

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования



**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Направление подготовки/профиль 18.06.01 – «Химическая технология» / 05.17.18 –  
«Процессы и аппараты химических технологий»

Инженерная школа природных ресурсов

Отделение Химической инженерии

**Научный доклад об основных результатах подготовленной  
научно-квалификационной работы**

Тема научного доклада
<b>Повышение эффективности процесса сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе с использованием нестационарной математической модели</b>

УДК 665.652.094.524.52:661.257:66.023.2

Аспирант

Группа	ФИО	Подпись	Дата
A8-52	Зыкова Анастасия Александровна		

Руководитель профиля подготовки

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОХИ ИШПР	Белинская Н. С.	к.т.н.		

Руководитель отделения

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор ОХИ ИШПР	Короткова Е. И.	д.т.н., профессор		

Научный руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
научный сотрудник ОХИ ИШПР	Долганова И. О.	к.т.н.		

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность работы**

В настоящее время в мире наблюдается непрерывный рост спроса на рынке поверхностно-активных веществ и моющих средств, при этом на ближайшее десятилетие прогнозируется еще больший рост данных показателей. Линейная алкилбензолсульфокислота активно применяется при производстве синтетических моющих средств, являясь основным компонентом поверхностно-активных веществ. Многоступенчатость синтеза алкилбензолсульфокислот определяет сложности исследования и прогнозирования процесса: фракция парафинов нормального строения с длиной цепи от 10 до 14 атомов углерода последовательно проходит стадии дегидрирования на Pt катализаторе, алкилирования бензола олефинами в присутствии HF с дальнейшим сульфированием линейных алкилбензолов серным ангидридом в аппарате пленочного типа в условиях высоковязкой реакционной среды. Содержание изопарафинов и ароматических соединений в сырье дегидрирования приводит к образованию полиароматических структур на стадии алкилирования, что способствует повышению вязкости реакционной среды в реакторе сульфирования, нарушая равномерность течения пленки жидкости и затрудняя диффузию молекул серного ангидрида в органическую фазу.

Задача исследования и оптимизации технологического процесса не может быть решена путем проведения экспериментальных исследований на промышленных установках ввиду их высокой трудоемкости и затратности. Для решения этой многофакторной задачи повышения ресурсоэффективности работы реакторного оборудования наиболее эффективным методом является математическое моделирование. Применение математических моделей на физико-химической основе позволяет прогнозировать влияние технологических параметров на протекание процесса и оптимизировать работу функционирующего оборудования путем их корректировки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грантом в конкурсе на лучшие проекты фундаментальных научных исследований, выполняемые молодыми учеными, обучающимися в аспирантуре №20-38-90103, грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых №МД-4011.2021.4 и №МК-163.2020.3, гранта Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными РФФИ.

### **Цель научно-квалификационной работы**

Повышение эффективности процесса сульфирования линейного алкилбензола путем оптимизации режимных и конструкционных параметров многотрубного пленочного реактора с использованием метода математического моделирования.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

1. Расчеты термодинамических и кинетических параметров реакций, протекающих при проведении процесса сульфирования ЛАБ в многотрубном пленочном реакторе, верифицировать уточненную математическую модель процесса сульфирования.

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

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

4. Проведение расчетов с целью прогнозирования и повышения ресурсоэффективности процесса сульфирования, а также определение оптимальных конструкционных параметров пленочного реактора сульфирования для достижения наибольшей интенсивности тепло- и массообмена с применением математической модели.

**Объектом исследования** пленочный реактор сульфирования линейного алкилбензола, применяемый для получения алкилбензолсульфокислоты

**Предметом исследования** является процесс сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом

**Научная новизна**

1. Проведены расчеты для уточнения термодинамических и кинетических параметров протекающих реакций при помощи программы Gaussian. При выполнении термодинамического анализа процесса сульфирования были рассмотрены целевые и побочные химические реакции. Дополнительно была рассчитана термодинамика для побочных реакций, приводящих в образованию вязких продуктов, объединённых в один псевдокомпонент – высоковязкий компонент, приводящий к снижению активности реакционной среды.

2. При анализе влияния гидродинамического режима течения пленки жидкости на образование побочных вязких продуктов было установлено, что снижение времени контакта с 27 до 19 секунд приводит к увеличению критерия Рейнольдса и коэффициента массоотдачи, что положительно влияет на выход целевого продукта и длительность межпромывочных циклов. Для снижения времени контакта необходимо увеличить расхода реагентов, подающихся в реактор. Увеличение расхода ЛАБ в реактор с 3500 кг/час до максимально возможного регламентного значения 4500 кг/час приводит к увеличению продолжительности межпромывочных циклов до 25%.

3. Установлено, что на степень превращения ЛАБ оказывает влияние концентрация  $SO_3$  в газовой смеси, мольное соотношение  $SO_3$ :ЛАБ и давление в реакторе. Увеличению выхода целевого продукта способствует увеличение давления в реакторе сульфирования, снижение мольного соотношения  $SO_3$ :ЛАБ с 1,08 до значения 0,97 и увеличение концентрации серного ангидрида в газовой смеси.

### **Теоретическая значимость работы**

Показана принципиальная возможность повышения эффективности работы реактора сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом за счет повышения расхода линейного алкилбензола, подаваемого в реактор, что позволяет добиться увеличения длительности межпромывочных циклов, а также увеличения выхода целевого продукта.

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

### **Практическая значимость работы**

Разработана моделирующая система процесса сульфирования линейных алкилбензолов с длиной боковой цепи 10-14 атомов углерода серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе. Данная моделирующая система позволяет проводить прогнозирующие расчеты влияния технологических параметров процесса, а также состава сырья, подаваемого в реактор сульфирования на качество выходного потока и продолжительность межпромывочных циклов на заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ», г. Кириши (свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2021664679)

Установлено влияние основных технологических параметров процесса сульфирования на качество получаемого продукта и продолжительность межпромывочных циклов. Данные исследования могут быть использованы при эксплуатации установки сульфирования ЛАБ для повышения ресурсоэффективности процесса.

### **Методология исследования**

Построение прогностических моделей выполнено с использованием методологии научной школы Кравцова А.В. по математическому моделированию многокомпонентных процессов на физико-химической основе.

### **Апробация работы**

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

процесса сульфирования линейных алкилбензолов с учетом массообмена», 2021 г., г. Томск; на XIV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники-2021», 2021 г., г. Уфа; на II национальной научной конференции «Наука XXI века: технологии, управление, безопасность», 2022 г., г. Курган.

**Личный вклад** состоит в формулировке и обосновании актуальности направления проводимых исследований процесса сульфирования линейных алкилбензолов в многотрубном реакторе, проведении термодинамических исследований побочных реакций сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом, а также определении кинетических параметров протекающих реакций, проведении исследовательских и оптимизационных расчетов на разработанной математической модели процесса, получении экспериментальных закономерностей и их теоретическом обосновании, формулировке основных положений диссертационной работы. Результаты исследований, полученные лично Зыковой А. А. являются оригинальными.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 34 работ, в том числе 3 статьи в журналах из списка ВАК, 9 статей в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science, получено 1 авторское свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ.

### **Содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

**В первой главе** проведен анализ современного состояния процессов сульфирования, рассмотрены способы повышения эффективности процессов сульфирования углеводородного сырья.

**Во второй главе** дана характеристика объекта исследования, приведены результаты термодинамического анализа реакций процесса сульфирования линейного алкилбензола C10-C14 серным ангидридом

**В третьей главе** представлены результаты разработки математической модели процесса сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом, проведен мониторинг работы установки сульфирования линейных алкилбензолов.

**В четвертой главе** приведены результаты разработки комплекса технологических решений по оптимизации процесса сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе. Исследовано влияние технологических параметров на эффективность процесса. Определена оптимальная конструкция реактора сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом

**В заключении** подведены итоги проведенного исследования, даны рекомендации по повышению ресурсоэффективности проведения процесса сульфирования линейных алкилбензолов серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе.