation of benzene in the presence of a catalyst - hydrogen fluoride to produce LAB.

The first two methods are older and more expensive. The third method, developed by UOR in the 1960s on the basis of the existing process for the production of a high-octane gasoline component, is economically more profitable. Therefore, since the late 60's, installations were built that operated only on this method. Until the mid-sixties benzene and tetramers of propylene were used as raw materials for the production of alkylbenzene. As a result of alkylation, isododecylbenzene was obtained, which had a low biochemical degradability (ie, the ability to decompose in natural reservoirs under the action of the microorganisms available there to the simplest chemical compounds - carbon dioxide, water and sulfates), which eventually led to the accumulation of surfactants in natural waters, produced on its basis, and the need to take urgent measures to replace it in the compositions of synthetic detergents.

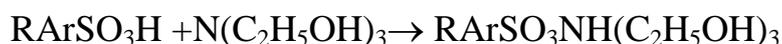
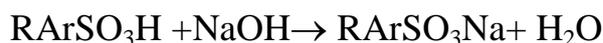
Since 1996, a new LAB production method has been developed in industry, the so-called Detol process, developed jointly by Petpessa (Spain) and UOP based on alkylation of benzene with normal olefins, using a new solid catalyst instead of harmful HF catalyst [2].

LAB itself is not a surfactant, so it is subjected to sulfonation - the addition of a molecule of sulfuric anhydride  $\text{SO}_3$ , resulting in the production of ABSA - alkylbenzenesulfonic acid:



Where R is the hydrocarbon radical from C10 to C14, ArH is benzene.

ABSA can be used as a component of synthetic detergents only after neutralization with various alkalis, for example triethanolamine, in order to obtain a neutral or slightly alkaline product:



The addition of sulfuric anhydride can be carried out in various ways. Earlier in industry, the method of sulfonation with oleum sulfuric acid with sulfuric

anhydride dissolved in it was common. As a result, a product of low quality was obtained, in which a large number of products of adverse reactions were present.

The method of sulfonation of LAB with gaseous sulfuric anhydride in film type reactors became more progressive, which were developed and introduced into the industry a little over 30 years ago by the companies of Bollestr, Chemithon and others. In such reactors, a high-quality product is obtained, and this production method is currently the main in the industry.

### **1.1.1 Complex for LAB and LABS production**

Such a complex was built in Russia at the Kirishi refinery in 1996 on the basis of UOP technology (production of linear alkylbenzenes), the Yugoslav firm Prva Iskra and the American firm Chemithon (sulfonation). The complex includes a number of technologically connected blocks [3]:

- preliminary fractionation of a mixture of n-paraffins with the number of carbon atoms in it from 10 to 20. In this block, the desired fraction of normal paraffins C10-C13 is produced;

- dehydrogenation of the C10-C13 fraction with the use of the processes Pakol and Define, resulting in a mixture of n-monoolefins and n-alkanes - raw materials for the next block - alkylation;

- Hydrofluoric alkylation of benzene with monoolefins to obtain linear alkylbenzenes with the number of carbon atoms in the alkyl chain from 10 to 14;

- sulfonation of sulfuric anhydride ( $\text{SO}_3$ ) obtained during alkylation of LAB to give alkyl benzene sulfonic acid (ABSA) and linear alkyl benzene sulfonates (LABS).

A block diagram of the flows of the production complex LAB, LABS is shown in Fig. 1.

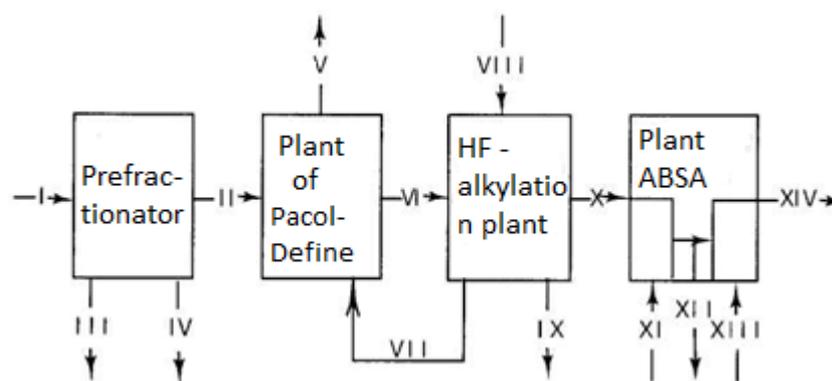


Figure 1 - Block diagram of the flows of the LAB and LABS production complex

Flows: I - n-paraffins from the Parex plants; II - fraction of n-paraffins C10-C13; III - fraction of n-paraffins C14-C17; IV - fraction of n-paraffins C18 and higher; V -HCG; VI is a mixture of n-paraffins and monoolefins; VII - recycling n-paraffins; VIII - benzene from the installation; IX - heavy alkylate; X - linear alkyl benzenes (LAB); XI - sulfur from the installation of elemental sulfur; XII - linear alkyl benzene sulphonic acid (LABSA); XIII - alkali NaOH; XIV - linear sodium alkylbenzenesulfonate (LABSNa).

## 1.2. Basic types of sulphonation reactors

The design of the reactor used in the process of sulfonation must meet the requirements that depend on the desired product to be obtained. First of all, when choosing the type of reactor, it should be taken into account that the sulfation of the organic-gas reagent by the gas-air mixture is a rapid reaction [4-5]. It should be noted that modern sulfonation technologies imply the reaction under low pressure, however, in order to intensify the process, new methods are proposed, in particular, high pressure sulfuration at the adsorbing of SO<sub>3</sub> on the surface of activated carbon to form the condensed phase of CO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>. The rate at which the true reaction with the organic compound occurs varies widely. Thus, for example, α-olefins undergo sulfonation much more rapidly than alkylbenzenes with SO<sub>3</sub>. It is extremely important that the concentration of SO<sub>3</sub> in the gas mixture is maintained at a sufficiently low level, and the gas should come into a single contact with the liquid reagent as quickly as possible. In addition, intensive mixing in the liquid phase should be maintained throughout the whole reaction. The reaction of

sulfonation is exothermic, the heat of reaction is about 40 kcal / mol [5]. The heat removal must be very quick to maintain the optimum temperature in the reactor, which affects the invariance of a certain viscosity value of the process product, and also to prevent local overheating. In connection with this, for the present day in the world there is a whole series of sulfonation reactors that differ significantly from each other in a technical and engineering standpoint.

### **1.2.1 Film reactor**

The LAB sulfonation process is carried out in a special film reactor [6]. The basic construction of the film reactor is shown in figure 2. It consists of two cylinders arranged one in the other. The ring gap between these cylinders is 7.6-7.9 mm and it is the reaction space.

50% LAB pump is fed to the distribution chamber of the outer cylinder, and 50% to the distribution chamber of the inner cylinder. From the distribution chambers LAB through the grooves-gaps falls into the reaction space, flowing thin films along the inner wall of the outer cylinder and the outer wall of the inner cylinder.

The sulfuric anhydride comes through the top of the reactor, passes into the annular space, where instantaneous sulfonation occurs with the formation of LABSA, which enters the lower part of the film reactor. The process is exothermic, so the reaction heat is diverted by the cooled water, which circulates through the jacket shells on each cylinder from the bottom up. The dosage of LAB is carried out constantly and uniformly distributed over the surface of the cylinders [6].

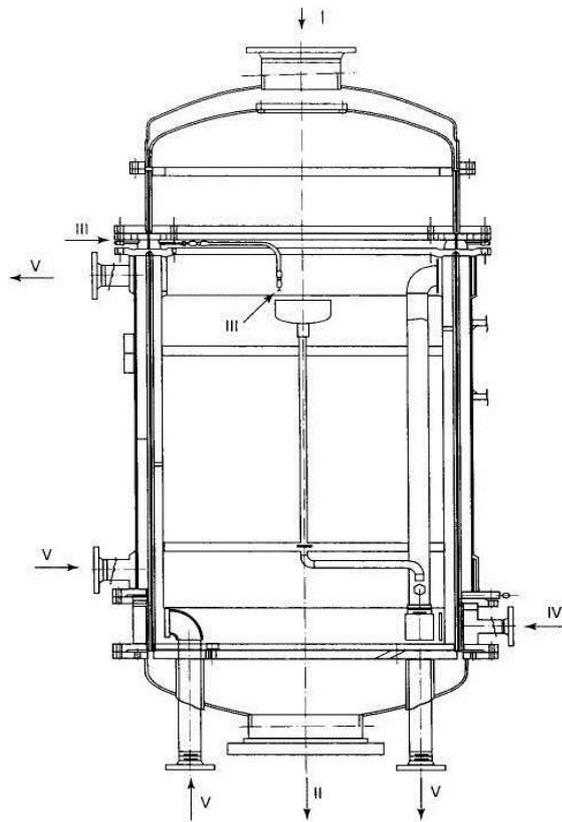


Figure 2 - Design of a film-type sulfonation reactor.

Flows: I - sulfuric anhydride  $\text{SO}_3$ ; II - sulfonation product; III - LAB;

IV - recycling; V - the cooled water.

### 1.2.2 Mixing reactor

This type of reactor is the earliest, which began to be actively used in industry [7].

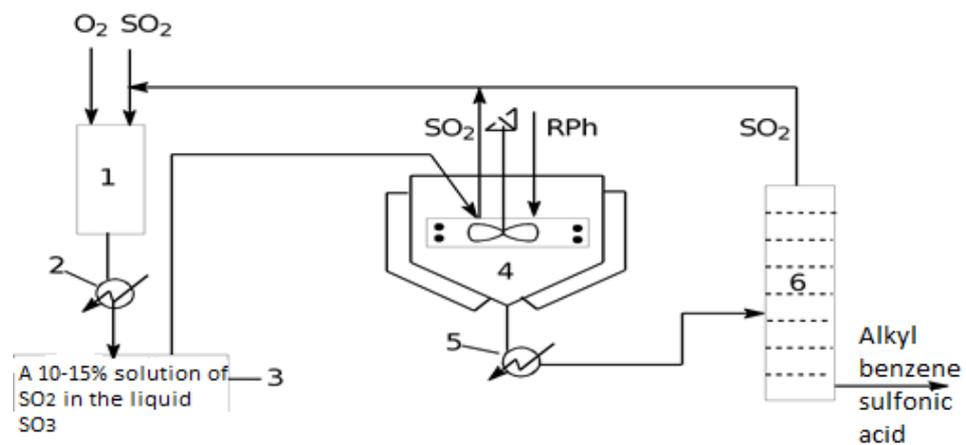


Figure 3 - Scheme for obtaining LABSA in a mixing reactor

1 - block of oxidation of SO<sub>2</sub> in SO<sub>3</sub>; 2 - refrigerator; 3 - collection; 4 - reactor; 5 - heater; 6 - evaporator.

Partial oxidation of SO<sub>2</sub> in SO<sub>3</sub> is provided by technical oxygen in block 1. Oxidation products after cooling and condensation in the cooler 2 are collected in a cistern 3 as a 10-15% solution of SO<sub>3</sub> in liquid SO<sub>2</sub>. This solution and an alkylbenzene solvent in liquid SO<sub>2</sub> are fed to the stirrer at the center of the reactor plate 4. The reactor is a vessel which is cooled over the shell, there is a bowl with crescents inside it, cooling coils and a stirrer. Partially reacted, the mixture flows through the side of the bowl to the cooled wall of the cabinet of the device. Here, in the falling thin film of liquid, the reaction is terminated, and a large part of SO<sub>2</sub> is removed through the top of the reactor. The liquid leaving the lower part of the reactor still contains 5-7% of SO<sub>2</sub>, and to remove the latter it is heated and sent to a vacuum evaporator 5, after which it flows into the cistern 7 and comes to further processing. The gaseous SO<sub>2</sub> returns to block 1.

This production was previously widely used in the US, however, at present, reactors of this type are not practically encountered.

### **1.2.3 Multi-tube reactor of film type**

At the moment, this design is considered to be the most innovative and prospective. The leader among producers of this type of reactor is the Italian company "Ballestra".

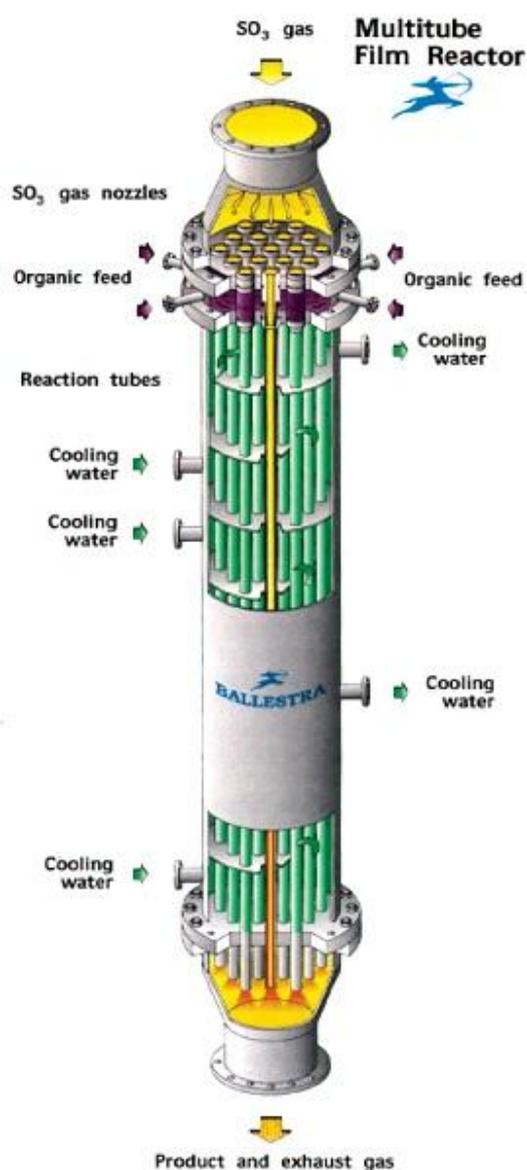


Figure 4 - Design of a single-tube film reactor (19 tubes)

The reactor consists of vertical reactor tubes located both in a shell-and-tube heat exchanger, 25.4 mm inside diameter and 6 m in length. One tube has a transmission capacity of about 40 kg / h of linear alkyl benzene sulfonic acid (LABSA) and, using a 5% trioxide gas ester, operates with a gas speed of about 30 m / s [8]. The power of such reactor depends on the number of tubes. A conventional film reactor contains only one tube in its design, while a large production multitube film reactor can consist of 144 tubes (power about 5.5 t / h). The conditions of sulfonation in the reactor can be adjusted by changing the transmission capacity potential of the source material , by changing the

temperature of the cooling liquid and by changing the molar ratio of the trioxide to the sample (the change in this parameter was limited, since it was necessary to obtain a high conversion and avoid re-sulfonation, which leads to an excessive output of the by-product and a deterioration in color) [8].

#### 1.2.4 TO-reactor

A completely new type of reactor is the TO - reactor, developed by Lion Fat and Oil Co., Ltd., the leader in the Japanese market of household chemicals and cosmetics [9]. The principal difference between this type of reactor and the film reactor is the following:

1) Within the reactor, conditions are created for an ideal "isothermal sulfonation". That is, to achieve "isothermic sulfonation", an "inert gas stream" is created, so that air is supplied between the diluted  $\text{SO}_3$  and the flowing film organic compound on the wall of the reactor to soften the  $\text{SO}_3$  access to the film of the source material. The scheme of the movement of gases inside the reactor is presented in figure 5.

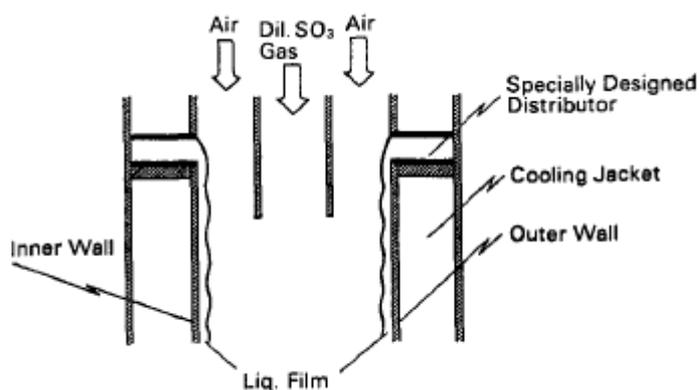


Figure 5 - Flow diagram in the TO-reactor

2) Another technical advantage is the presence of a special device, which distributes an organic film of uniform thickness on the wall of the reactor [10].

### 1.3 Mathematical models of the sulfonation process

The effectiveness of the sulfonation process ultimately determines the composition of alkyl benzene sulfonic acid (ABSA) and, accordingly, the quality of the synthetic detergent. Therefore, maintenance of optimal conditions for LAB sulfonation is important and necessary. The difficulty of optimization lies in the multifactor technology and the mutual influence of the processes of obtaining ABSA. This can be successfully resolved through the use of mathematical modeling and computer simulation developed systems that take changes in a large number of control parameters.

So in 2012 Foster N. S. (Columbia) developed a mathematical model of the sulfonation reactor, where the important factors are: the effect of phase-to-phase resistance at the gas-liquid interface, as well as heat and mass transfer. The model takes into account the variation of physical properties with temperature changes, and predicts a temperature change at the gas-liquid interface in the axial direction and the average thickness of the liquid film along the length of the reactor. Knowledge of the temperature distribution along the reactor is important for quality control of the product, as for highly exothermic reactions under certain conditions it can lead to deterioration of the product [11].

The equations described below take into account the mass and momentum of heat transfer. In developing these equations, turbulent diffusion for mass transfer in combination with a chemical reaction was considered, according to the theory of heat transfer.

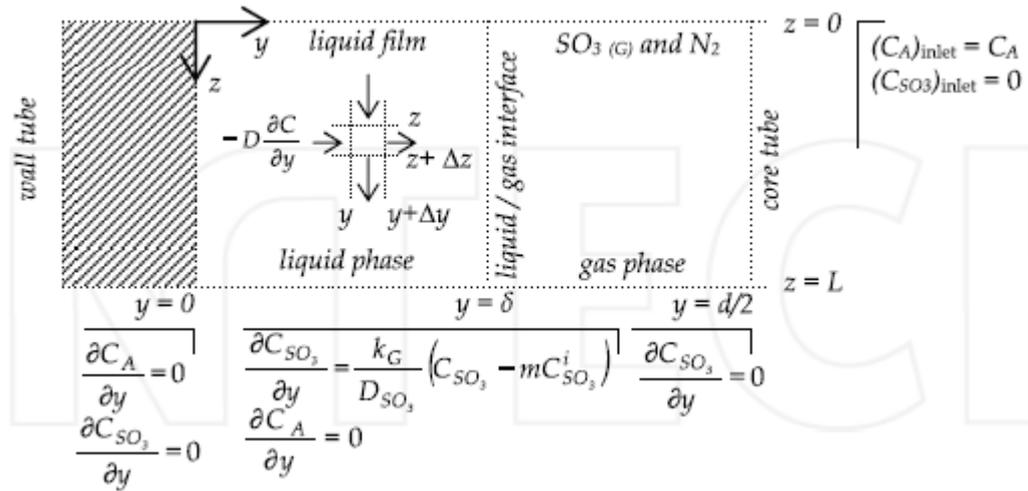


Figure 6 - Mass balance, which includes boundary conditions between liquid / gas phases and the surface of a solid wall.

It is assumed that the mass balance for the interaction of  $\text{SO}_3$  (g) with a liquid can also be applied to the reagent in the liquid phase where the reaction occurs.

$$v_z \frac{\partial C_{\text{SO}_3}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ (D_{\text{SO}_3} + D_T) \frac{\partial C_{\text{SO}_3}}{\partial y} \right] - r \quad \delta \leq y \leq \frac{d}{2} \quad (1)$$

$$v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ (D_A + D_T) \frac{\partial C_A}{\partial y} \right] - r \quad 0 \leq y \leq \delta \quad (2)$$

These equations describe the steady-state equilibrium of the mass on the absorbing part A in the liquid phase [11].

For exothermic reactions, such as sulfonation, a large amount of heat can be released, so a heat balance is formed.

$$v_z \frac{\partial \rho c T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ -k_L \frac{\partial T}{\partial y} \right] + (\Delta H)r \quad (3)$$

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{k_\omega \frac{d_{lm}}{d_{cx}}} + \frac{1}{h_\omega \frac{d_{cx}}{d_c}} \quad (4)$$

The heat transfer equations follow the Prandtl analogy and are equivalent to the equations used for mass transfer.

$$\frac{h_G}{u} = 0,8Sc^{-0,704} \quad (5)$$

The mathematical model takes into account heat transfer, reaction rate and pressure drop in the reactor [12].

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (6)$$

Table 1 - Kinetic parameters of the sulfonation process [11]

Reaction	Kinetic rate $r$ ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	Pre-exponential factor $k_0$	Activation energy $E_a$ ( $\text{J.mol}^{-1}$ )	Enthalpy of reaction $\Delta H$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
R1	$k[\text{LAB}][\text{SO}_3]^2$ <sup>a</sup>	$10^{04} \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$ <sup>a</sup>	10500 <sup>a</sup>	- 170 <sup>a</sup>
R2	$k[\text{LAB}][\text{Pyro}]$	$10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ <sup>b</sup>	45000	- 70 <sup>a</sup>
R3	$k[\text{LAS}][\text{SO}_3]$	$10^{08} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ <sup>b</sup>	54300 <sup>a</sup>	- 100 <sup>a</sup>
R4	$k[\text{Pyro}]^2$	$10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ <sup>b</sup>	56000	0
R5	$k[\text{LAS}][\text{Pyro}]$	$10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ <sup>b</sup>	56000	0

The first phase of mathematical modeling is the development of a scheme of sulfonation reactions. With the use of the quantum-chemical method PM3, calculations were carried out to determine the thermodynamic probability of the occurrence of reactions in the sulfonation process on the basis of the transformation scheme [13].

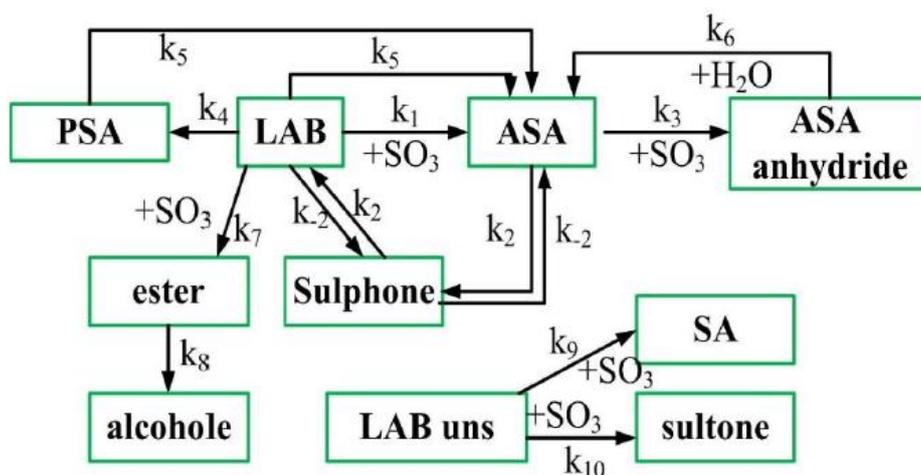


Figure 7 -

Scheme of transformations of hydrocarbons in the process of sulfonation

On the basis of the chosen scheme of transformations, expressions for the reaction rates of the sulfonation process were compiled:

$$\begin{aligned}
 W_1 &= k_1 \cdot C_{LAB} \cdot C_{SO_3} \\
 W_2 &= k_2 \cdot C_{ABSA} \cdot C_{LAB} \\
 W_{-2} &= k_{-2} \cdot C_{non.res} \cdot C_{H_2O} \\
 W_3 &= k_3 \cdot C_{ABSA}^2 \cdot C_{SO_3} \\
 W_4 &= k_4 \cdot C_{LAB} \cdot C_{SO_3}^2 \\
 W_5 &= k_5 \cdot C_{PSA} \cdot C_{LAB} \\
 W_6 &= k_6 \cdot C_{anhydride\ ABSA} \cdot C_{H_2O} \\
 W_7 &= k_7 \cdot C_{LABn} \cdot C_{SO_3}
 \end{aligned} \tag{7}$$

A mathematical model of the sulfonation process of assuming ideal mixing regime is given by [13]:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \frac{C_i - C_i^0}{\tau} + \sum W_j \\ \rho C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{T - T_0}{\tau} + \sum_{j=1}^n W_j Q_j^{x.p.} \end{cases} \tag{8}$$

for  $t = t_0$ ;  $C = C_0$ ;  $T = T_0$ .

$C_i$  – the concentration of the  $i$ -th component, mol / l;  $k_j$  - rate constant of the  $j$ -th reaction, l / (mol · s);  $\tau$  – contact time, s;  $Q_j$  – thermal effect of the chemical reaction, J / mol;  $W_j$  –rate of chemical reaction, m<sup>3</sup> / (mol · s);  $C_p$  – mass heat capacity of the reaction mixture, J / (kg · K);  $\rho$  –density of the reaction mixture, kg / m<sup>3</sup>;  $T$  – the temperature, K, [13].

A mathematical model of film sulphonation reactor tridecylbenzene developed by Indian engineer Akanksha involves the absorption of the gaseous substance A particles in the thin liquid film where the instant interaction with the liquid phase in the patient with the release of heat. The film is considered to be

completely laminar and the gas is completely turbulent. The mathematical model is developed for two phases: liquid and gaseous.

Gas phase.

Since the reaction between the liquid and the dissolved gaseous substances occurs very rapidly, it is assumed that the reaction rate is controlled by the mass transfer rate from the bulk gas to the interface.

$$j_A = k_G(p_A - p_i) \quad (9)$$

where  $p_i = 0$ ;

$$\frac{d(\omega_G Y_A)}{dz} = -k_G p_A \quad (10)$$

$$X_A = 1 - \exp\left(-\frac{k_G P}{\omega_G} Z\right) \quad (11)$$

Heat transfer for the gas phase is as follows:

$$\frac{d(\omega_G c_G T_G)}{dz} = h_G (T_{y=\delta} - T_G) \quad (12)$$

For the liquid phase, the balance of the effects of the pulse and the heat balance are given.

$$u_z \frac{\partial T}{\partial Z} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2} \right) + S(Z, Y) \quad (13)$$

where the heat source  $S(Z, Y)$ , which, as a rule, is due to the chemical reaction inside the film, is replaced by a heat source at the interface;

$$k_L \frac{\partial T}{\partial Y} = q_{Gen} - h_G (T_{Y=\delta} - T_G) \quad (14)$$

$$q_{Gen} = (-\Delta H_R) k_G p_0 \exp\left(-\frac{k_G P}{\omega_G} Z\right) \quad (15)$$

This model was developed taking into account impulses, mass and heat transfer. The results showed an increase in the axial temperature of the liquid film at a small distance from the top of the reactor, and the predicted conversion was in close agreement with the experimental results [14].

Innovation has been the 3D modeling of the reactor by German scientists. They considered the widely used technology for the production of electronic devices - organometallic chemical vapor deposition (MOCVD). In this simulation, three-dimensional structures of LEDs are used, intended for solid-state lighting. Regardless of their material, the degree of concentration of defects is very small. These advantages are caused by the fact that 3D-LEDs and their production methods, with a special emphasis on MOSVD, attract increasing attention from different research groups [15].

There are several designs of MOCVD reactors with transverse and vertical gas flows, but from the point of view of optoelectronic applications, reactors with a spray head are more popular. The scheme of such a reactor is shown in figure 8.

The reagents are injected through a spray nozzle located above the current collector and flowing along its surface with a thin film where the precipitation process takes place. The current collector is in the form of a rotating, heated disk, while water cooling is produced by a spray nozzle, therefore, huge temperature differences can be observed in the chamber.

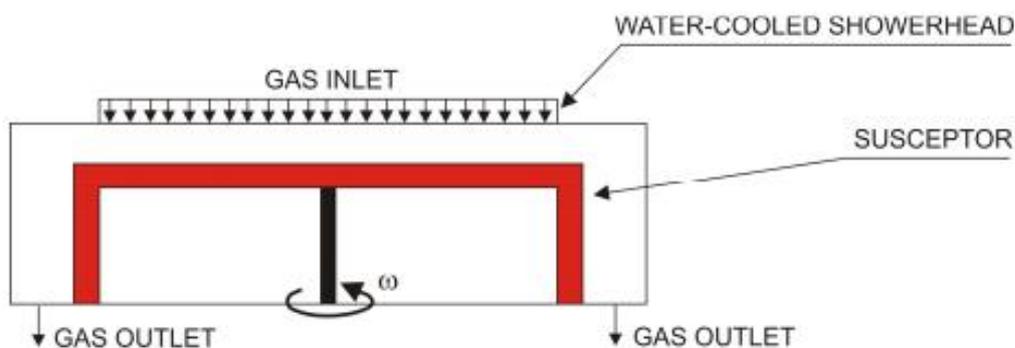


Figure 8 - Scheme of the vertical rotating disk reactor MOCVD.

As a result, a three-dimensional velocity field inside the reactor is observed, which is critical from the point of view of modeling. In addition, chemical reactions in general, with a high temperature, cause the appearance of a knowledge of the temperature field inside the chamber.

The values of the linear velocities at the inlet to the nozzle are calculated from the volumetric flow rates:

$$V_Q = \frac{Q_x}{60 \cdot N \cdot A_{TUBE}}$$

$$V_{SR} = V_Q \frac{N}{2\pi \cdot N_{SR}^2} = \frac{Q_x}{60 \cdot (2\pi \cdot N_{SR}^2) \cdot A_{TUBE}} \quad (16)$$

where: VQ and VSR - linear inlet speed [m / s]; N is the number of tubes in the spray nozzle; NSR - number of tubes in the spray nozzle SR-model; ATUBE - sectional area of a single tube in a spray nozzle [mm<sup>2</sup>]; QX - is a non-standard volumetric flow at temperature Tx at the corresponding pressure px.

Calculated by the formula:

$$Q_x = Q_{STD} \frac{p_{STD}}{p_x} \frac{T_x}{T_{STD}} \quad (17)$$

wherein: QSTD - standard volumetric flow rate [sssm] under standard conditions of pressure and temperature.

The most important information that must be obtained from numerical results is temperature. Distributions in the processing area and velocity profiles in the simulated chamber. Consequently, the results were analyzed along several lines located along the radius of the current collector, on the surface of the current collector and above it [15].

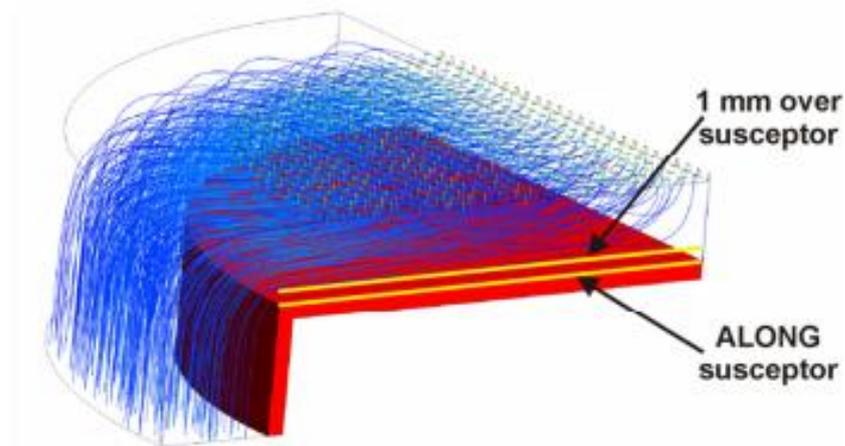


Figure 9 - Direction of lines in the Q-model, along which results are collected in models of SR-type and Q-type MOCVD

When considering mathematical models and even a 3D model, you can notice that they all take into account many parameters affecting the technological process of sulfonation, mainly temperature, mass and heat balances, but they do not take into account the composition of the processed raw materials, i.e. the content of aromatics in it, and the accumulation of a high-viscosity component in the reaction medium.

#### **1.4 Methods of increasing the efficiency of the sulfonation process**

The most important direction of carrying out research in the field of increasing the resource efficiency of linear alkylbenzene production is the establishment of quantitative patterns of selectivity change in the processes of dehydrogenation, alkylation and sulfonation with a change in the composition of processed raw materials at each stage of integrated production.

In the process of dehydrogenation (Pakol), isoparaffins are converted to isoolefins and then to isodiolefins. Further conversion of iso-diolefins proceeds along the path of formation of alkylaromatic compounds by diene synthesis and polycondensation with the formation of coke-based structures.

Alkylaromatic hydrocarbons with a branched chain can be split into light hydrocarbons and alkyl aromatic hydrocarbons with one methyl radical.

Among the isoparaffinic hydrocarbons, unsaturated alkylaromatic compounds can form sulfonic acids during the sulfonation stage. According to the literature data, mainly acidic and middle esters are formed from iso-unlimited compounds. In this connection, it is necessary to select the optimal technological regimes for carrying out the sulfonation process, such as the contact time, sulfur consumption in the oxidation stage in  $\text{SO}_2$  and then in  $\text{SO}_3$ , the molar ratio of  $\text{SO}_3$  / LAB, etc., which ensure the preservation of the high quality of the produced products - LABS (of the substance not less than 96%) [16].

So, with an increase in sulfur consumption to a value above the optimum, the concentration of sulfuric acid in the system increases, which leads to a deterioration in the quality of LABSA and increased corrosion of the equipment. In the case of an insufficiently high sulfur consumption, the fraction of the basic substance is small and the concentration of the unsulfurized residue is high.

In addition, the following regularities are observed in sulfonation: the quality of LABS directly depends on the quality of the LAB feedstock and its composition. If the C12 component predominates, the sulfonation proceeds more evenly. If lighter components predominate, then sulfonation proceeds more quickly. If the heavier ones prevail, then the LAB is sulfonated more slowly and, accordingly, the contact time should be longer. If there is an unsaturated bond in the LAB in the alkyl substituent, this reduces the quality of LABSA (especially strongly affects the color).

The method for the preparation of LABS, proposed by UOP, consists in the sequential dehydrogenation of n-paraffins to olefins, followed by alkylation of benzene in the presence of a fluoride catalyst. The resulting linear alkyl benzene (LAB) is subjected to sulfonation, resulting in the production of ABSA-alkyl benzene sulfonic acid. To fully use ABSA as a detergent, it must be neutralized with various alkalis, for example triethanolamine, in order to obtain a neutral or slightly alkaline product. However, there are a number of problems associated with the production of LABS: the need for continuous quality control of the LABS; additional expenditures and resource costs due to the formation of by-products during the process [16].

All of the above problems force us to seek rational and effective ways to solve them. In this connection, it is advisable to consider the work of a number of authors devoted to improving the sulfonation process.

#### **1.4.1. Improvement of reactor design**

As is known, the design of the sulfonation reactor largely determines the efficiency of the process, and thus the quality and yield of the LABS. The work of

Japanese scientist I. Yamane [9] provides a completely new type of reactor - TO-reactor developed by the company ". Lion Fat and Oil Co, Ltd.» - a leader in the Japanese market for the production of household chemicals and cosmetics. The author emphasizes that one of the main criteria for the effectiveness of the target reaction in the reactor is a constant control over the reaction temperature and a constant amount of incoming organic material (we consider several variants of sulfonation reactions where the target product includes substances such as alpha-olefin sulfonates (AOS), alcohol ethoxy sulfate (AES), linear alkyl benzene sulfonates (LABS)).

The difference between this type of reactor and the film reactor developed by the Bollestra and Chemithon companies is that an "inert gas stream" is created inside the reactor, so that air is supplied between the diluted SO<sub>3</sub> and the flowing organic compound on the reactor wall so as to soften the access SO<sub>3</sub> on the film of the starting material.

The advantage of this reactor is the availability of a special device for uniform distribution of an organic film of the same thickness along the wall of the reactor.

The results of sulfonation and sulfation in the TO-reactor as compared to the film reactor are shown in table 2 and have much better performance than the film reactor.

Table 2 - Comparison of the efficiency of TO-reactor and film reactor

SAS	Reactor type	Yield of the product,%	Color according to Klett
AOS-Na(C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> )	TO-reactor	96,4	37
	Film reactor	93,1	154
AES- Na	TO-reactor	98,3	10
	Film reactor	98,0	18
LABSNa	TO-reactor	98,7	12
	Film reactor	98,0	26

This is due, first of all, to the uniformity of the reaction, according to the author, which is not achieved in a film-type reactor because of an extremely rapid exothermic reaction.

In the work of the Italian specialist A. Lanteri [17] which focuses mainly on the fact that it is necessary to feed the  $\text{SO}_3$  gas in order to increase the target yield of the product, so that, first, the uniformity of this approach to the organic reagent is ensured. Moreover, this task is complicated by the fact that the sulfonation reaction is characterized by an increase in the viscosity of the final product in comparison with the initial material and also by the high rate of heat evolution during the reaction, which prevents free contact of  $\text{SO}_3$  with the LAB and reduces the overall rate of the sulfonation reaction. Therefore it is very important to maintain the proportions of  $\text{SO}_3$  supplied, and its insufficient quantity sharply reduces the quality of the product, and its excess also leads to the fact that LABS turns out to be darkened, i.e. with deteriorated properties. In this connection, Lanteri describes the principle that it is necessary to maintain constant mixing in the liquid phase by means of an air-gas mixture, and the presence of dry air in  $\text{SO}_3$  is very important, since it allows better removal of the heat released during the reaction. It is necessary to continuously regenerate the initial gas-air mixture in order to avoid the accumulation of heat inside the reactor. The author claims that this principle is fully realized in the process of the company Bollestra. This process is the first in the world for the continuous circulation of a gas-air mixture  $\text{SO}_3$ , which was introduced commercially in combination with a sulfur combustion system to generate a gas-air mixture of  $\text{SO}_3$ .

Lanteri considered other types of film reactors to differ in the method of heat removal and circulation and gas-air mixture  $\text{SO}_3$  from Bollestra's.

**Приложение В  
(обязательное)**

**Форма рецензии на ВКР**

**РЕЦЕНЗИЯ  
на магистерскую диссертацию**

Студент	<i>Шандыбина Анна Васильевна</i>
---------	----------------------------------

Направление / специальность	<i>Химическая технология</i>
-----------------------------	------------------------------

Кафедра	<i>ХТТ и ХК</i>	Институт	<i>ИПР</i>
---------	-----------------	----------	------------

<b>Тема работы</b>
<b>Установление природы и механизма образования побочных веществ на стадии сульфирования в технологии ЛАБ-ЛАБС</b>

Представленная на рецензию работа содержит пояснительную записку на \_\_\_\_\_ листах, \_\_\_\_\_ листов графической части на формате \_\_\_\_\_, Работа выполнена в соответствии с заданием и в полном объеме.

Рецензируемая работа содержит 5 глав/разделов.

В первой главе/разделе рассмотрены/представлены/описаны и т.д.:

В ... главе/разделе рассмотрены/представлены/описаны и т.д.:

В ... главе/разделе рассмотрены/представлены/описаны и т.д.:

В ... главе/разделе рассмотрены/представлены/описаны и т.д.:

В ... главе/разделе рассмотрены/представлены/описаны и т.д.:

Оценка работы рецензентом в целом (указывается мнение рецензента о работе в целом: степень раскрытия тематики, актуальность, практическая значимость и т.д., дается оценка достижения каждого из запланированных результатов обучения по образовательной программе. Необходимо указать недостатки и замечания работы):

--

Выполненная работа может быть признана законченной квалификационной работой, соответствующей всем требованиям, а ее автор,

<i>Шандыбина Анна Васильевна</i>
----------------------------------

заслуживает оценки:

--

и присуждения степени/квалификации бакалавра/специалиста/магистра по:

направление / специальность	<i>Химическая технология</i>
-----------------------------	------------------------------

**Должность место работы рецензента:**

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Ф.И.О. рецензента:**