

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Долганова Ирэна Олеговна

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий

Томск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный консультант: **Ивашкина Елена Николаевна**

доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор Отделения химической инженерии

Официальные оппоненты: **Загоруйко Андрей Николаевич**

доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», ведущий научный сотрудник

Абиев Руфат Шовкетович

доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», профессор, зав. кафедрой оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры

Восмерилов Александр Владимирович

доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии нефти СО РАН», г. Томск, директор

Защита состоится «23» января 2025 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.33 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43-А, корпус 2, 225 ауд.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан « » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.33
к.т.н.

A handwritten signature in blue ink, located to the right of the text identifying the scientific secretary. The signature appears to be 'G.Yu. Nazarova'.

Назарова Г.Ю.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы:

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

Примером такой технологии, сочетающей каталитические и некаталитические жидкофазные реакционные процессы, является производство алкилбензосульфокислот (АБСК) как полуфабрикатов синтетических моющих средств (СМС) с хорошими моющими характеристиками и высокой биологической разлагаемостью. Объем мирового рынка АБСК растет со среднегодовым темпом 3,3%, ожидается, что к 2025 году он достигнет 4234,1 миллиона долларов США. Технология производства АБСК является многостадийной и включает протекающие в жидкой фазе каталитический процесс HF-алкилирования бензола олефинами и некаталитический процесс сульфирования алкилбензолов (АБ).

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

Однако задачу комплексного повышения эффективности производства АБСК невозможно решить исключительно совершенствованием конструкции реакторных устройств, так как реализованные в мировой практике технологии имеют свою специфику. Применяются агрессивные и токсичные агенты, такие как HF, SO₃, затрудняющие проведение промышленного эксперимента. При этом происходит изменение активности реакционных сред вследствие протекания процессов образования дезактивирующих веществ, нарушающих равномерность распределения компонентов реакционной смеси. Учеными А.С. Беренблумом¹ и Д.В. Робертсом² установлено, что в качестве дезактивирующих компонентов могут выступать кислоторастворимые масла, связывающие кислотный катализатор алкилирования в каталитически-неактивный комплекс, а также сульфоны – высоковязкие компоненты (ВВК), нарушающие равномерность процесса сульфирования АБ в тонкой пленке.

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

Результаты, положенные в основу диссертации, выполнены в рамках исследований, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований (проекты №18-38-00487, №20-38-90103), Российским научным фондом (проект №19-

¹ Berenblyum A.S. et al. Acid soluble oil, by-product formed in isobutane alkylation with alkene in the presence of trifluoro methane sulfonic acid: Part I Acid soluble oil composition and its poisoning effect // Appl. Catal. A Gen. 2002. Vol. 232, № 1–2. P. 51–58.

² Roberts D.W. Sulfonation Technology for Anionic Surfactant Manufacture // Org. Process Res. Dev. 1998. Vol. 2, № 3. P. 194–202.

73-00029), Советом по грантам Президента РФ (проект №МК-163.2020.3), Программами Государственного задания «Наука» (проект № FSWW-2020-0011, FSWW-2023-0008).

Степень разработанности темы:

В России развитие научного направления повышения синтеза АБСК началось с изучения промышленного производства и механизма действия водорастворимых сульфонатов. Среди российских ученых, положивших начало исследованиям, П.А. Ребиндер, И.Ф. Благовидов, И.С. Иоффе, Н.Ф. Неволин, П.В. Науменко и др.

Направление интенсификации промышленных процессов в жидкофазных средах активно развивается в течение нескольких десятилетий. В связи с тем, что для жидкофазных процессов химического синтеза наиболее важным фактором является однородность состава и свойств реакционной смеси во всем объеме аппарата, традиционными способами повышения эффективности жидкофазных процессов является применение различного типа мешалок, турбулизаторов потоков, относительно новыми – применение ультразвука, вибраций, пульсаций, импульсов подачи сред. Среди исследователей, внесших значительный вклад в развитие эти перспективных технологий, можно выделить А.М. Гинстлинга, Р.Ф. Ганиева, С. А. Любартович, Г.А. Кардешева, С.М. Карпачеву, А.И. Накорчевского, В.А. Носова, Р.А. Татевосяна, Б. Г. Новицкого, В.Н. Челомея, Р.Ш. Абиева.

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

В качестве метода, позволяющего определять наилучшие технологические решения и максимально использующие материальные и энергетические ресурсы, получил развитие метод математического моделирования, основы которого описаны в классических работах академика РАН Г.К. Борескова и член-корреспондента РАН М.Г. Слинько в 1960-1970 годах в Институте катализа СО РАН. Заметный вклад в развитие математического моделирования химических процессов и реакторов внесли ученики М.Г.Слинько: В.С.Бесков, Ю.Ш.Матрос, Г.С.Яблонский, известные российские ученые: Д.А.Франк-Каменецкий, В.В.Кафаров, И.И.Иоффе и Л.М.Письмен, зарубежные исследователи: Р.Арис, О.Левеншпиль, Ч. Сеттерфилд, Г.Ф. Фромент.

В 70-е г. за рубежом начинается разработка первых математических моделей сначала процессов сульфирования алкилбензолов учеными Г. Джонсоном, Э. Дэвисом, Г. Гонсалесом, Д. Торресом-Ортега, а затем и процессов алкилирования учеными А. Чианезе, Ц. Эрканом, А. Корма, Х.Э. Харлампи, С. Аль-Захрани. Дальнейший этап развития научного направления посвящен совершенствованию математических моделей, которые несмотря на учет явлений тепло- и массопереноса, диффузионных осложнений, гидродинамических особенностей процессов, продолжают иметь низкую применимость в связи с тем что разрабатываются чаще всего для индивидуальных компонентов, не учитывают дезактивации реакционных сред и связи с сопряженными аппаратами технологической схемы.

Как развитие работ в данном направлении следует считать исследования, выполненные в отношении жидкофазных процессов HF-алкилирования бензола высшими олефинами и сульфирования АБ в технологии синтеза АБСК в условиях

деактивации реакционных сред. Основной задачей при этом является определение оптимальных условий эксплуатации реакторов HF-алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ SO_3 в пленочном реакторе.

Цель работы заключается в разработке научной концепции совершенствования жидкофазных процессов получения алкилбензосульфокислот в промышленных реакторах в условиях деактивации реакционных сред.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование состава сырья и продуктов процессов получения моноолефинов, алкилбензолов, алкилбензосульфокислот, регенерации HF-катализатора алкилирования.
2. Установление природы деактивирующих компонентов и закономерностей деактивации реакционных сред в жидкофазных процессах алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов.
3. Установление термодинамических и кинетических закономерностей процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов.
4. Разработка нестационарных математических моделей реакторов жидкофазных процессов алкилирования и сульфирования, их верификация и апробация.
5. Установление закономерностей влияния режимов работы оборудования сопряженных стадий синтеза алкилбензосульфокислот на выработку целевого продукта.
6. Разработка комплекса технических решений, направленных на повышение производительности установки синтеза алкилбензосульфокислоты и стабильности работы оборудования.

Научная новизна:

Впервые установлены закономерности деактивации реакционных сред жидкофазных процессов HF-алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов SO_3 , заключающиеся в снижении скоростей химических реакций при связывании HF-катализатора алкилирования молекулами тяжелых ароматических соединений с непредельной боковой цепью в каталитически-неактивный комплекс и при образовании высоковязких компонентов в реакторе сульфирования.

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

При этом:

1. Установлено, что значение оптимальной активности HF-катализатора жидкофазного процесса алкилирования бензола олефинами, при которой наблюдается равновесие обратимой реакции образования тяжелых ароматических соединений с непредельной боковой цепью из алкилбензолов, зависит от содержания диолефинов в сырье. При содержании 0,46 (0,57) %мас. диолефинов в сырье реактора алкилирования оптимальная активность HF составляет 0,52 (0,5) отн.ед.
2. Установлено, что тяжелые ароматические соединения с непредельной боковой цепью, образующиеся в реакторе алкилирования бензола олефинами, подвергаются гидрофторированию в кубе колонны регенерации HF-катализатора, образуя слой фторидов с высокой вязкостью ($72,60 \text{ мм}^2/\text{с}$), препятствующий испарению HF.
3. Впервые установлено, что активность реакционной среды процесса сульфирования алкилбензолов SO_3 снижается при образовании высоковязких компонентов – тетралинов (вязкость $726,1 \text{ сСт}$) и сульфонов (вязкость 520 сСт).

Повышение содержания этих компонентов в реакционной смеси до 0,024 % мас. увеличивает значение вязкости алкилбензосульфокислоты до 175 сСт.

4. Впервые установлено, что скорость образования высоковязких компонентов в реакторе сульфирования алкилбензолов серным ангидридом зависит от содержания легких ароматических соединений в сырье. Для сырья, содержащего 4 (6) %мас. легких ароматических соединений, минимальная скорость образования высоковязких компонентов достигается при мольном соотношении $\text{SO}_3/\text{АБ}$, равном 0,998 (1,023) моль/моль и при содержании воды в реакционной смеси, равном 0,023 (0,027) %мас.

5. Установлено, что зависимость концентрации алкилбензосульфокислоты от конструктивных характеристик пленочного реактора сульфирования алкилбензолов, а именно диаметра и количества реакционных трубок при условии постоянства объема реакционного пространства, носит экстремальный характер. При увеличении диаметра реакционных трубок с 25 до 43 мм. и уменьшении их количества со 120 до 40 коэффициент массоотдачи возрастает с $1,73 \cdot 10^{-2}$ до $2,08 \cdot 10^{-2}$ м/с, толщина пленки жидкости возрастает с 0,57 до 0,69 мм.

Теоретическая значимость работы:

Расширены теоретические представления о физико-химических закономерностях протекания жидкофазных процессов HF-алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов SO_3 в условиях дезактивации реакционных сред в промышленных реакторах.

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

С использованием математических моделей, обладающих высокой прогнозирующей способностью, предложен усовершенствованный способ производства алкилбензосульфокислот, основанный на обеспечении условий минимизации скоростей образования дезактивирующих компонентов в жидкофазных процессах HF-алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов SO_3 .

Практическая значимость работы:

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

2. Разработаны импортозамещающие научно-технические решения для повышения эффективности процесса получения АБСК в условиях дезактивации жидких реакционных сред процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов серным ангидридом, основанные на применении компьютерных моделирующих систем, позволяющих рассчитывать оптимальную активность HF-катализатора алкилирования и оптимальное соотношение $\text{SO}_3/\text{АБ}$ в реакторе сульфирования (Акт апробации компьютерной моделирующей системы процессов алкилирования бензола высшими олефинами и сульфирования алкилбензолов серным

ангидридом в цехе 50 по производству ЛАБ-ЛАБС ООО «Киришинефтеоргсинтез», 2023 г.).

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

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

5. Разработан и запатентован высокоэффективный способ сульфирования АБ с различным содержанием побочных легких ароматических соединений серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе, заключающийся в регулировании соотношения $\text{SO}_3/\text{АБ}$ путем изменения расхода АБ по мере изменения концентрации высоковязкого компонента (Долганова И.О., Долганов И.М., Ивашкина Е.Н., Зыкова А.А. Способ сульфирования линейных алкилбензолов // Патент на изобретение RU 2799198 C1, 04.07.2023). Эффект от применения данного способа заключается в увеличении длительности межпромывочного цикла работы реактора сульфирования АБ на 21,4 %.

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

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

Методология и методы диссертационного исследования:

При выполнении диссертационной работы сочетались экспериментальные и численные методы исследования жидкофазных процессов HF-алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов SO_3 . Для определения состава сырья и продуктов основных стадий промышленного производства АБСК использовались методы ИК-спектроскопии и ГХМС. Учет химизма и механизма реакций осуществлялся путем применения методов агрегирования и формализации схемы превращений.

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

- квантово-химические методы расчета термодинамических и кинетических параметров химических реакций, протекающих в реакторах жидкофазных процессов синтеза алкилбензосульфокислот;
- численные методы решения нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений материального и теплового балансов в математической модели процесса сульфирования;
- методы математической статистики для обработки результатов экспериментальных исследований.

Положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химические закономерности образования веществ, приводящих к дезактивации HF-катализатора процесса алкилирования бензола олефинами и реакционной среды в процессе сульфирования алкилбензолов SO_3 .
2. Методологические основы построения математических моделей, учитывающих нестационарный характер протекания жидкофазных процессов HF-алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов SO_3 в промышленных реакторах.
3. Методики определения оптимальной активности HF-катализатора алкилирования бензола олефинами и прогнозирования длительности стабильной работы оборудования в технологии синтеза АБСК.
4. Эффективный с точки зрения выработки алкилбензола и повышения стабильности работы системы «реактор алкилирования-регенератор» способ жидкофазного алкилирования бензола олефинами, основанный на поддержании оптимальной активности HF-катализатора алкилирования.
5. Эффективный с точки зрения длительности межпромывочного цикла способ сульфирования алкилбензола SO_3 в пленочном реакторе, основанный на поддержании условий, обеспечивающих минимально возможную скорость образования ВВК.

Достоверность результатов исследования:

Установленные в работе закономерности и выводы не противоречат основным законам химии и физики. Лабораторные анализы сырья и продуктов основных аппаратов в технологии синтеза алкилбензосульфокислот выполнены с применением современных аналитических методов. Достоверность результатов, полученных при численном моделировании реакторов жидкофазных процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов SO_3 , подтверждена их высокой сходимостью с промышленными данными, полученными на действующем производстве алкилбензосульфокислот за широкий временной период.

Личный вклад:

Состоит в выборе направления научного исследования; постановке задач оптимизации и прогнозирования процессов жидкофазных нестационарных процессов в технологии синтеза алкилбензосульфокислоты; выборе методов и разработке алгоритмов решения поставленных задач; обработке массива экспериментальных данных по работе комплекса производства алкилбензосульфокислоты; установлении закономерностей взаимного влияния технологических параметров основных аппаратов технологической схемы; термодинамическом анализе вероятности протекания реакций при условиях ведения процесса; разработке схемы превращений целевых и побочных компонентов в реакторах жидкофазных процессов алкилирования и сульфирования; разработке методики учета дезактивации катализаторов и реакционных сред для жидкофазных реакторных процессов; решении обратной кинетической задачи;

верификации разработанных нестационарных математических моделей; проведении численного эксперимента; разработке комплекса технических решений по совершенствованию работы установки синтеза алкилбензосульфокислоты; обобщении полученных результатов; формулировании положений и выводов по диссертационной работе.

Апробация работы:

Основные положения и результаты диссертации докладывались и обсуждались на научно-технических конференциях всероссийского и международного уровня: «Химия и химическая технология в XXI веке», 2010-2023 гг., г. Томск; «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: V школа-семинар молодых ученых», 2011 г., г. Иваново; «Технические науки: современные проблемы и перспективы развития: I Международная научно-практическая конференция «Технические науки: современные проблемы и перспективы развития», 2012 г., г. Йошкар-Ола; «Проблемы геологии и освоения недр: Международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, 2012-2018 гг., г. Томск; XIV Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и техники-2021», 2021 г., г. Уфа; II национальная научная конференции «Наука XXI века: технологии, управление, безопасность», 2022 г., г. Курган; 73 Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ - 2019», 2019 г., г. Москва; Международная научно-практическая конференция «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», 2021-2023 гг., г. Томск; Международная конференция по химическим реакторам «CHEMREACTOR», 2012–2024 гг.; Научно-технологический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы», 2021 г., г. Новосибирск; X Международной конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», 2023 г., г. Екатеринбург. Опубликована монография «Совершенствование технологий алкилирования углеводородов с использованием компьютерных моделирующих систем», 2021 г.

Получены 9 свидетельств об официальной регистрации программы для ЭВМ, 1 патент на изобретение. Получены акты о внедрении технологической системы моделирования основных стадий процесса синтеза алкилбензосульфокислоты в образовательном процессе Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томского университета систем управления и радиоэлектроники.

Публикации:

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

Структура и объём диссертационной работы:

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

Автор настоящей диссертационной работы выражает благодарность за содействие в проведении исследований и обсуждение экспериментальных результатов

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость проведенных в работе исследований.

Первая глава отражает современное состояние технологий поверхностно-активных веществ (ПАВ) и синтетических моющих средств (СМС). Рассмотрена роль жидкофазных процессов алкилирования и сульфирования в технологии производства ПАВ. Приводится классификация и назначение процессов алкилирования, описываются виды алкилирующих и сульфлирующих агентов, типы и конструкции реакторов, особенности аппаратного оформления процессов алкилирования и сульфирования. Описывается мировой опыт моделирования и оптимизации процессов алкилирования и сульфирования, основные направления совершенствования этих процессов.

Наиболее разработанными с точки зрения моделирования являются процессы алкилирования изобутана бутиленами, а также процесс алкилирования бензола низшими олефинами. Существующие модели данных процессов построены на основе экспериментальных данных с промышленных или лабораторных установок, включают кинетическое и гидродинамическое описание реакторных процессов, а также явлений дезактивации катализатора.

Моделирование процесса алкилирования бензола с целью получения АБ отражено в литературных источниках в меньшей степени. Можно отметить следующие характерные черты существующих моделей процесса алкилирования бензола высшими моноолефинами:

- в силу растущей популярности процессов алкилирования на твердых катализаторах все кинетические исследования посвящены именно этим процессам, фтористоводородное алкилирование обычно не рассматривается;
- известные модели процессов алкилирования принадлежат зарубежным авторам, отечественные аналоги практически отсутствуют;
- большинство существующих моделей описывают кинетику процесса очень подробно, но для определенного вида сырья (чаще всего только для олефинов C_{11} или C_{12}).

Таким образом, можно отметить, что процесс фтористоводородного алкилирования бензола высшими моноолефинами на сегодняшний день не имеет подробного математического описания, в отличие от других процессов алкилирования, к примеру, на твердых катализаторах. В то же время, очевидной является общность подходов к моделированию процессов алкилирования в России и за рубежом, а значит, имеется возможность создания уникальной модели процесса, учитывающей физико-химические его закономерности, взяв на вооружение опыт моделирования процессов алкилирования во всем мире.

Отмечается, что в настоящее время наиболее перспективным является проведение процесса сульфирования алкилбензолов в тонких пленках смесью серного ангидрида с инертным разбавителем. Реакторы такого типа обладают небольшим гидравлическим сопротивлением и высокой удельной производительностью по газу и жидкости. Получаемые таким образом сульфокислоты имеют высокие показатели качества, в процессе достигается высокая глубина сульфирования и небольшое содержание побочных продуктов в выходном потоке. Однако протекание побочных

реакций приводит к снижению глубины сульфирования, снижению качества получаемого продукта. Основной проблемой, возникающей при протекании сульфирования углеводородов, является образование компонентов с высокой вязкостью.

Несмотря на неоспоримую научную новизну и возможность прикладного использования, большинство представленных разработок является разрозненными научными исследованиями, которые не могут применяться в комплексной оптимизации технологии синтеза АБСК. Зачастую создатели моделей не доходят до этапа разработки кинетического описания превращений на уровне реактора (не учитывают факторы массопереноса и нестационарности) и, тем более, на уровне химико-технологической системы, включающей описание нескольких стадий комплексного производства.

Таким образом, вопрос исследования и оптимизации конструктивных параметров и условий проведения процесса, эксплуатируемых на данный момент реакторов жидкофазных процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов в многостадийной технологии синтеза ПАВ, не был изучен даже в исследованиях мирового уровня.

Вторая глава посвящена характеристике объектов и методов исследования.

Предмет исследования – физико-химические закономерности жидкофазных процессов переработки парафинов C_9 - C_{14} в компоненты АБСК, протекающие в условиях загрязнения реакционных сред. Исходными материалами для проведения исследования являлись экспериментальные данные, полученные на промышленной установке производства АБСК, включающие материальные балансы реакторных и сопряженных процессов, а также технологические режимы в широком интервале изменения состава и расхода сырья.

Единой методологической основой проведения исследований явилась стратегия системного анализа и иерархическая структура описания химико-технологических систем, предложенная член.-корр. РАН М.Г. Слинько, которая включает последовательное изучение процессов на разных уровнях: микроуровень, уровень элементарного акта, уровень аппарата, уровень химико-технологической системы (ХТС) (взаимосвязи аппаратов), применяемая для оптимизации и прогнозирования процессов переработки многокомпонентных смесей при последовательном изучении термодинамических, кинетических, гидродинамических и макрокинетических закономерностей процесса с учетом сопряженности всех аппаратов ХТС.

Основной метод для проведения исследований – метод математического моделирования для разработки прогностических моделей процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ, а также численные методы и алгоритмы создания обобщающих теорий сложных взаимосвязанных процессов тепломассообмена, гидродинамики, химической термодинамики и кинетики. Для оценки адекватности разработанных математических моделей применялись методы математической статистики.

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

Приводится описание технологической схемы производства АБСК, включающей в себя ряд технологически связанных блоков (рис. 1):

- дегидрирования фракции C_9 - C_{14} с применением процессов дегидрирования – гидрирования, в результате чего получается смесь *n*-парафинов и *n*-олефинов – сырья для следующего блока - алкилирования;

- фтористоводородного алкилирования бензола моноолефинами с получением АБ;
- сульфирования полученных в процессе алкилирования АБ серным ангидридом (SO_3) с получением АБСК.

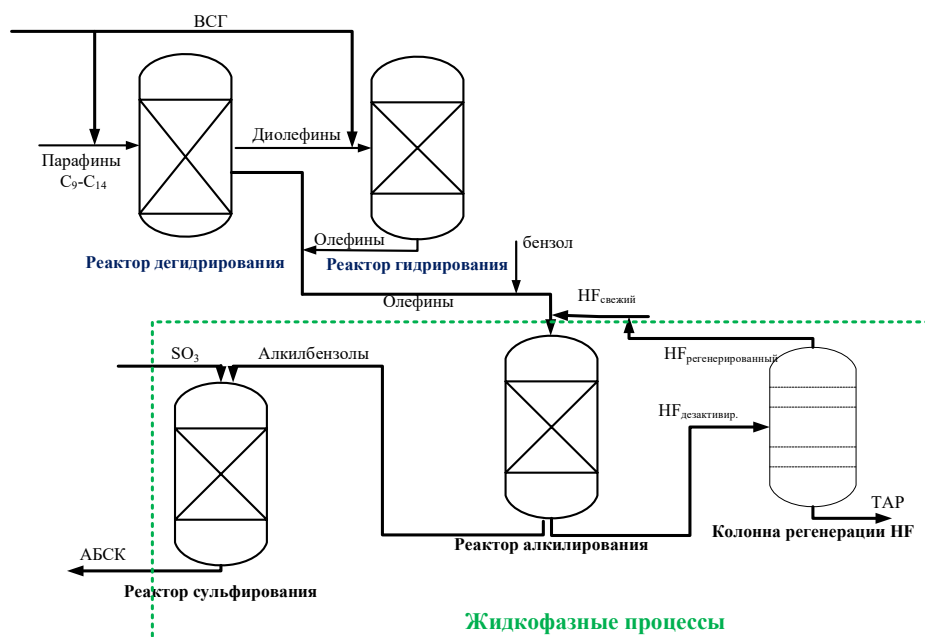


Рисунок 1 – Блок-схема комплекса производства АБСК по технологии UOP
 1а, 1б – реактор дегидрирования парафинов; 2 – газо-жидкостный сепаратор; 3 – реактор гидрирования диенов; 4 – стриппер; 5 – блок алкилирования бензола; 6 – реактор сульфирования АБСК;
 ВСТ – водородсодержащий газ; ТАР – тяжелые ароматические соединения

Представлены результаты анализов сырья и продуктов основных процессов технологии синтеза АБСК:

- Анализ образцов сырья процесса дегидрирования методом хромато-масс-спектрометрии показал, что в состав сырья наряду с углеводородами алканового ряда входят ароматические соединения (легкая ароматика, поступающая с десорбатом установки предфракционирования).
- В составе смеси сульфокислоты методом ИК-спектроскопии обнаружены углеводороды ароматической природы (ароматическое кольцо в целевых и побочных продуктах), целевые продукты ($((\text{C}_9\text{-C}_{14})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H})$), побочные продукты: пиросульфоновая кислота ($((\text{C}_9\text{-C}_{14})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-O-SO}_3\text{H})$) и сульфоны ($((\text{C}_9\text{-C}_{14})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(C}_9\text{-C}_{14}))$).
- 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 АБ) и спиртов (что подтверждает протекание реакций сульфирования в боковую цепь с дальнейшей гидратацией). Наличие метиленовых групп подтверждает присутствие в смеси алифатических структур. Валентные колебания С-С ароматического кольца: $1650\text{-}1400\text{ см}^{-1}$, подтверждают ароматичность остатка и наличие в нем непревращенных алкилароматических соединений.
- Исследования несulfированного остатка методом ГХ-МС показали, что он представляет собой преимущественно непревращенные АБ ($\text{PhC}_{12}\text{H}_{25}$ и $\text{PhC}_{13}\text{H}_{27}$).

Наличие сульфосоединений 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, т.к. сульфоны взаимодействуют со щелочами.

Исследован химизм жидкофазного процесса алкилирования бензола олефинами в присутствии HF -катализатора. На основании проведенных экспериментальных исследований и оценки термодинамической вероятности превращений углеводородов, составлен список реакций, протекающих в процессе HF -алкилирования бензола олефинами (таблица 1) и сульфирования АБ SO_3 в пленочном реакторе (таблица 2).

Таблица 1 – Результаты расчета термодинамических характеристик реакций, протекающих в процессе алкилирования (при $T = 328 \text{ K}$, $P = 0.5 \text{ МПа}$, для радикала C_{12})

№	Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
1	Образование 2-фенилалканов из бензола и α -олефинов	$-33,7 \pm 3,6$	$-94,4 \pm 9,4$
2	Образование 3..7-фенилалканов из бензола и β, γ, η -олефинов	$-26,8 \pm 3,1$	$-71,8 \pm 7,2$
3	Образование нелинейных алкилбензолов из бензола и разветвленных олефинов	$-10,1 \pm 1,1$	$-10,1 \pm 1,1$
4	Образование диалкилбензолов	$-10,5 \pm 1,1$	$-76,4 \pm 7,6$
5	Образование димеров из олефинов	$-13,25 \pm 1,3$	$-66,6 \pm 6,7$
6	Образование ТАР-1 из АБ диолефинов	$-52,1 \pm 2,1$	$-85,0 \pm 1,8$
7	Образование ТАР-2 из непредельных АБ диолефинов	$-47,8 \pm 1,5$	$-82,6 \pm 2,5$

Здесь ТАР – тяжелые ароматические соединения с непредельной боковой цепью.

Таблица 2 – Термодинамические характеристики реакций процесса сульфирования АБ (при $T = 308 \text{ K}$, $P = 0,04 \text{ МПа}$, для радикала C_{12})

№	Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
1	$\text{АБ} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{АБСК}$	$-236 \pm 5,7$	$-212,5 \pm 4,1$
2	$\text{АБСК} + \text{АБ} \leftrightarrow \text{сульфон} + \text{H}_2\text{O}$	$-1,2 \pm 0,1$	$-230,2 \pm 2,6$
3	$\text{ПСК} + \text{АБСК} \rightarrow \text{ангидрид АБСК} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$-48,1 \pm 1,2$	$-164,1 \pm 1,2$
4	$\text{АБ} + 2\text{SO}_3 \rightarrow \text{ПСК}$	$-93,6 \pm 2,0$	$-184,2 \pm 3,0$
5	$\text{ПСК} + \text{АБ} \rightarrow 2 \text{АБСК}$	$-37,1 \pm 2,0$	$-143,2 \pm 2,5$
6	$\text{ангидрид АБСК} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{АБСК}$	$-189,6 \pm 2,1$	$-155,7 \pm 2,5$
7	$\text{АБ} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{эфир} + \text{H}_2\text{O}$	$-34,1 \pm 1,3$	$-163,1 \pm 1,3$
8	$\text{эфир} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{спирт}$	$-93,4 \pm 2,2$	$-190,0 \pm 3,5$
9	$\text{АБнепр} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{СК}$	$-216 \pm 4,6$	$-199,1 \pm 1,3$
10	$\text{АБнепр} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{сультон}$	$-262,1 \pm 9,05$	$-170,0 \pm 1,1$
11	$\text{АБ} \rightarrow \text{бензол} + \text{олефин} (\text{C}_{12})$	$-10,8 \pm 0,4$	$-84,6 \pm 1,3$
12	$\text{Ar} \rightarrow \text{толуол} + \text{олефин} \text{ C}_4$	$-58,7 \pm 1,3$	$-66,1 \pm 2,1$
13	4 олефин $\rightarrow$ гомологи тетралина	<i>Для брутто-реакции</i>	

Кроме того, показано, что в кубе колонны регенерации HF -катализатора алкилирования протекают реакции гидрофторирования ТАР по непредельному углеводородному радикалу (таблица 3).

Таблица 3 – Значения термодинамических характеристик реакции гидрофторирования ТАР различного строения (при $T = 453 \text{ K}$, $P = 0,35 \text{ МПа}$)

ТАР-1			ТАР-2		
Углеводородный радикал	ΔG , кДж/моль	Константа равновесия	Углеводородный радикал	ΔG , кДж/моль	Константа равновесия
C_{10}	-22,1	1,006	C_{10}	-28,6	1,007
C_{11}	-22,6	1,006	C_{11}	-28,9	1,008
C_{12}	-23,1	1,006	C_{12}	-29,5	1,008
C_{13}	-24,3	1,006	C_{13}	-30,2	1,008

дегидрирования. Как на стадии алкилирования, так и на стадии сульфирования эти соединения расщепляются с образованием легких непредельных углеводородов и алкилароматических соединений с одним метильным радикалом (реакции 14, 15 в таблице 2).

В результате указанных реакций образуются побочные продукты (короткоцепочечные олефины) и ароматические соединения, которые:

- 1) на стадии алкилирования образуют тяжелые продукты алкилирования (гомологи тетралина, индана, полиалкилароматику и др.);
- 2) на стадии сульфирования легкая ароматика менее интенсивно вступает в реакции сульфирования, чем АБ с боковой цепью C_{10+} , но более подвержена деалкилированию с образованием короткоцепочечных олефинов, способных к дальнейшей полимеризации.

С учетом превращений, которые претерпевают углеводороды, схему их прохождения через аппараты установки производства АБСК можно представить следующим образом (рис. 2).

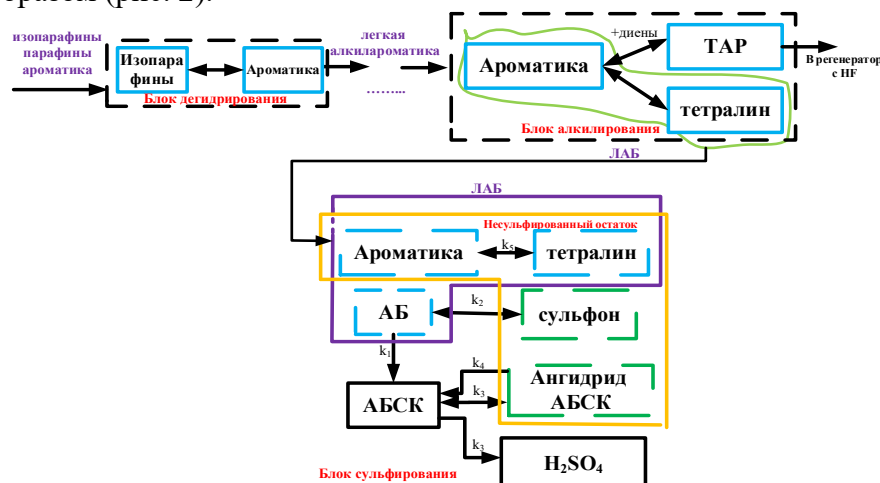


Рисунок 2 – Схема превращения углеводородов в технологии производства АБСК

Таким образом, дезактивирующие компоненты на стадии алкилирования представлены ТАР, а на стадии сульфирования высоковязкими компонентами (ВВК) – тетралинами и сульфонами.

В соответствии с химизмом процессов на всех стадиях производства АБСК и результатами анализов состава сырья и продуктов этих стадий, определено происхождение дезактивирующих компонентов на стадиях алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ.

Алкилароматические углеводороды, поступают с сырьем (входят в состав десорбата и остаются на стадии предфракционирования во фракциях $C_{10}-C_{12}$ и C_{13}) процесса

В третьей главе описываются методологические основы построения нестационарных математических моделей основных стадий производства АБСК.

Приводится методика учета факторов нестационарности промышленных процессов, вовлеченных в производство АБСК. Если механизм дезактивации достоверно не известен, дезактивация катализатора или реакционной среды описывается как функция концентрации дезактивирующих компонентов:

$$a = a_0 \cdot e^{-\alpha C_{\text{д.к.}}} \quad (1)$$

где a и a_0 – текущее и начальное значения активности; α – фактор дезактивации; $C_{\text{д.к.}}$ – концентрация дезактивирующих компонентов, моль/м³.

Для описания реактора алкилирования бензола олефинами была выбрана модель идеального вытеснения. Данная модель была модифицирована с учетом изменения активности HF-катализатора и в стационарном виде имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^N W_{ij} \\ \rho^{\text{см}} C_p^{\text{см}} \frac{dT}{d\tau} = \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j \end{cases} \quad (2)$$

Н.у.: при $t=t_0$ $C=C_0$; $T=T_0$.

где C_i – концентрация i -го компонента, моль/м³; W_{ij} – скорость изменения концентрации i -го компонента в j -й реакции, моль/(м³·с); τ – время контакта, с; $C_p^{\text{см}}$ – массовая теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг·К); $\rho^{\text{см}}$ – плотность реакционной смеси, кг/м³; T – температура, К; $(-\Delta H_j)$ – теплота j -ой химической реакции, Дж/моль; W_j – скорость j -ой химической реакции, м³/(моль·с); W_{ij} – скорость изменения концентрации i -го компонента в j -ой химической реакции, м³/(моль·с); N – количество реакций, протекающих в химическом реакторе.

Введено понятие активности HF-катализатора, определяющейся как отношение текущего свободного количества кислоты, не дезактивированной ТАР, к изначальному ее количеству, при котором ТАР не присутствовал в системе.

При этом

$$a = a_0 e^{-\alpha C_{\text{ТАР}}} \quad (3)$$

где a и a_0 – текущее и начальное значения активности HF, отн. ед.; α – фактор дезактивации; $C_{\text{ТАР}}$ – мольная доля ТАР в реакторе, дол. ед.).

При $C_{\text{ТАР}}=0$ $\alpha=1$; при $C_{\text{ТАР}}=1$ $\alpha=0$.

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

$$W_j = W'_j \cdot a, \quad (4)$$

где W'_j – скорость химической реакции без учета дезактивации

Растворимость ТАР в HF ограничена и обусловлена образованием комплексного соединения следующей структуры: $[\text{ТАР-H}]^+([\text{F-H-F}]^-)_n$. Один моль ТАР способен связывать два моля кислоты, выводя их из процесса катализа³. Таким образом, активность катализатора снижается.

С учетом зависимости температуры в кубе колонны от скорости испарения HF, и, следовательно, толщины слоя ТАР-F, математическая модель куба колонны записана следующим образом:

³ Berenblyum A.S. et al. Acid soluble oil, by-product formed in isobutane alkylation with alkene in the presence of trifluoro methane sulfonic acid: Part I Acid soluble oil composition and its poisoning effect // Appl. Catal. A Gen. 2002. Vol. 232, № 1–2. P. 51–58.

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{dt} = \frac{C_i^0 - C_i}{\tau} + \sum W_j \\ \rho C_p \frac{dT}{dt} = \rho C_p \frac{T_0 - T}{\tau} + \frac{M_{\text{масла}}(T_1 C_{p1} - T_2 C_{p2}) - w_{\text{исп}}^0 \cdot e^{-\beta \cdot M_{\text{ТАР-Ф}}} \cdot r_{\text{исп}}}{V_{\text{куба}}} + \sum_{j=1}^n W_j Q_j^{\text{х.р.}} \end{cases} \quad (5)$$

Н.у.: при $t=t_0$ $C=C_0$; $T=T_0$; при $M_{\text{ТАР-Ф}}=0$ кг $T=180$ °С.

t – астрономическое время, сек; τ – время пребывания реагентов в реакционной зоне, сек.; C_i и C_i^0 – текущие и начальные концентрации компонентов, соответственно, моль/м³; W_j – скорость химической реакции, моль/(м³·с); T – температура в кубе, К; T_0 – начальная температура в кубе, К; $Q_j^{\text{х.р.}}$ – тепловой эффект химической реакции, Дж/моль; $V_{\text{куба}}$ – объем вещества в кубе колонны, м³; C_p – теплоемкость жидкости в кубе, Дж/(кг·К); ρ – плотность вещества в кубе колонны, кг/м³; $M_{\text{масла}}$ – количество теплоносителя (масла), проходящего через ребойлер в единицу времени, кг/с; T_1 и T_2 – начальная и конечная температура масла, К; C_{p1} и C_{p2} – теплоемкость масла при T_1 и T_2 , Дж/(кг·К); $w_{\text{исп}}^0$ – скорость испарения HF при отсутствии ТАР-Ф, кг/сек; $M_{\text{ТАР-Ф}}$ – содержание ТАР-Ф в кубе колонны, кг; β – коэффициент, характеризующий зависимость скорости испарения HF от количества накопленного ТАР-Ф, кг⁻¹, $r_{\text{исп}}$ – теплота испарения HF, Дж/кг.

Математическая модель процесса сульфирования АБ в стационарном виде примет следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_i^{\text{ж}}}{\partial \tau} = -\frac{\beta F \Delta C_i}{V_{\text{ж}}} + \sum_{j=1}^N W_{ij} \\ \frac{\partial C_{\text{SO}_3}^{\text{г}}}{\partial \tau} = -\frac{\beta F \Delta C_{\text{SO}_3}}{V_{\text{г}}} \\ \rho^{\text{см}} C_p^{\text{см}} \frac{\partial T}{\partial \tau} = -\frac{K_T F_T \Delta T}{V_{\text{ж}}} + \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j \end{cases}, \quad (6)$$

Гр. у.: при $\tau=0$ $C_i^{\text{ж}}=C_{i0}^{\text{ж}}$; $C_{\text{SO}_3}^{\text{г}}=C_{\text{SO}_3(0)}^{\text{г}}$; $T=T_0$

где $C_i^{\text{ж}}$ – концентрация i -го компонента в жидкой фазе, моль/м³; $C_{\text{SO}_3}^{\text{г}}$ – концентрация SO₃ в газовой фазе, моль/м³; ΔC_i – разность концентраций компонентов, моль/м³; β – коэффициент массоотдачи, м/с; W_{ij} – скорость изменения концентрации i -го компонента в j -й реакции, моль/(м³·с); τ – время контакта, с; $C_p^{\text{см}}$ – массовая теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг·К); $\rho^{\text{см}}$ – плотность реакционной смеси, кг/м³; T – температура, К; $(-\Delta H_j)$ – теплота j -ой химической реакции, Дж/моль; W_j – скорость j -ой химической реакции, м³/(моль·с); F – поверхность раздела фаз, м²; F_T – поверхность теплообмена, м²; K_T – коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·К); ΔT – средняя разность температур между теплоносителями (реакционной смесью и охлаждающей водой), К; $V_{\text{г}}$ и $V_{\text{ж}}$ – объемы газовой и жидкой фазы в реакционном пространстве, м³.

Разработанные математические модели процессов алкилирования и сульфирования проверены на адекватность путем сравнения экспериментальных и рассчитанных значений основных показателей работы реакторов.

В четвертой главе представлены результаты повышения эффективности работы блока алкилирования бензола олефинами с использованием компьютерной моделирующей системы.

Рассмотрены закономерности функционирования блока алкилирования бензола олефинами. Описана зависимость показателей процесса алкилирования от основных режимных параметров – температуры процесса, мольного соотношения бензол/олефины, расхода катализатора в реактор, содержания диолефинов в сырье.

Разработана методика расчета оптимального расхода HF в регенератор (рис. 3).

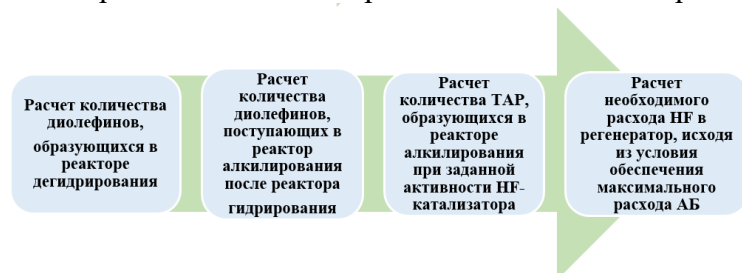


Рисунок 3 – Блок-схема определения оптимального расхода фтористоводородной кислоты в регенератор

Показано, что для обеспечения максимальной выработки ЛАБ при переработке легкого сырья требуется поддержание более высокой активности HF и, следовательно, большего расхода

кислоты в колонну-регенератор (рис. 3). Количество дезактивированной фтористоводородной кислоты, которое необходимо отправлять на регенерацию, можно определить по следующей формуле:

$$V_{HF_{рег.}} = \frac{G_{ТАР_{реактор}}}{0,0058 \cdot \rho_{HF}} \quad (7)$$

где $V_{HF_{рег.}}$ – дезактивированной фтористоводородной кислоты, которое необходимо отправлять на регенерацию, м³/час; $G_{ТАР_{реактор}}$ – расход ТАР, которые образуются в реакторе алкилирования бензола олефинами, кг/час; ρ_{HF} – плотность плавиковой кислоты, кг/м³.

Исследована зависимость значения оптимальной активности HF от состава парафинов на входе в реактор дегидрирования, от соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования, от типа катализатора дегидрирования и время его работы, выраженное через степень закоксованности.

Зависимость значения оптимального расхода HF в регенератор от количества ТАР в реакторе алкилирования можно описать регрессионным уравнением с величиной аппроксимации 0,9838:

$$y = -0,0093x^2 + 0,5955x - 4,6542, \quad (8)$$

где y – расход HF в регенератор, м³/час; x – количество ТАР в реакторе алкилирования, кг.

Как показано в таблице, различному составу сырья процесса алкилирования соответствует различное количество накопленного в реакторе ТАР. Это обуславливает различие в значениях оптимальной активности HF, при которых обеспечивается равновесие реакций образования ТАР из АБ, за счет чего достигается максимальная выработка целевого продукта.

При увеличении расхода легких ароматических соединений в реактор алкилирования увеличивается количество образующихся тетралинов и фторидов ТАР в

колонне регенерации. Профилактическое дренирование колонны исключило возникновение нештатных ситуаций, однако, при его отсутствии время стабильной работы колонны сокращается, так как критическая концентрация ТАР-Ф накапливается раньше.

Зависимость времени накопления критической концентрации ТАР-Ф в кубе колонны-регенератора от количества легких ароматических соединений в сырье алкилирования можно описать регрессионным уравнением с величиной достоверности 0,9913:

$$y = 59,149e^{-0,001x}, \quad (9)$$

где y – время накопления критической концентрации ТАР-Ф в кубе колонны-регенератора, сут.; x – расход легких ароматических соединений в реактор алкилирования, кг/час.

С увеличением расхода легких ароматических соединений в потоке сырья в реактор алкилирования наблюдается закономерное снижение длительности бесперебойной работы системы «реактор-регенератор». Повлиять на стабильность и длительность работы системы «реактор-регенератор» можно путем обеспечения оптимального расхода HF в регенератор и оптимальной активности HF-катализатора алкилирования с использованием компьютерной моделирующей системы. В таблице 6 приведено сравнение расхода AB при текущем и оптимальном расходе HF в регенератор в одном из циклов работы катализатора дегидрирования.

Сравнение выработки AB при фактическом и оптимальном расходе HF в регенератор показало, что средняя выработка AB при фактическом и оптимальном расходе HF в регенератор составляет 6506,6 и 6534,5 кг/час соответственно. Результатом поддержания оптимального расхода HF в регенератор является увеличение расхода AB на 2 т/сут. на конец межпромывочного цикла.

Увеличение выработки AB при оптимальном режиме незначительно, но оно будет возрастать к концу цикла работы катализатора дегидрирования до 2 т/сут. Дополнительный эффект достигается путем снижения нагрузки на теплообменник перед колонной регенерации HF и, следовательно, скорости снижения коррозии, что объясняется снижением расхода HF на регенерацию.

Показан эффект от поддержания оптимальной активности катализатора с точки зрения увеличения срока стабильной работы системы (рис. 4).

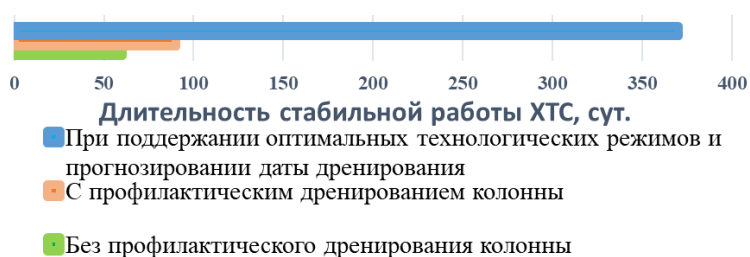


Рисунок 4 – Продолжительность стабильной работы установки производства AB

Установлено, что при работе установки алкилирования без профилактического дренирования колонны и без использования рекомендаций по оптимальным режимам работы системы «реактор-регенератор» нарушение режима работы колонны наступает на месяц раньше,

чем при проведении профилактического дренирования и на десять месяцев раньше, чем при соблюдении рекомендаций по поддержанию оптимальной активности и расхода HF в регенератор. Из представленных результатов следует, что в последнем цикле работы катализатора дегидрирования нарушений в режиме работы колонны не наблюдалось. По полученным результатам получен акт о внедрении компьютерной моделирующей

системы производства СМС, включающей стадии дегидрирования, гидрирования и алкилирования на ООО «Киришинефтеоргсинтез», 2010 г.

В пятой главе представлены результаты повышения эффективности работы блока сульфирования с использованием компьютерной моделирующей системы.

Исследована зависимость показателей эффективности процесса сульфирования АБ от состава перерабатываемого сырья и концентрации серного ангидрида, содержания воды в реакционной смеси, мольного соотношения водород/сырье в реакторе дегидрирования. На рис. 5 представлена зависимость вязкости АБСК от количества легких ароматических соединений, прошедшей через реактор сульфирования за межпромывочной период.

Резкое возрастание вязкости в конце межпромывочного периода говорит о накоплении ВВК. На начальном этапе диффузия SO_3 к реагентам не затруднена, поэтому вязкость изменяется незначительно. При увеличении концентрации ВВК в системе диффузия затрудняется, увеличивается скорость взаимодействия между реагентами в самой углеводородной фазе. По такой реакции (взаимодействие АБ и АБСК) образуются сульфоны, которые относятся к высоковязким компонентам. Это объясняет резкое увеличение вязкости реакционной смеси в конце межпромывочного цикла.

Накопление высоковязкого компонента в реакторе сульфирования отражает дезактивацию реакционной среды. Это дополнительно подтверждено тенденциями изменения расчетных параметров процесса сульфирования по ходу межпромывочного цикла (рис. 6).



Рисунок 5 – Зависимость вязкости АБСК от количества легких ароматических соединений, прошедших через реактор сульфирования за межпромывочной период (расчет по модели)

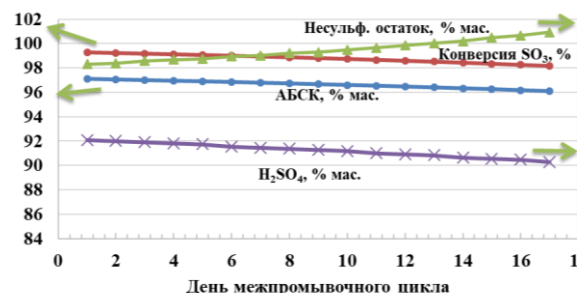


Рисунок 6 – Тенденции изменения расчетных параметров процесса сульфирования по ходу межпромывочного цикла (расчет по модели)

Снижение доли АБСК и H_2SO_4 связано со снижением скорости реакций (за счет дезактивации реакционной смеси при накоплении ВВК). Следовательно, реакция протекает не до конца, и непрореагировавшие АБ переходят в несulfированный остаток. Конверсия SO_3 снижается за счет уменьшения количества SO_3 , участвующего в целевой реакции.

Представленные зависимости в полной мере соотносятся с экспериментальными данными (рис. 7).

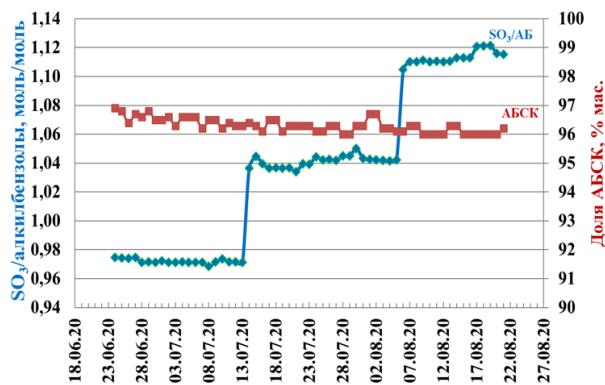


Рисунок 7 – Характер изменения расчетных и экспериментальных параметров и показателей процесса сульфирования по ходу межпромывочного цикла (расчет по модели)

соединений, прошедших через реактор сульфирования в составе перерабатываемого сырья.

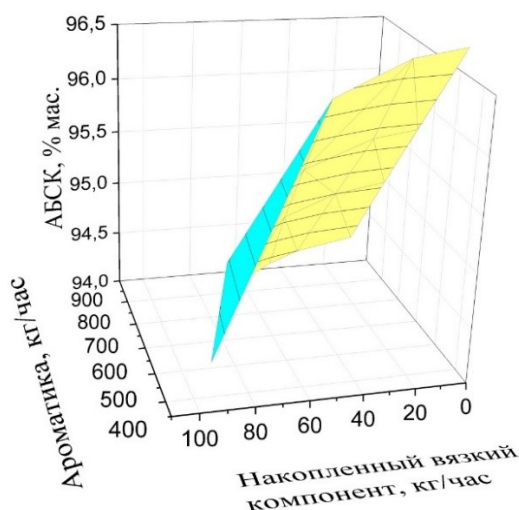


Рисунок 8 – Зависимость доли АБСК от количества легких ароматических соединений и количества накопленного ВВК (расчет по модели)

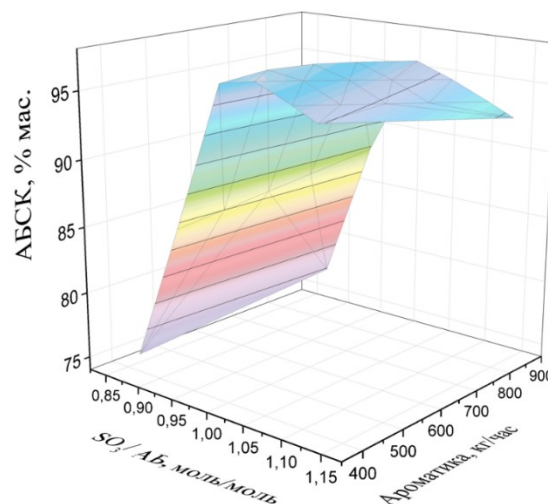


Рисунок 9 – Зависимость доли АБСК от содержания легких ароматических соединений в сырье реактора сульфирования (расчет по модели)

Накопление высоковязкого компонента в реакторе сульфирования снижает долю АБСК. Максимальная доля АБСК наблюдается при минимальном расходе ароматики и отсутствии вязкого компонента в реакторе сульфирования (на начало межпромывочного цикла). При большом количестве накопленного высоковязкого компонента (на конец межпромывочного цикла) даже при низком содержании легких ароматических соединений в сырье реактора сульфирования наблюдается снижение доли АБСК в продуктивном потоке.

На рис. 10 представлена зависимость длительности межпромывочного цикла и концентрации высоковязкого компонента в реактор сульфирования от мольного соотношения водород/сырье.

Научный интерес представляет зависимость доли АБСК в зависимости от количества легких ароматических соединений, проходящих через реактор сульфирования в составе перерабатываемого сырья, а также от накопленного в реакторе ВВК (рис. 8).

На рис. 9 показана зависимость расчетной доли АБСК от мольного соотношения $\text{SO}_3/\text{АБ}$ при различном количестве легких ароматических

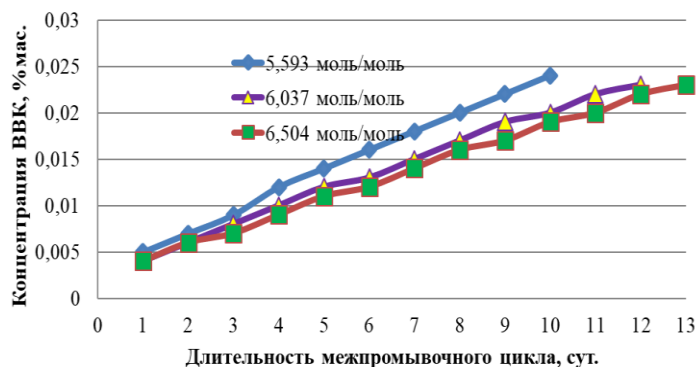


Рисунок 10 – Зависимость длительности межпромывочного цикла от молярного соотношения водород/сырье на стадии дегидрирования (расчет по модели)

меньше ароматики, которая на стадии сульфирования приводит к формированию высоковязкого компонента.

Рассмотрена зависимости изменения показателей процесса сульфирования АБ от содержания воды в реакционной среде. На рис. 11 представлены результаты, полученные для однострунного пленочного реактора.

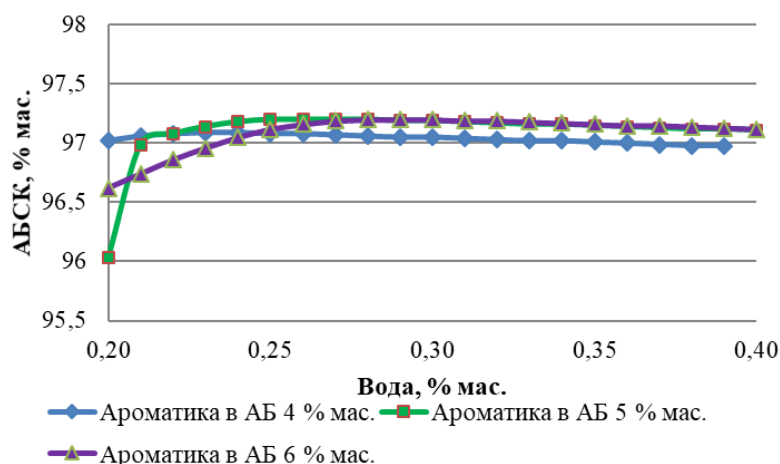


Рисунок 11 – Оптимальная влажность сырья при различном содержании в нем легких ароматических соединений (однострунный реактор) (расчет по модели)

соединений – 0,27 % мас.

Наличие оптимальной концентрации воды обусловлено тем, что в условиях недостаточной влажности увеличение содержания воды в реакционной среде интенсифицирует гидратацию ангидрида АБСК и подавляет реакцию образования высоковязких сульфонов. При дальнейшем увеличении концентрации воды происходит ускорение образования серной кислоты, которая имеет значения вязкости выше, чем у АБ и АБСК, что приводит к снижению концентрации целевого продукта.

Разработанная математическая модель процесса сульфирования, учитывающая динамику накопления высоковязкого компонента в системе способна прогнозировать

Критерием окончания межпромывочного цикла является достижение концентрации ВВК значения 0,024 % мас., т.к. при этом значении достигается значение вязкости АБСК 175 сСт.

При более высоком молярном соотношении водород/сырье на стадии дегидрирования происходит более полное гидрирование побочных продуктов-диолефинов, соответственно, образуется

приводит к формированию

Оптимальное содержание воды в реакционной смеси зависит от состава сырья. Так, при содержании в нем 4 % мас. легких ароматических соединений оптимальная концентрация воды – 0,23 % мас, при 5 % мас. легких ароматических соединений – 0,25 % мас., при 6 % мас. легких ароматических

изменение основных показателей качества продукта в течение межпромывочного цикла, его длительность. Она также позволяет выдавать рекомендации по увеличению длительности межпромывочного цикла при поддержании требуемого качества продукта, а также рекомендации по оптимальному соотношению SO_3 /алкилбензолы в реакторе сульфирования в зависимости от количества текущей концентрации высоковязкого компонента.

Прогнозный оптимизационный расчет был проведен для сырья с различным содержанием легких ароматических соединений (рис.12).

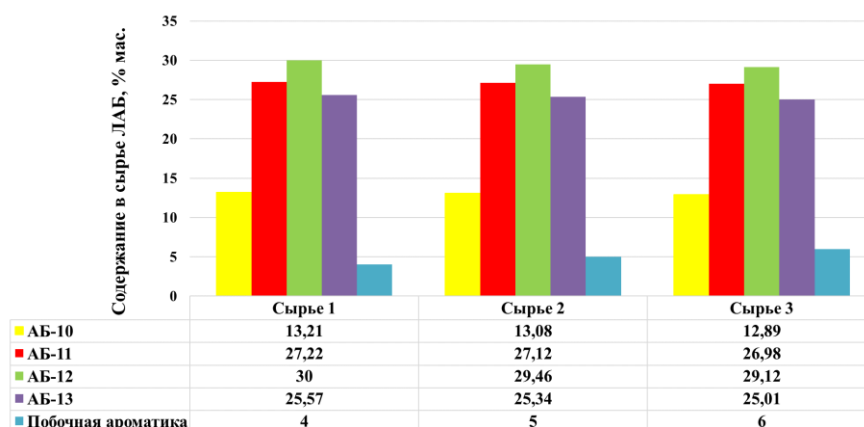


Рисунок 12 – Составы сырья для проведения прогнозного расчета с оптимизацией (экспериментальные данные)

Целью оптимизационного прогноза являлось определение оптимального мольного соотношения SO_3 /АБ для поддержания постоянного значения доли АБСК в продуктовом потоке (для сырья с различным содержанием ароматики).

Результаты представлены на рис. 13 и в таблице 4.

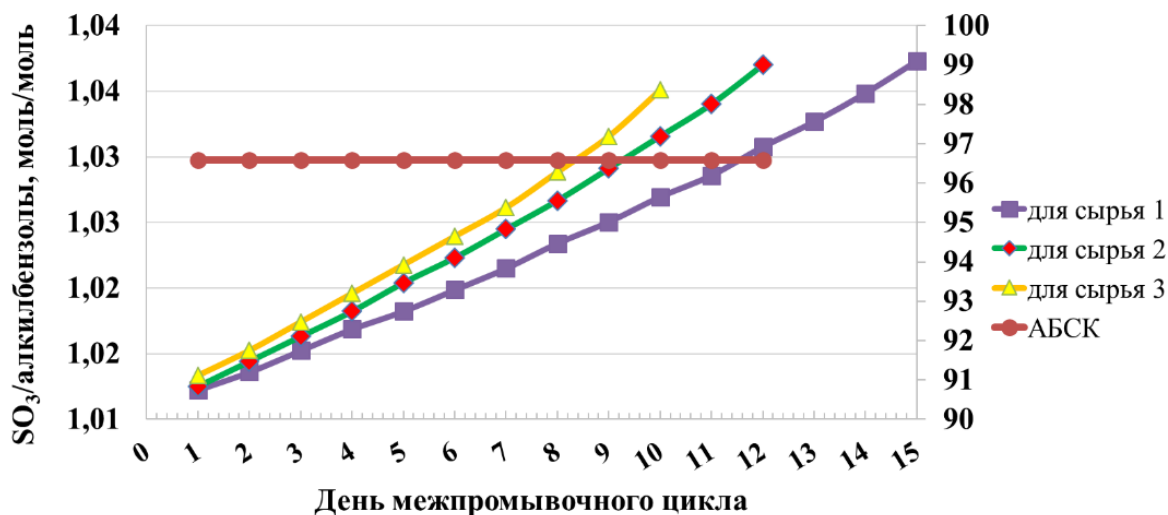


Рисунок 13 – Результаты прогнозного оптимизационного расчета для различных составов сырья реактора сульфирования (расчет по модели)

Таблица 4 – Результаты прогнозного оптимизационного расчета для различных составов сырья реактора сульфирования (расчет по модели)

День межпромывочного цикла	Вязкий компонент в реакторе сульфирования, % мас.			Оптимальное соотношение SO_3 /алкилбензолы, моль/моль		
	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
1	0,003	0,004	0,005	1,012	1,013	1,013
2	0,005	0,006	0,007	1,014	1,014	1,015
3	0,007	0,008	0,01	1,015	1,016	1,017
4	0,008	0,01	0,012	1,017	1,018	1,020
5	0,010	0,012	0,014	1,018	1,020	1,022
6	0,011	0,014	0,016	1,020	1,022	1,024
7	0,013	0,015	0,018	1,022	1,024	1,026
8	0,014	0,017	0,02	1,023	1,027	1,029
9	0,016	0,019	0,021	1,025	1,029	1,032
10	0,017	0,021	0,023	1,027	1,032	1,035
11	0,018	0,022		1,029	1,034	
12	0,020	0,024		1,031	1,037	
13	0,021			1,033		
14	0,022			1,035		
15	0,024			1,037		

При этом оптимальное молярное соотношение SO_3 /алкилбензолы для поддержания доли АБСК на постоянном уровне 96,6 % мас. ежедневно увеличивается, для сырья 1 с 1,012 до 1,037 моль/моль, для сырья 2 – с 1,013 до 1,037 моль/моль, для сырья 3 – с 1,013 до 1,035 моль/моль. Экономический эффект от оптимизации соотношения SO_3 /АБ в зависимости от содержания легких ароматических соединений в сырье заключается в предотвращении потерь в выработке АБСК за счет снижения конверсии SO_3 (рис. 14).

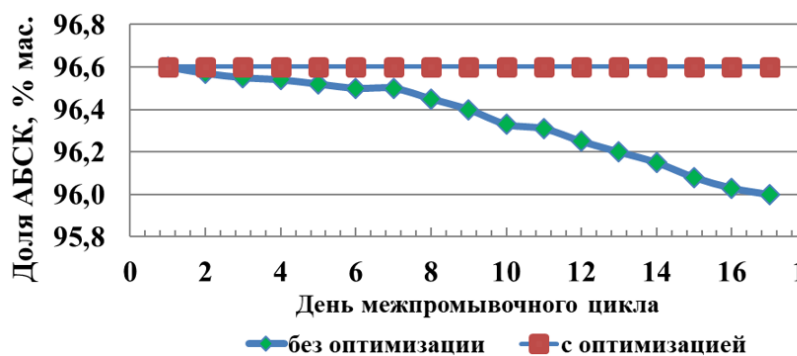
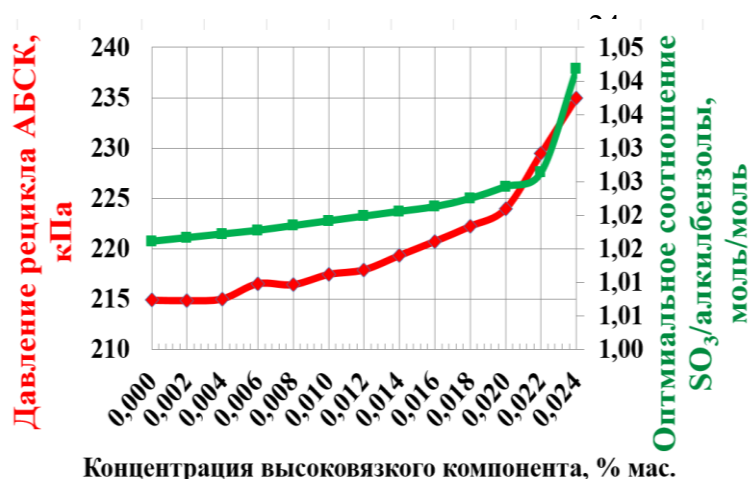


Рисунок 14 – Эффект от оптимизации молярного соотношения SO_3 /АБ

В пересчете на выработку АБСК, экономический эффект составил 2,9 т. на конец межпромывочного цикла).

В связи с накоплением высоковязкого компонента в системе в течение межпромывочного цикла реактора сульфирования, встает вопрос о разработке графика оптимального

соотношения SO_3 /АБ при различном содержании ароматики в АБ и различных показаниях датчика по давлению рецикла АБСК. После обработки экспериментальных данных получены следующие результаты, действительные для среднего расхода АБ в реактор, равного 2800 кг/час (рис. 15).



В таблице 5 показан эффект от поддержания оптимального соотношения SO_3/AB при различном содержании легких ароматических соединений в сырье дегидрирования.

Рисунок 15 – Соответствие между давлением рецикла АБСК и оптимальным молярным соотношением SO_3/AB в ходе межпромывочного цикла (расчет по модели)

Таблица 5 – Эффект от поддержания оптимального соотношения SO_3/AB (расчет по модели)

Доля легкой ароматики в сырье реактора дегидрирования, % мас.	Фактические параметры		Оптимальные параметры		Дополнительная выработка АБСК, т/сут
	Соотношение SO_3/AB , моль/моль	Доля АБСК, % мас.	Соотношение SO_3/AB , моль/моль	Доля АБСК, % мас.	
0,45	1,018	97,7	0,998	98,2	0,42
0,57	1,035	96,9	1,017	97,4	0,44
0,84	1,012	96,0	1,023	97,2	0,95

Регулирование соотношения SO_3/AB в зависимости от содержания легких ароматических соединений в сырье дегидрирования позволяет оптимизировать концентрацию АБСК, добиваясь ее максимально возможного значения. Так, при концентрации ароматики в сырье реактора дегидрирования 0,45 % мас. необходимо обеспечить соотношение SO_3/AB , равное 0,998 вместо 1,018 для увеличения концентрации АБСК с 97,7 до 98,2 %. При увеличении концентрации легких ароматических соединений в сырье до 0,87 % мас. требуется увеличить соотношение SO_3/AB до 1,023 вместо 1,012 для достижения концентрации АБСК 97,17 вместо 95,99 %.

Проведены расчеты по оптимизации расхода АБ в реактор сульфирования с использованием математической модели. Для обеспечения равномерной степени сульфирования АБ следует поддерживать оптимальную толщину пленки органической жидкости. Оптимальной является толщина пленки, равная диффузионной зоне, при этом не образуются участки с недостаточной и избыточной степенью сульфирования АБ.

Предлагается расчет оптимального расхода АБ в реактор сульфирования с учетом текущей вязкости реакционной среды, рассчитываемой с помощью математической модели. Определение оптимальной толщины пленки АБ осуществляется по формуле:

$$\delta = \left(D \frac{3Lv_{cm}}{g} \right)^{1/4}, \quad (10)$$

где: D – коэффициент диффузии газа в жидкости $D \sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$; L – длина трубок (6 м); g – ускорение свободного падения ($\text{м}/\text{с}^2$).

С другой стороны, толщину пленки можно определить по выражению

$$\delta = \left(\frac{2.4v_{cm}\Gamma}{g\rho} \right)^{1/3}, \quad (11)$$

где Γ – плотность орошения, $\text{кг}/(\text{с} \cdot \text{м})$.

Подставляя значение оптимальной толщины пленки δ , рассчитанное по уравнению (10), в уравнение (11), выражаем оптимальную плотность орошения Γ , которая соответствует текущей вязкости реакционной смеси:

$$\Gamma = \frac{h^3 g \rho}{2.4 v_{cm}}, \quad (12)$$

Оптимальный расход АБ в реактор сульфирования определяется по уравнению:

$$q = \Gamma \cdot \Pi \cdot n, \quad (13)$$

где Π – периметр реакционной трубки, м.; n – число трубок в реакторе сульфирования.

Ниже приведены расчеты оптимального расхода АБ в течение межпромывочного цикла для сырья, содержащего 4 % мас. легких ароматических соединений (таблица 6).

Таблица 6 – Оптимальный расход АБ в реактор сульфирования для сырья с концентрацией легких ароматических соединений 4 %мас. (расчет по модели)

День межпромывочного цикла	Исходный режим		Оптимальный режим	
	Вязкость смеси, сСт	Оптимальный расход АБ в реактор сульфирования, кг/час	Вязкость смеси, сСт	Оптимальный расход АБ в реактор сульфирования, кг/час
1	160,5	3500	160,5	3348
2	161,8		161,5	3343
3	162,8		162,5	3338
4	164,1		163,7	3332
5	165,0		164,7	3327
6	166,3		165,7	3322
7	167,3		166,6	3317
8	168,6		167,6	3312
9	169,5		168,9	3307
10	170,8		169,8	3302
11	171,8		170,8	3297
12	173,1		171,8	3292
13	175,0		172,7	3287
14			174,0	3282
15			175,0	3277

При содержании в сырье 4 % мас. легких ароматических соединений на 1-й день межпромывочного цикла вязкость реакционной смеси составила 160,5 сСт, оптимальный расход АБ в реактор сульфирования – 3348,3 кг/час. В данном случае вязкость реакционной смеси, равная 175 сСт, была достигнута на 15 день межпромывочного цикла, оптимальный расход линейных алкилбензолов при этом составил 3277,2 кг/час. По сравнению с первоначальным расходом АБ в реактор,

равном 3500 кг/час, при котором вязкость смеси, равная 175 сСт была достигнута на 13 день, увеличение длительности межпромывочного цикла работы реактора сульфирования составило 2 суток.

При повышении вязкости реакционной среды наблюдается снижение оптимального расхода сырья в реактор, что объясняется необходимостью увеличения времени контакта при дезактивации реакционной среды. По полученным результатам выдан патент на изобретение (Долганова И.О., Долганов И.М., Ивашкина Е.Н., Зыкова А.А. Способ сульфирования линейных алкилбензолов // Патент на изобретение RU 2799198 С1, 04.07.2023).

Исследована возможность повышения эффективности процесса сульфирования АБ SO_3 путем изменения конструкции многотрубного пленочного реактора. Установлено, что уменьшение количества трубок в реакторе со 120 до 40 и увеличении их диаметра с 25 до 43 мм. с сохранением объема реакционного пространства приводит к снижению концентрации ВВК в реакторе и увеличению продолжительности межпромывочного цикла без потери качества получаемых АБСК (таблица 7). При дальнейшем уменьшении количества трубок происходит снижение концентрации АБСК в выходном потоке в пользу образования несulfированного остатка.

Таблица 7 – Влияние конструкционных характеристик реактора сульфирования на выход АБСК и побочных продуктов (расчет на модели)

Вариант конструкции реактора сульфирования	Доля АБСК, % мас.	Доля несulfированного остатка, % мас.	Доля H_2SO_4 , % мас.
d=25 мм, n=120	97,40	1,82	0,70
d=27 мм, n=100	97,49	1,84	0,67
d=31 мм, n= 80	97,51	1,81	0,68
d=35 мм, n=60	97,70	1,75	0,55
d=43 мм, n=40	98,30	1,20	0,50
d=61 мм, n=20	98,10	1,38	0,52

В таблице 8 приведен анализ эффективности реконструкции реактора сульфирования с точки зрения увеличения длительности межпромывочного цикла работы реактора сульфирования.

Таблица 8 – Продолжительность межпромывочного цикла при оптимизации конструкции реактора сульфирования АБ

№	Продолжительность межпромывочного цикла работы реактора сульфирования, сут.		Увеличение длительности межпромывочного цикла работы реактора сульфирования при оптимизации конструкции реактора, %	Увеличение выработки АБСК за межпромывочный цикл при оптимизации конструкции реактора, тонн
	без оптимизации	с оптимизацией по конструкции		
1	16	23	43,7	554,4
2	18	25	38,9	598,2
3	22	32	45,5	792,0

Оптимизация технологии по конструкции позволяет увеличить продолжительность непрерывной работы реактора сульфирования до 50%, а также сократить число необходимых остановок производства, связанных с промывками трубок реактора. В свою очередь эти изменения ведут к получению большего количества АБСК. Так за цикл работы с оптимизированной конструкцией реактора сульфирования, длительность межпромывочного цикла может увеличиться до 45,5 %.

В заключении подведены основные итоги выполненных исследований и обобщены теоретические следствия.

В результате выполнения диссертационного исследования разработана научная концепция совершенствования жидкофазных процессов получения алкилбензосульфокислот в промышленных реакторах в условиях дезактивации реакционных сред с использованием метода математического моделирования, которая базируется на учете закономерностей дезактивации жидких реакционных сред, механизма и химизма превращений углеводородов в многокомпонентном сырье, закономерностей тепло- и массообмена, кинетических и гидродинамических параметров процессов, конструкционных особенностей реакционных аппаратов с применением математических моделей.

Математические модели реакторов реакционных процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ позволяют рассчитывать активность HF-катализатора алкилирования в зависимости от количества тяжелых ароматических соединений в реакторе и динамику изменения активности реакционной среды процесса сульфирования в зависимости от концентрации высоковязких компонентов. В результате проведенного исследования удалось установить закономерности дезактивации катализаторов и реакционных сред жидкофазных процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ в технологии синтеза АБСК.

В соответствии с природой дезактивирующих компонентов и данными по работе оборудования на установках дегидрирования парафинов и гидрирования диолефинов, на основе результатов математического моделирования, сформулирован комплекс технических решений, обеспечивающий повышение эффективности производства АБСК, которое достигнуто за счет:

- обеспечения оптимальной активности HF-катализаторе в реакторе алкилирования бензола олефинами;
- обеспечения стабильной работы системы «реактор алкилирования - регенератор»;
- выработки максимального количества АБСК требуемой степени чистоты согласно сделанным рекомендациям по технологическим режимам;
- увеличения длительности межпромывочного цикла работы реактора сульфирования.

Эффект от внедрения ресурсоэффективной технологии синтеза АБСК состоит в увеличении дохода предприятия на 36 млн. руб. в год и заключается в дополнительной выработке 2,9 т. АБСК (на конец межпромывочного цикла), обеспечении стабильной работы колонны-регенератора HF-катализатора алкилирования и возможности прогнозирования нарушения температурного режима с точностью до 7 суток, а также в увеличении длительности межпромывочного цикла работы реактора сульфирования до 45,5 %.

Сформулированные в диссертационной работе научные принципы повышения эффективности жидкофазных процессов не ограничиваются технологией синтеза АБСК. Они могут быть распространены на иные жидкофазные процессы, протекающие в промышленных реакторах, к примеру, жидкофазные процессы алкилирования в

технологиях синтеза этилбензола, стирола, высокооктановых компонентов бензинов, а также процессы сульфирования в технологиях производства высокотехнологичных сульфонатных присадок к моторным маслам, ПАВ для нефтяной промышленности и др.

Основные выводы:

По результатам выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. В ходе исследования были проанализированы образцы парафинов, парафиноолефиновой смеси и алкилбензолов. Для этого использовались методы ГХМС и ИК-спектроскопии. Анализ показал, что сырье, используемое в процессе дегидрирования парафинов, содержит как изопарафины, так и легкие ароматические соединения с радикалом C_2-C_4 . На стадии дегидрирования происходит полная конверсия изопарафинов в легкие ароматические соединения. Установлено, что сырье реактора сульфирования содержит от 0 до 1% тетралина и 5-6 %мас. легких ароматических соединений. Несульфированный остаток преимущественно состоит из непрореагировавших алкилбензолов, а также сульфонов и продуктов сульфирования в боковую цепь.
2. При взаимодействии бензола и алкилбензолов с диолефинами образуются тяжелые ароматические соединения, которые могут связываться с HF-катализатором, образуя каталитически неактивные комплексы. При этом 1 моль таких соединений способен дезактивировать 2 моль HF-катализатора процесса алкилирования. Одним из основных источников тяжелых ароматических соединений в реакторе является наличие легких ароматических соединений, которые образуются в результате дегидрирования парафинов. Эти легкие соединения могут участвовать в реакциях деалкилирования с последующей полимеризацией. В результате этих реакций, а также реакций образования сульфонов, в реакторе сульфирования формируются высоковязкие компоненты со средней вязкостью 600 сСт. При увеличении их содержания в реакционной смеси до 0,024 %мас. вязкость среды может достигать максимально допустимого значения в 175 сСт.
3. Согласно проведенному термодинамическому анализу, вероятность образования тяжелых ароматических соединений с неопределенной боковой цепью в реакторе алкилирования бензола высшими олефинами в промышленных условиях (температура 323 – 333 К, давление 0,4 – 0,6 МПа) подтверждается значениями изменения энергии Гиббса. Для соединений с одной и двумя неопределенными углеводородными радикалами были получены значения ΔG равные (-51,7) и (-48,2) кДж/моль соответственно. В кубе колонны регенерации HF-катализатора протекают реакции гидрофторирования тяжелых ароматических соединений (для веществ с углеводородным радикалом C_{12} при температуре 453 К и 0,35 МПа $\Delta G = -29,5$ кДж/моль). На стадии сульфирования легкие ароматические соединения менее активно вступают в реакции сульфирования по сравнению с ароматическими углеводородами с боковой цепью C_{10+} . Однако они более подвержены деалкилированию, что приводит к образованию короткоцепочечных олефинов. Эти олефины могут далее полимеризоваться, образуя высоковязкие тетралины. Для брутто-реакции деалкилирования изменение энергии Гиббса составляет -58,7 кДж. В реакторе сульфирования при промышленных условиях (температура 308 К, давление 0,04 МПа) протекают обратимые реакции образования сульфонов ($\Delta G = -1,2$ кДж/моль).
4. Разработаны математические модели, описывающие работу аппаратов на стадиях алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов. Математическая модель жидкофазного процесса алкилирования учитывает изменение

активности HF-катализатора при образовании высоковязких компонентов и позволяет рассчитывать оптимальные значения активности HF и его расхода на регенерацию. Математическая модель куба колонны регенерации HF позволяет определять момент достижения температурой предельного значения (194 – 200 °C) и прогнозировать дату промывки реактора сульфирования с точностью до 2 суток. Закономерности изменения рассчитанных на математической модели показателей работы реакторов жидкофазных процессов алкилирования и сульфирования соответствуют экспериментальной картине.

5. Установлены закономерности влияния режимов работы оборудования сопряженных стадий синтеза алкилбензосульфокислот на выработку целевого продукта:

- Значение оптимальной активности HF-катализатора процесса алкилирования зависит от величины массового соотношения $(C_{10}+C_{11})/(C_{12}+C_{13})$ в сырье реактора алкилирования. При увеличении этого соотношения от 0,676 до 1,033, значение оптимальной активности катализатора возрастает с 0,44 до 0,6 отн.ед.
- Величина оптимального расхода HF в регенератор изменяется от 3,6 до 4,7 м³/час при увеличении расхода диолефинов в реактор алкилирования от 56,25 до 73,9 кг/час.
- Стабильность режимов работы колонны-регенератора HF-катализатора нарушается при образовании слоя фторидов тяжелых ароматических соединений в кубе колонны. При этом приводит увеличение вязкости жидкости с 39,15 до 72,60 мм²/с и прекращается испарение HF.
- При увеличении количества накопленных в реакторе алкилирования ТАР от 23 до 28 кг. требуется увеличение оптимального расхода HF в регенератор с 4,1 до 4,7 м³/час с целью поддержания стабильной активности HF, и, соответственно, максимальной выработки целевого продукта.
- При увеличении содержания легких ароматических соединений в сырье реактора сульфирования образуется больше высоковязких компонентов, растет вязкость алкилбензосульфокислоты, что требует промывки реактора. При увеличении содержания легких ароматических соединений с 4 до 6 % мас. длительность межпромывочного цикла работы реактора сульфирования снижается с 15 до 10 сут.

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

- Оптимальная активность HF-катализатора алкилирования и оптимальный расход HF на регенерацию зависят от режимов работы аппаратов на предшествующих стадиях производства алкилбензосульфокислот, в частности, от режимов работы реактора дегидрирования парафинов (мольное соотношение водород/сырье, состав сырья, расход сырья в реактор, концентрация кокса на катализаторе, температура в реакторе) и, в конечном итоге от количества образующихся тяжелых ароматических соединений. При увеличении скорости образования тяжелых ароматических соединений в реакторе алкилирования бензол олефинами с 23 до 28 кг/час оптимальная активность HF-катализатора алкилирования возрастает с 0,5 до 0,6 отн. ед., а оптимальный расход HF на регенерацию – 4,1 до 4,7 м³/час.
- Оптимальное соотношение SO₃/алкилбензолы для поддержания доли алкилбензосульфокислоты в продуктовом потоке на постоянном уровне 96,6 % мас. увеличивается с ростом концентрации высоковязкого компонента, для сырья, содержащего 4 % мас. легких ароматических соединений, с 1,012 до 1,037 моль/моль; для сырья, содержащего 5 % мас. легких ароматических соединений – с 1,013 до 1,037

моль/моль, для сырья, содержащего 6% мас. легких ароматических соединений – с 1,013 до 1,035 моль/моль.

- При повышении вязкости реакционной среды наблюдается снижение оптимального расхода сырья в реактор, что объясняется необходимостью увеличения времени контакта при дезактивации реакционной среды. При содержании в сырье 4 % мас. легких ароматических соединений на 1-й день межпромывочного цикла вязкость реакционной смеси составила 160,5 сСт, оптимальный расход алкилбензолов в реактор сульфирования – 3348,3 кг/час. В данном случае вязкость реакционной смеси, равная 175 сСт, была достигнута на 15 день межпромывочного цикла, оптимальный расход линейных алкилбензолов при этом составил 3277,2 кг/час.

- Изменение конструкции реактора сульфирования путем уменьшения количества трубок со 120 до 40 и увеличении их диаметра с 25 до 43 мм при сохранении объема реакционного пространства приводит к увеличению доли алкилбензосульфокислоты в продуктовом потоке с 97,4 до 98,3 %мас. и снижению концентрации несulfированного остатка с 1,82 до 1,20 %мас.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus или Web of Science

1. Influence of alkylaromatic hydrocarbons on the efficiency of linear alkylbenzene sulfonic acid synthesis / E. D. Ivanchina, E. N. Ivashkina, **I. O. Dolganova** [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 329, Special Issue. – P. 250-261. – DOI 10.1016/j.cej.2017.06.032. (Q1)
2. Comment on «Sulfonation of alkylbenzene using liquid sulfonating agent in rotating packed bed: Experimental and numerical study» / **I. O. Dolganova**, E. D. Ivanchina, E. N. Ivashkina [et al.] // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2018. – Vol. 123. – P. 45-46. – DOI 10.1016/j.cep.2017.10.017. (Q2)
3. «Dehydrogenation Kinetic Model of Heavy Paraffins»: Comments on the article by H. Jiang et al. / E. D. Ivanchina, I. M. Dolganov, **I. O. Dolganova** [et al.] // AIChE Journal. – 2019. – Vol. 65, № 1. – P. 458. – DOI 10.1002/aic.16392. (Q2)
4. Alkylaromatics in Detergents Manufacture: Modeling and Optimizing Linear Alkylbenzene Sulfonation / **I. O. Dolganova**, I. M. Dolganov, E. D. Ivanchina [et al.] // Journal of Surfactants and Detergents. – 2018. – Vol. 21, № 1. – P. 175-184. – DOI 10.1002/jsde.12009. (Q2)
5. Modeling the multistage process of the linear alkylbenzene sulfonic acid manufacturing / **I. O. Dolganova**, E. D. Ivanchina, I. M. Dolganov [et al.] // Chemical Engineering Research and Design. – 2019. – Vol. 147. – P. 510-519. – DOI 10.1016/j.cherd.2019.05.044. (Q2)
6. Linear Alkylbenzenes Sulfonation: Design of Film Reactor and its Influence on the Formation of Deactivating components / E. D. Ivanchina, E. N. Ivashkina, **I. O. Dolganova** [et al.] // Journal of Surfactants and Detergents. – 2020. – Vol. 23, № 6. – P. 1007-1015. – DOI 10.1002/jsde.12458. (Q2)
7. Influence of flowrate and composition of the alkane's dehydrogenation process feedstock on by-products concentration in the linear alkylbenzene sulfonic acid manufacturing technology / E. D. Ivanchina, E. N. Ivashkina, **I. O. Dolganova** [et al.] // Catalysis Today. – 2021. – Vol. 378. – P. 1-15. – DOI 10.1016/j.cattod.2020.12.010. (Q1)
8. Mathematical modeling of multicomponent catalytic processes of petroleum refining and petrochemistry / E. D. Ivanchina, E. N. Ivashkina, **I. O. Dolganova** [et al.] // Reviews in

Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 37, № 1. – P. 163-191. – DOI 10.1515/revce-2018-0038. (Q1)

9. Studying the alkylbenzenes sulfonation process using the mathematical model considering the mass transfer / **I. O. Dolganova**, I.M. Dolganov, E.N. Ivashkina [et al.] // South African Journal of Chemical Engineering. – 2024. – Vol. 48. – P. 196-203. – DOI 10.1016/j.sajce.2024.01.011. (Q1)

10. Increasing the selectivity of synthesis stages for linear alkyl benzenes / E. D. Ivanchina, E. N. Ivashkina, E. V. Frantsina [et al.] // Current Organic Synthesis. – 2017. – Vol. 14, № 3. – P. 342-352. – DOI 10.2174/1570179413666161031120623.

11. Effect of Thermodynamic Stability of Higher Aromatic Hydrocarbons on the Activity of the HF Catalyst for Benzene Alkylation with C₉-C₁₄ Olefins / E. D. Ivanchina, E. N. Ivashkina, **I. O. Dolganova** [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2014. – Vol. 54, № 6. P. 445-451. – DOI 10.1134/S096554411406005X.

12. **Dolganova I.O.** Formation of highly viscous component in linear alkylbenzenes sulphonation reactor and its effect on product quality / **I. O. Dolganova**, I. M. Dolganov, K. A. Vasyuchka // Petroleum and Coal. – 2016. – Vol. 58, № 2. – P. 247-252. – URL: clck.ru/37KU9H (usage date: 29.12.2023).

13. Stability of alkylation and sulphonation units joint work in alkylbenzene sulphuric acid manufacturing / **I. O. Dolganova**, E. N. Ivashkina, E. D. Ivanchina [et al.] // Petroleum and Coal. – 2016. – Vol. 58, № 2. – P. 135-142.

14. Application of Mathematical Modeling for Optimization of Linear Alkylbenzenes Sulphonation Modes in Film Reactor / E. D. Ivanchina, E. N. Ivashkina, **I. O. Dolganova** [et al.] // Procedia Engineering. – 2016. – Vol. 152. – P. 73-80. – DOI 10.1016/j.proeng.2016.07.631.

15. Studying the influence of the conjugate technological stages on the performance of linear benzenes synthesis unit via the mathematical model / **I. O. Dolganova**, E. D. Ivanchina, E. N. Ivashkina [et al.] // Petroleum and Coal. – 2018. – Vol. 60, № 1. – P. 1-6. – URL: clck.ru/37KUF7 (usage date: 29.12.2023).

16. Influence of aromatics content in the feed stream on HF-catalyst regenerator and linear alkylbenzenes sulphonation reactor stability / **I. O. Dolganova**, E. N. Ivashkina, E. D. Ivanchina [et al.] // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2018. – Vol. 53, № 2. – P. 390-394. – URL: https://journal.uctm.edu/node/j2018-2/30_16_94_p_390_394.pdf (usage date: 29.12.2023).

17. **Dolganova I. O.** Improving the efficiency of multistage production of alkylbenzene sulfonic acid / **I. O. Dolganova**, A. A. Borisov // Petroleum and Coal. – 2019. – Vol. 61, № 4. – P. 719-724. – URL: clck.ru/37KULK (usage date: 29.12.2023).

18. Nature of highly viscous component in the alkylbenzene sulfonic acid technology and its influence on the process efficiency / **I. O. Dolganova**, I. M. Dolganov, A. A. Bunaev [et al.] // Petroleum and Coal. – 2019. – Vol. 61, № 1. – P. 25-31. – URL: clck.ru/37KUQG (usage date: 29.12.2023).

19. Performing the calculations on LAB sulfonation parameters using the mathematical model / A. A. Solopova, M. A. Pasyukova, A. A. Bunaev [et al.] // Petroleum and Coal. – 2019. – Vol. 61, № 4. – P. 711-718. – URL: clck.ru/37KUSH (usage date: 29.12.2023).

20. **Dolganova I. O.** Improving the efficiency of multistage production of alkylbenzene sulfonic acid / **I. O. Dolganova**, A. A. Borisov // Petroleum and Coal. – 2019. – Vol. 61, № 4. – P. 719-724. – URL: clck.ru/37KULK (usage date: 29.12.2023).

21. **Dolganova I. O.** Mathematical Model of Benzene Alkylation in Linear Alkylbenzenes Manufacturing Technology / **I. O. Dolganova**, I. M. Dolganov, E. D. Ivanchina // Petroleum and Coal. – 2020. – Vol. 62, № 1. – P. 98-102.

22. Optimal Design of the Film Sulfonation Reactor in Linear Alkylbenzene Sulfonic Acid Manufacturing Technology / **I. O. Dolganova**, I. M. Dolganov, M. A. Pasyukova [et al.] // Petroleum and Coal. – 2020. – Vol. 62, № 1. – P. 35-40.
23. Predictive Modeling of the Kinetics of Deactivation of Liquid-Phase Alkylation of Hydrocarbons Processes / E. D. Ivanchina, E. N. Ivashkina, **I. O. Dolganova** [et al.] // Petroleum and Coal. – 2021. – Vol. 63, № 2. – P. 447-454. – URL: clck.ru/37KUfq (usage date: 29.12.2023).
24. Mathematical Modeling of the Linear Alkylbenzene Sulfonation Process in A Multitube Film Reactor / E. D. Ivanchina, E. N. Ivashkina, **I. O. Dolganova** [et al.] // Petroleum and Coal. – 2021. – Vol. 63, № 1. – P. 245-251. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=46896163> (usage date: 29.12.2023).
25. Development of a Diffusion Mathematical Model for the Sulfonation of Linear Alkylbenzenes with Sulfuric Anhydride in A Multitube Film Reactor / A. A. Solopova, I. M. Dolganov, **I. O. Dolganova** [et al.] // Petroleum and Coal. – 2021. – Vol. 63, № 3. – P. 818-823.
26. Extending the Duration of Inter-Washing Cycles of a Multi-Tube Reactor for Linear Alkylbenzenes Sulfonation / **I. O. Dolganova**, I. M. Dolganov, A. A. Zykova [et al.] // Petroleum and Coal. – 2022. – Vol. 64, № 3. – P. 547-551.
27. Studying the Patterns of Alkylbenzenesulfonic Acid Color Change using Computer Modeling System / **I. O. Dolganova**, I. M. Dolganov, E. N. Ivashkina [et al.] // Petroleum and Coal. – 2023. – Vol. 65, № 3. – P. 908-914.

В российских изданиях из перечня ВАК РФ

28. Разработка кинетической модели процесса алкилирования бензола олефинами / И. О. Шнидорова (Долганова), В. А. Фетисова, Е. Н. Ивашкина [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314, № 3. – С. 89-93.
29. Повышение эффективности производства линейных алкилбензолов путем сочетания заводского и вычислительного экспериментов / А. В. Кравцов, В. А. Зуев, И. А. Козлов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2009. – № 10. – С. 24-31.
30. Разработка и программная реализация алгоритма решения обратной кинетической задачи для процесса алкилирования бензола олефинами $C_{10}-C_{14}$ / **И. О. Долганова**, В. А. Фетисова, Н. О. Шнидорова [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317, № 3. – С. 117-121.
31. Создание компьютерной моделирующей системы процесса алкилирования со схемой превращения различного уровня детализации / Н. О. Шнидорова, **И. О. Долганова**, И. М. Долганов [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317, № 5. – С. 57-61.
32. Долганова И. О. Математическое моделирование в задачах повышения эффективности работы установки производства линейных алкилбензолов / **И. О. Долганова**, Е. Н. Ивашкина, Э. Д. Иванчина // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319, № 3. – С. 109-112.
33. Разработка и применение компьютерных тренажеров для повышения квалификации инженерно-технического персонала нефтеперерабатывающих производств / Е. Н. Ивашкина, И. М. Долганов, Р. В. Романовский [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319, № 5. – С. 87-92.
34. Повышение ресурсоэффективности многостадийных процессов углублённой переработки углеводородов с использованием метода математического моделирования

/ Е. Н. Ивашкина, Э. Д. Иванчина, Е. В. Францина [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 10. – С. 10-14.

35. **Долганова И. О.** Направления оптимизации работы системы «реактор-регенератор» в технологии производства линейных алкилбензолов // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4-2. – С. 281-285.

36. Анализ направлений оптимизации работы системы «реактор-регенератор» в технологии производства линейных алкилбензолов / **И. О. Долганова**, И. М. Долганов, Е. Н. Ивашкина [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322, № 3. – С. 73-77.

37. Повышение эффективности совместной работы системы «реактор-регенератор» установки алкилирования бензола олефинами / Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина, **И. О. Долганова** [и др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – №. 11. – С. 98-100.

38. Влияние термодинамической устойчивости высокомолекулярных ароматических углеводородов на активность HF-катализатора процесса алкилирования бензола олефинами C₉-C₁₄ / Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина, **И. О. Долганова** [и др.] // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, № 6. – С. 455-463.

39. Применение математических методов для прогнозирования динамики образования высокомолекулярных фторорганических ароматических углеводородов в процессе алкилирования бензола олефинами / Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина, И. А. Козлов [и др.] // Катализ в промышленности. – 2015. – № 1. – С. 55-63.

40. Создание и применение компьютерной моделирующей системы для оптимизации работы нефтехимического производства, использующего токсичный HF-катализатор / Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина, В. В. Платонов [и др.] // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2015. – № 9. – С. 36-48.

41. Влияние конструкционных и технологических параметров пленочного реактора сульфирования линейного алкилбензола на скорость образования побочных продуктов с применением метода математического моделирования / Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина, И. М. Долганов [и др.] // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2020. – № 2. – С. 42-49.

42. Математическое моделирование работы установки сульфирования линейного алкилбензола в многотрубном пленочном реакторе / Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина, И. М. Долганов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2020. – № 12. – С. 22-28.

43. Создание математической модели плёночного реактора сульфирования линейного алкилбензола с учётом массопереноса / Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина, И. М. Долганов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2021. – № 8. – С. 42.

44. Применение математической модели для исследования процесса сульфирования алкилбензолов / Е. Н. Ивашкина, **И. О. Долганова**, И. М. Долганов [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. – 2023. – Т. 334, № 11. – С. 156-166.

Прочие публикации

45. Reactor-regenerator system joint work optimization in benzene alkylation with higher olefins unit / **I. O. Dolganova**, E. N. Ivashkina, E. D. Ivanchina [et al.] // Procedia Chemistry. XV International Scientific Conference «Chemistry and Chemical Engineering in XXI century» dedicated to Professor L. P. Kulyov. – 2014. – Vol. 10. – P. 547-554. – DOI 10.1016/j.proche.2014.10.093.

46. Development of mathematical model of linear alkylbenzenes sulphonation film reactor / **I. O. Dolganova**, I. M. Dolganov, E. N. Ivashkina [et al.] // XXII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-22) : abstracts, London, September 19-23, 2016 year. – Novosibirsk : Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2016. – P. 219-220.
47. Research on influence of alkylaromatic hydrocarbons on efficiency of linear alkylbenzenes synthesis reactor processes / E. D. Ivanchina, E. N. Ivashkina, **I. O. Dolganova** [et al.] // XXII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-22): abstracts, London, 19-23 septem. 2016 year. – Novosibirsk : Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2016. – P. 240-241.
48. Моделирование процесса сульфирования линейного алкилбензола в реакторе пленочного типа / А. А. Крутей, **И. О. Долганова**, Э. Д. Иванчина [и др.] // Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения) : материалы Всерос. науч. конф., Самара, 3-5 нояб. 2016 г. – Самара : СамГТУ, 2016. – С. 149-150.
49. Разработка компьютерной моделирующей системы процессов переработки линейных алкилбензолов с целью исследования влияния накопления высоковязкого компонента на продолжительность межпромывочного цикла / А. А. Солопова, М. А. Пасюкова, **И. О. Долганова** [и др.] // Неделя науки СПбПУ : материалы науч. конф. с междунар. участием., Санкт-Петербург, 19-24 нояб. 2018 г. – Санкт-Петербург : Политех-Пресс, 2018. – С. 12-14.
50. Influence of flow rate of linear alkylbenzene in film sulfonation reactor on concentration of target product and tetralines and sulfones concentration / I. M. Dolganov, **I. O. Dolganova**, A. A. Solopova [et al.] // Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining (STS-HydroCat – 2021) : IV Scientific-Technological Symposium : abstracts, Novosibirsk, 26-30 apr. 2021 year. – Novosibirsk : Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2021. – P. 123-124.
51. Солопова А. А. Оптимизация процесса получения алкилбензолсульфоокислоты с применением метода математического моделирования / А. А. Солопова, И. М. Долганов, **И. О. Долганова** // Актуальные проблемы науки и техники – 2021 : сб. материалов XIV Междунар. науч.-практич. конф. молодых ученых : в 2 т., Уфа, 15-19 марта, 2021 г. – Уфа : УГНТУ, 2021. – Т. 2. – С. 342-344.
52. Научные основы оптимизации комплекса производства линейной алкилбензолсульфоокислоты в условиях загрязнения реакционной среды методом математического моделирования / **И. О. Долганова**, И. М. Долганов, Э. Д. Иванчина [и др.] // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа : сб. тр. IX Междунар. науч.-практич. конф., Томск, 27 сент.-1 окт. 2021 г. – Томск : ИХН СО РАН, 2021. – С. 57.
53. Математическое моделирование процесса сульфирования с учетом массопереноса / **И. О. Долганова**, И. М. Долганов, А. А. Зыкова [и др.] // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа : сб. тр. X Междунар. науч.-практич. конф., Томск, 2-6 окт. 2023 г. – Томск : ИХН СО РАН, 2023. – С. 150-151.
54. Долганова **И. О.** Оптимизация производства алкилбензолсульфоокислоты с использованием компьютерной моделирующей системы // XXV Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-25) : сб. тезисов, Тюмень, 8-13 окт., 2023 г. – Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2023. – 157 с.

Патенты РФ и Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ

55. Патент № 2799198 Российская Федерация, МПК B01J 10/02 (2006.01), C07C 303/06 (2006.01), C07C 15/073 (2006.01), C07B 45/00 (2006.01), B01J 19/00 (2006.01). Способ сульфирования линейных алкилбензолов : № 2022126026 : заявл. 05.10.2022 :

опубл. 04.07.2023 / **Долганова И. О.**, Долганов И. М., Ивашкина Е. Н. [и др.] ; заявитель Долганова И. О. – 11 с. : ил.

56. Программа расчета процесса алкилирования с функцией выбора типа используемого катализатора / **Долганова И. О.**, Долганов И. М., Иванчина Э. Д. [и др.]. – Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2011617783 от 6.10.2011 г.

57. Программа расчета оптимальных режимов работы установки алкилирования бензола олефинами / **Долганова И. О.**, Долганов И. М., Ивашкина Е. Н. [и др.]. – Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014612370 от 25.02.2014.

58. Моделирующая система прогнозирования динамики образования высокомолекулярных фторорганических ароматических углеводородов в процессе алкилирования бензола олефинами / **Долганова И. О.**, Долганов И. М., Ивашкина Е. Н. [и др.]. – Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014661066 от 22.10.2014.

59. Расчет процесса алкилирования бензола олефинами в технологии получения алкилароматических соединений / Долганов И. М., **Долганова И. О.**, Ивашкина Е. Н. [и др.]. – Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2017662955 от 21.11.2017.

60. Расчет совместной работы блоков «алкилирование - регенерация – сульфирование» установки производства линейной алкилбензосульфокислоты / **Долганова И. О.**, Иванчина Э. Д., Долганов И. М. [и др.]. – Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2016663654 от 13.12.2016.

61. Расчет технологических показателей процесса сульфирования линейных алкилбензолов / **Долганова И. О.**, Иванчина Э. Д., Долганов И. М. [и др.]. – Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2016663489 от 08.12.2016.

62. Программный модуль расчета процесса сульфирования в пленочном реакторе с учетом массопереноса через границу раздела фаз и радиальной диффузии / Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина, И. М. Долганов [и др.]. – Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2021664679 от 10.09.2021.

63. Программный модуль расчета процесса сульфирования в многотрубном пленочном реакторе с учетом диффузии серного ангидрида в жидкую фазу / Бунаев А. А., Долганов И. М., **Долганова И. О.** [и др.]. – Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2022683649 от 07.12.2022.

64. Расчет процесса сульфирования, протекающего в аппарате пленочного типа / Долганов И. М., **Долганова И. О.**, Ивашкина Е. Н. [и др.]. – Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2023664126 от 30.06.2023.

65. Расчет показателей процесса сульфирования алкилбензолов в условиях дезактивации реакционной среды / **Долганова И. О.**, Долганов И. М. – Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2024660920 от 14.05.2024.

Монографии

66. Совершенствование технологий алкилирования углеводородов с использованием компьютерных моделирующих систем / **И. О. Долганова**, Е. Н. Ивашкина, Э. Д. Иванчина [и др.]; Министерство образования и науки Российской Федерации, Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Москва: Знание-М, 2021. – 193 с.