

УДК 661.715.7.095.253.094.524.5  
DOI: 10.18799/24131830/2023/11/4310

## Применение математической модели для исследования процесса сульфирования алкилбензолов

Е.Н. Ивашкина, И.О. Долганова, И.М. Долганов, А.А. Зыкова✉, Д.Ю. Сладков

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск*

✉ anastasiasolopova@ro.ru

### Аннотация

**Актуальность** исследования обуславливается значительной востребованностью нефтехимических продуктов, получаемых в технологиях сульфирования, а также необходимостью совершенствования конструкции реакторов пленочного типа, применяемых в том числе для получения алкилбензолсульфокислот, которые, в свою очередь, в настоящее время являются основным компонентом синтетических моющих средств. Решение задачи повышения эффективности работы реакторного оборудования наиболее эффективно можно осуществить с использованием математических моделей, построенных на физико-химической основе. **Цель:** разработка математической модели процесса сульфирования алкилбензолов с учетом массопереноса вещества из газовой фазы в жидкую, программная реализация разработанной модели, а также применение разработанной математической модели для проведения исследований касательно влияния параметров протекания процесса на его эффективность. **Объект:** процесс сульфирования алкилбензолов серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе. **Методы:** метод математического моделирования; для выполнения всех вычислительных операций использован современный высокоуровневый язык программирования общего назначения с автоматическим управлением памятью; квантово-химические методы определения термодинамических параметров химических реакций. **Результаты.** Рассмотрены принципы построения математической модели сульфирования; разработана программа расчета параметров протекания процесса сульфирования на языке программирования Python; проведена оценка точности описания реального процесса и влияния технологических параметров системы на выход и качество продукта с учетом процесса межфазного переноса вещества; создана система практических рекомендаций по повышению ресурсоэффективности промышленного процесса сульфирования алкилбензолов; показано, что математическая модель адекватно описывает процесс, расчетные данные сопоставлены с реальными данными с эксплуатируемой установки сульфирования алкилбензолов серным ангидридом.

**Ключевые слова:** сульфирование, алкилбензол, алкилбензолсульфокислота, серный ангидрид, математическая модель, массоперенос, моделирование, сульфонаты.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания, проект № FSWW-2023-0008.

**Для цитирования:** Применение математической модели для исследования процесса сульфирования алкилбензолов / Е.Н. Ивашкина, И.О. Долганова, И.М. Долганов, А.А. Зыкова, Д.Ю. Сладков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 34. – № 11. – С. 156–166. DOI: 10.18799/24131830/2023/11/4310

---

UDC 661.715.7.095.253.094.524.5  
DOI: 10.18799/24131830/2023/11/4310

## Mathematical model for investigation of alkylbenzenes sulfonation

E.N. Ivashkina, I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, A.A. Zykova✉, D.Y. Sladkov

*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation*

✉ anastasiasolopova@ro.ru

## Abstract

**Relevance.** Lack of experimental data that allow developing a scientifically based method for calculating and designing film-type reactors, which are also used to produce alkylbenzenesulfonic acids. These acids, in their turn, are currently the main components of synthetic detergents. The issue of increasing reactor equipment efficiency can be most effectively solved using mathematical models built on a physical and chemical basis. **Aim.** Development of a mathematical model of alkylbenzenesulfonation, taking into account a substance mass transfer from a gas phase to a liquid phase. Software implementation of the developed model, as well as the use of the developed mathematical model for studying the influence of the process parameters on its efficiency. **Object.** Alkylbenzenesulfonation with sulfuric anhydride in a multitube film reactor. **Methods.** Mathematical modeling is used to perform all computational operations, a modern high-level general-purpose programming language with automatic memory management is used. The quantum-chemical methods were used for determining thermodynamic parameters of chemical reactions. **Results.** The paper considers the principles of constructing a mathematical model of sulfonation. The authors have developed the calculation program in the Python programming language and assessed the accuracy of description of a real process and the influence of the system technological parameters on a product yield and quality, taking into account a substance interfacial transfer. The system of practical recommendations for improving the alkylbenzenesulfonation resource efficiency was developed. The mathematical model adequately describes the process. The calculated data are compared with the real data from the operating unit for alkylbenzenesulfonation with sulfuric anhydride.

**Keywords:** Sulfonation, alkylbenzene, alkylbenzenesulfonic acid, sulfuric anhydride, mathematical model, mass transfer, modeling, sulfonates.

**Acknowledgments:** The research was carried out with a subsidy from the Federal budget for financial support for implementation of the state task, project no. FSWW-2023-0008.

**For citation:** Ivashkina E.N., Dolganova I.O., Dolganov I.M., Zykova A.A., Sladkov D.Yu. Mathematical model for investigation of alkylbenzenesulfonation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 34, no. 11, pp. 156–166. DOI: 10.18799/24131830/2023/11/4310

## Введение

Анионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) преобладают в составе большинства потребительских средств и продуктов для промышленности и составляют 60 % всех производимых ПАВ для синтетических моющих средств [1]. К группе анионных ПАВ принадлежат: алкансульфонат (SAS), алкилсульфат (FAS) и летучий алкилсульфат (FAES), которые получают сульфированием или сульфатированием соответствующего сырья. Продукт рассматриваемого в данной работе процесса не является исключением.

Алкилбензолсульфоокислота (АБСК) получается в результате сульфирования углеводородного сырья, состоящего из гомологов алкилбензолов (АБ), серным ангидридом. Данное вещество нашло свое применение в качестве основы синтетических моющих средств и для флотации руд [2] еще во второй половине прошлого века. Данное вещество не утратило свою актуальность в настоящее время благодаря моющей способности, хорошей первичной биоразлагаемости и низкой степени накопления в окружающей среде [2].

Эффективность любого химического процесса можно оценить благодаря критериям качества и количества продукта, экономическим показателям. При неудовлетворительных показателях оценки встает вопрос о необходимости оптимизации процесса [3]. Для этого необходимо установить взаимосвязь между критериями оценки, характеристиками конечного продукта, технологическими пара-

метрами процесса, исходным сырьем [4]. Математическая модель химического процесса является непосредственным описанием этих взаимосвязей. При разработке такой модели необходимо последовательно проработать отдельные ее части: термодинамику химических реакций; кинетику и гидродинамику процесса; учесть диффузию и массообмен. При корректном математическом описании процесса становится возможным определение влияния тех или иных технологических и сырьевых параметров на ход химического процесса и его результат.

Целью данной работы является создание математической модели процесса сульфирования алкилбензолов с учетом массопереноса вещества из газовой фазы в жидкую, а также проведение численных исследований влияния основных технологических параметров на эффективность работы пленочного реактора.

## Объект и методы исследования

Технология сульфирования алкилбензолов серным ангидридом применяется на предприятиях средней и большой мощности. Сырье процесса сульфирования – алкилбензолы из блока алкилирования, предварительно пройдя очистку на патронном фильтре, поступает в верхнюю часть реактора в распределительные устройства, конструкция которых обеспечивает равномерное распределение АБ по трубам и оптимальное соотношение сырья и газа сульфирования в каждой реакционной трубе

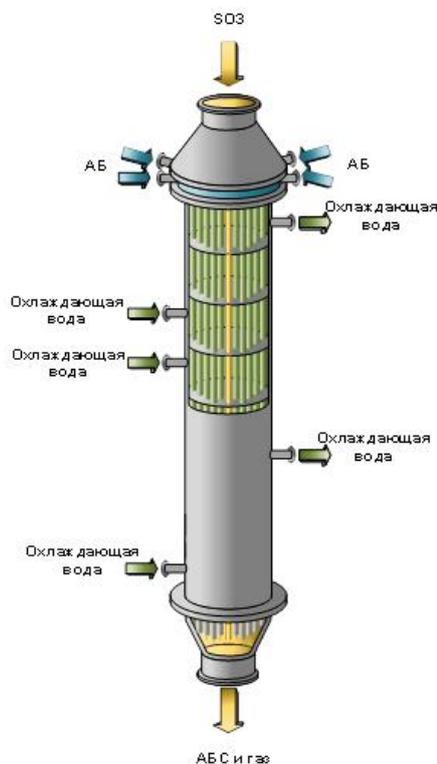
(рис. 1). Поток реакционного газа, содержащий 5–5,5 % об. SO<sub>3</sub>, также подается в реактор сверху вниз, равномерно распределяясь по трубам. Реактор состоит из вертикальных реакторных труб, расположенных таким же образом, как в кожухотрубном теплообменнике. Количество трубок в реакторе – 120, длина трубки – 6 м, диаметр трубки – 25 мм.

В табл. 1 приведены параметры проведения процесса сульфирования алкилбензолов в многотрубном пленочном реакторе и свойства выпускаемой продукции.

Отвод тепла производится циркуляцией охлаждающей воды через рубашку реактора.

Продукт сульфирования и отработанная газовая смесь из реактора поступают в циклон, в котором производится сепарация газовой и жидкой фазы. Жидкая фаза (АБСК) в случае соответствия качества продукта откачивается в емкость выдерживания АБСК, где «дозревает».

Далее АБСК проходит последовательно через колонны стабилизации, где разлагаются нестабильные виды сульфоновой кислоты, которые в небольшом количестве могут образоваться в реакторе при сульфировании (например, пиросульфоновая кислота реагирует с непрореагировавшими алкилбензолами (АБ), образуя сульфоновую кислоту).



**Рис. 1.** Многотрубный пленочный реактор сульфирования алкилбензолов

**Fig. 1.** Multitube film reactor for alkylbenzenes sulfonation

**Таблица 1.** Параметры процесса сульфирования  
**Table 1.** Sulfonation parameters

Параметры процесса Process parameters	Значение Value
Алкилбензолсульфокислоты (Марка А) Alkylbenzenesulfonic acids (Grade A)	
Массовая доля АБСК, %, не менее Mass fraction of ABSA, %, not less	96,0
Массовая доля серной кислоты, %, не более Mass fraction of sulfuric acid, %, no more	2,0
Массовая доля несulfированных соединений, %, не более Mass fraction of non-sulfonated compounds, %, no more	2,0
Плотность при 40 °С, кг/м <sup>3</sup> /Density at 40°C, kg/m <sup>3</sup>	1010...1050
Молекулярная масса, г/моль Molecular weight, g/mol	318,0...326,0
Параметры проведения процесса/Process parameters	
Расход АБ на входе в реактор, кг/ч AB consumption at the reactor inlet, kg/h	2700...4500
Мольное соотношение SO <sub>3</sub> :АБ, не более Molar ratio SO <sub>3</sub> :AB, no more	1,08
Массовая доля серной кислоты, %, не более Mass fraction of sulfuric acid, %, no more	2,0
Давление газовой смеси на входе в реактор, кПа, не более Gas mixture pressure at the inlet to the reactor, kPa, no more	90
Давление верха реактора, кПа, не более Reactor top pressure, kPa, no more	90
Давление низа реактора, кПа, не более Reactor bottom pressure, kPa, no more	10
Температура реакционного газа на входе в реактор, °С Reaction gas temperature at the reactor inlet, °C	45...50
Температура АБ на входе в реактор, °С AB temperature at the reactor inlet, °C	20...45

Затем АБСК направляется в смеситель, в котором происходит гидролиз ангидридов сульфоновой кислоты. При соответствии качества полученного АБСК нормам последний направляется как готовый продукт в резервуары товарного парка.

### Экспериментальная часть

В Томском политехническом университете были разработаны математические модели процессов, предшествующих процессу сульфирования АБ, таких как процесс дегидрирования [5, 6], гидрирования [7, 8] и алкилирования [9].

### Разработка математической модели процесса

Схема превращений, используемая в данной работе, представлена на рис. 1. Энтальпия и энергия активации реакций приведены при следующих условиях: температура 298 К, давление 0,04 МПа (табл. 2).

Таким образом, протекание процесса при заданных условиях, соответствующих условиям проведения процесса, является возможным.

**Таблица 2.** Параметры химических реакций процесса сульфирования алкилбензолов

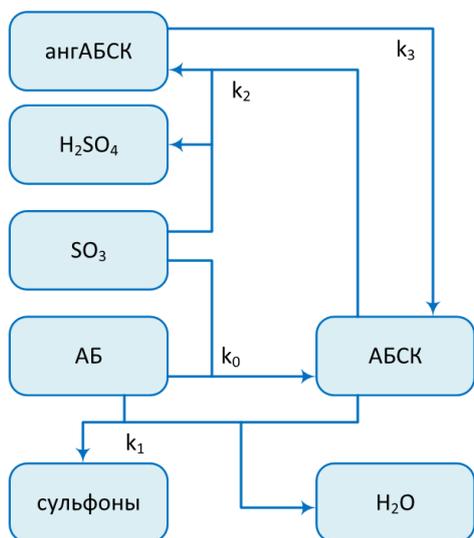
**Table 2.** Reaction network of hydrocarbon raw materials sulfonation

Номер реакции Reaction number	Реакция Reaction	Ea, кДж/моль kJ/mol	ΔH, кДж/моль kJ/mol
1	$C_6H_5-R+SO_3=R-C_6H_4-SO_3H$	38	-209,8
2	$C_6H_5-R+R-C_6H_4-SO_3H=$ $=R-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-R'+H_2O$	35	-227,6
3	$2 R-C_6H_4-SO_3H+SO_3=$ $=R-C_6H_4-SO_2-O-SO_2-C_6H_4-R+H_2SO_4$	40	-162,9
4	$R-C_6H_4-SO_2-O-SO_2-C_6H_4-R+H_2O=$ $=2R-C_6H_4-SO_3H$	25	-153,2

Образующиеся побочные продукты представляют собой ангидриды АБСК, сульфоны, воду и серную кислоту. Сульфоны представляют собой кристаллические вещества, они обладают высокой термической и химической стабильностью, а в смеси с АБСК и серной кислотой они находятся в жидком агрегатном состоянии [10, 11].

На основании вышеперечисленного была составлена формализованная схема превращений (рис. 2).

На втором этапе построения модели был проработан вопрос математического выражения массопереноса серного ангидрида в газовую фазу. Для этого необходимо было определить толщину стекающей пленки.



**Рис. 2.** Формализованная схема превращения процесса сульфирования углеводородного сырья: АБСК – алкилбензолсульфокислоты; АБ – алкилбензолы; ангАБСК – ангидрид АБСК;  $k_i$  – константы скоростей химических реакций

**Fig. 2.** Formalized reaction network of hydrocarbon raw materials sulfonation: АБСК – alkylbenzenesulfonic acids; АБ – alkylbenzenes; ангАБСК – ABSA anhydride;  $k_i$  – rate constants of chemical reactions

Критерий Рейнольдса для стекающей пленки жидкости  $Re_{пл}$  [1], который определяет гидродинамический режим течения, рассчитывается по уравнению:

$$Re_{пл} = \frac{4\Gamma}{\mu_{ж}}$$

где  $\mu_{ж}$  – коэффициент динамической вязкости жидкой фазы, Па·с;  $\Gamma$  – линейная массовая плотность орошения,  $м^2/с$ :

$$\Gamma = \frac{V_{ж}\rho_{ж}}{\Pi}, \frac{кг}{м \cdot с}$$

где  $V_{ж}$  – объемный расход жидкой фазы,  $м^3/с$ ;  $\rho_{ж}$  – плотность жидкой фазы,  $кг/м^3$ ;  $\Pi$  – длина периметра трубы, м.

Коэффициент массоотдачи (1) определяет интенсивность процесса переноса вещества внутри пленки [12]:

$$\beta_{ж} = 0,127 \cdot Re_{пл}^{0,58} \cdot w_r \cdot \left(\frac{D}{H}\right)^{0,66}, \quad (1)$$

где  $\beta_{ж}$  – коэффициент массоотдачи, м/с;  $D$  – диаметр трубки реактора, м;  $H$  – высота трубки реактора, м.

Одновременно с этим учитывается изменение динамической вязкости (2) и плотности (3) жидкой фазы, в зависимости от состава и температуры [13, 14]:

$$\mu_{ж} = \sum \mu_i \cdot x_i, \quad (2)$$

$$\rho_{ж} = \sum \rho_i \cdot x_i, \quad (3)$$

где  $x_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента в жидкой фазе.

$$\mu_i^{T2} = (\mu_i^{T1})^{-0,2661} + \frac{(T_1 - T_2)}{233} \frac{1}{-0,2661},$$

$$\Delta\rho_i = -\Delta T \cdot 10^{-3} \cdot (2,34 - 1,9 \cdot \rho_i^{T1}).$$

Тогда, согласно первому закону Фика [15], изменение концентрации  $SO_3$  в газовой фазе можно выразить следующим образом:

$$u \frac{\partial C_{SO_3}^r}{\partial l} = -\frac{\beta F \Delta C}{V_r},$$

где  $F$  – поверхность контакта фаз,  $м^2$ ;  $\Delta C$  – разность концентраций, моль/л;  $V_r$  и  $V_{ж}$  – объемы газовой и жидкой фазы в реакционном пространстве,  $м^3$ :

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

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

$$V_r = V_p - V_{ж},$$

где  $V_p$  – объем реакционного пространства (трубки),  $м^3$ .

Для нахождения движущей силы процесса – разницы концентраций, необходимо знать две ве-

личины – фактическую и равновесную концентрацию. В первом случае в начальный момент времени при поступлении сырья в реактор никакого физического или химического взаимодействия нет, иными словами, начальная фактическая концентрация SO<sub>3</sub> в жидкой фазе равна нулю. В дальнейшем на концентрацию SO<sub>3</sub> влияет приход вещества в жидкую фазу вследствие массообменного процесса и расход в ходе химических реакций:

$$u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{\text{SO}_3}^{\text{жид}}}{\partial t} = \sum W_i + \frac{\beta F \Delta C}{V_{\text{жид}}}$$

Для расчета равновесного состояния необходимо воспользоваться одним из термодинамических уравнений состояния. Первоначально для нахождения равновесной концентраций использовалась формула Вильсона [16, 17]:

$$K_i = \frac{p_{ci}}{p} \exp\left(5.31(1 + \omega_i)\left(1 - \frac{T_{ci}}{T}\right)\right), \quad (4)$$

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

Константа равновесия рассчитывается по уравнению:

$$K = \frac{y_i}{x_i i},$$

Следовательно,

$$X_i = \frac{y_i}{K},$$

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

Зная мольную долю и концентрации веществ в жидкой фазе, находим равновесную концентрацию SO<sub>3</sub> в жидкой фазе:

$$C_{\text{равн}} = x_{\text{SO}_3} \sum C_i,$$

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

$$G_{\text{газ}}^{p_i} = G_{\text{газ}} \frac{p}{p_i},$$

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

Однако уравнение Вильсона является одним из наиболее простых, как следствие приближение к фактическому равновесному состоянию весьма условно. Более точными являются кубические уравнения состояния (Cubic equations of state – EOS) для расчета фазового равновесия и оценки физических свойств углеводородных систем.

Два самых известных – это Soave–Redlich–Kwong EOS и Peng–Robinson EOS [18], оба были предложены в 1970-х гг., но до сих пор широко используются в современных расчетных приложениях. Последнее было применено в настоящей работе.

**Таблица 3.** Значения справочных величин для расчета константы фазового равновесия по формуле Вильсона (4)

**Table 3.** Values of reference quantities for calculating the phase equilibrium constant using the Wilson formula

Ацентрический фактор/Acentric factor, $\omega_i$	0,5101
Критическое давление, $p_{ci}$ , кг/см <sup>2</sup> Critical pressure, $p_{ci}$ , кг/см <sup>2</sup>	91,85
Критическая температура/Critical temperature, $T_{ci}$ , К	491,4

Уравнение Пенга–Робинсона – кубическое уравнение состояния реального газа, полученное в результате модификации уравнения SRK 1972 г. Пенгом и Робинсоном в 1976 г. В основе модификации уравнения SRK – уточненные коэффициенты расчета температурных зависимостей параметров  $a$  и  $b$ , а также измененная форма самого уравнения, которая была получена путем верификации модели после обработки лабораторных экспериментов, благодаря чему повысилась общая точность расчетов по сравнению с уравнением SRK [19]. По этой причине уравнение PR на данный момент – основное уравнение для расчета углеводородных смесей.

Уравнение PR [15] имеет вид:

$$p = \frac{RT}{u - b} - \frac{a\alpha(T, \varpi)}{u(u + b) + b(u - b)}.$$

Температурная зависимость  $\alpha(T, \varpi)$  приведена в формуле:

$$\alpha(T, \varpi) = \left(1 + \left[ \begin{array}{l} 0,37464 + 1,54226\varpi - \\ -0,26992\varpi^2 \end{array} \right] [1 - \sqrt{T_r}] \right)^2,$$

Параметры уравнения состояния рассчитываются по формулам:

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c},$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{p_c}.$$

Коэффициенты кубического уравнения состояния и коэффициенты смешения для уравнения PR рассчитываются по формулам:

$$A = \frac{a\alpha(T, \varpi) \cdot p}{R^2 \cdot T^2},$$

$$B = \frac{bP}{RT}.$$

При этом для смесей углеводородов параметры  $a\alpha(T, \varpi)$  и  $b$  рассчитываются по правилам смешения, выражаемых по формулам:

$$a\alpha(T, \varpi)_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}),$$

$$b_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^N y_i b_i.$$

Кубическая форма уравнения состояния PR [20] приведена в формуле:

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0. \quad (5)$$

$Z$  в формуле (5) соответствует фактору сжимаемости системы, рассчитывается индивидуально для газовой и жидкой фазы, после чего пересчитываются фугитивности.

При разработке математической модели процесса сульфирования были сделаны следующие допущения:

- гидродинамический режим в исследуемом реакторе соответствует режиму идеального вытеснения;
- отсутствуют перекрёстные взаимодействия между АБ с различной длиной углеводородной цепи радикала

Исходя из вышеперечисленного, математическая модель процесса сульфирования алкилбензолов в стационарном режиме примет следующий вид (6):

$$\left\{ \begin{array}{l} u_{\text{газ}} \frac{\partial C_{\text{SO}_3}^{\text{газ}}}{\partial l} = -\frac{\beta F \Delta C}{V_{\text{газ}}}; \\ u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{\text{SO}_3}^{\text{жид}}}{\partial l} = -k_0 C_{\text{АБ}} C_{\text{SO}_3} - k_2 C_{\text{АБСК}} C_{\text{SO}_3}^2 + \frac{\beta F \Delta C}{V_{\text{жид}}}; \\ u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{\text{АБ}}}{\partial l} = -k_0 C_{\text{АБ}} C_{\text{SO}_3} - k_1 C_{\text{АБ}} C_{\text{АБСК}}; \\ u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{\text{АБСК}}}{\partial l} = k_0 C_{\text{АБ}} C_{\text{SO}_3} - k_1 C_{\text{АБ}} C_{\text{АБСК}} - \\ - 2k_2 C_{\text{АБСК}} C_{\text{SO}_3}^2 + 2k_3 C_{\text{ангАБСК}} C_{\text{H}_2\text{O}}; \\ u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{\text{ангАБСК}}}{\partial l} = k_2 C_{\text{АБСК}} C_{\text{SO}_3}^2 - k_3 C_{\text{ангАБСК}} C_{\text{H}_2\text{O}}; \\ u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{\text{сульфон}}}{\partial l} = k_1 C_{\text{АБ}} C_{\text{АБСК}}; \\ u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial l} = k_1 C_{\text{АБ}} C_{\text{АБСК}} - k_3 C_{\text{ангАБСК}} C_{\text{H}_2\text{O}}; \\ u_{\text{жид}} \frac{\partial C_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\partial l} = k_2 C_{\text{АБСК}} C_{\text{SO}_3}^2; \\ u_{\text{жид}} \frac{\partial T}{\partial l} = \frac{1}{C_p} \left( Q_0 k_0 C_{\text{АБ}} C_{\text{SO}_3} + Q_1 k_1 C_{\text{АБ}} C_{\text{АБСК}} + \right. \\ \left. + Q_2 k_2 C_{\text{АБСК}} C_{\text{SO}_3}^2 + Q_3 k_3 C_{\text{ангАБСК}} C_{\text{H}_2\text{O}} \right) - \\ - \frac{K_T \pi d_1}{v_{\text{смеси}} \rho_{\text{смеси}} C_{\text{рсмеси}}} (T_{\text{смеси}} - T_{\text{вода}}), \end{array} \right. \quad (6)$$

$$\text{при } l = 0, C_i = C_i^0, T = T^0,$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента, моль/л;  $C_i^0$  – начальная концентрация  $i$ -го компонента, моль/л;

$T$  – температура, К;  $T_0$  – начальная температура, К;  $l$  – координата по оси трубки реактора, м;  $Q$  – теплота  $j$ -й реакции, Дж/моль;  $u_i$  – линейная скорость  $i$ -й фазы, м/с;  $\rho_{\text{смеси}}$  – плотность жидкой фазы, кг/м<sup>3</sup>;  $C_{\text{рсмеси}}$  – теплоемкость жидкой фазы, Дж/(кг·К).

### Проверка модели на адекватность

Для оценки адекватности разработанной модели были соотнесены экспериментальные данные с предприятия с результатами расчета по модели (рис. 3).

Так, средняя погрешность определения составила:

- для массового выхода продукта 1,61 % (отн.);
- для содержания АБСК в продукте 0,14 % (отн.);
- для содержания серной кислоты в продукте 1,04 % (отн.);
- для содержания побочных продуктов 4,85 % (отн.).

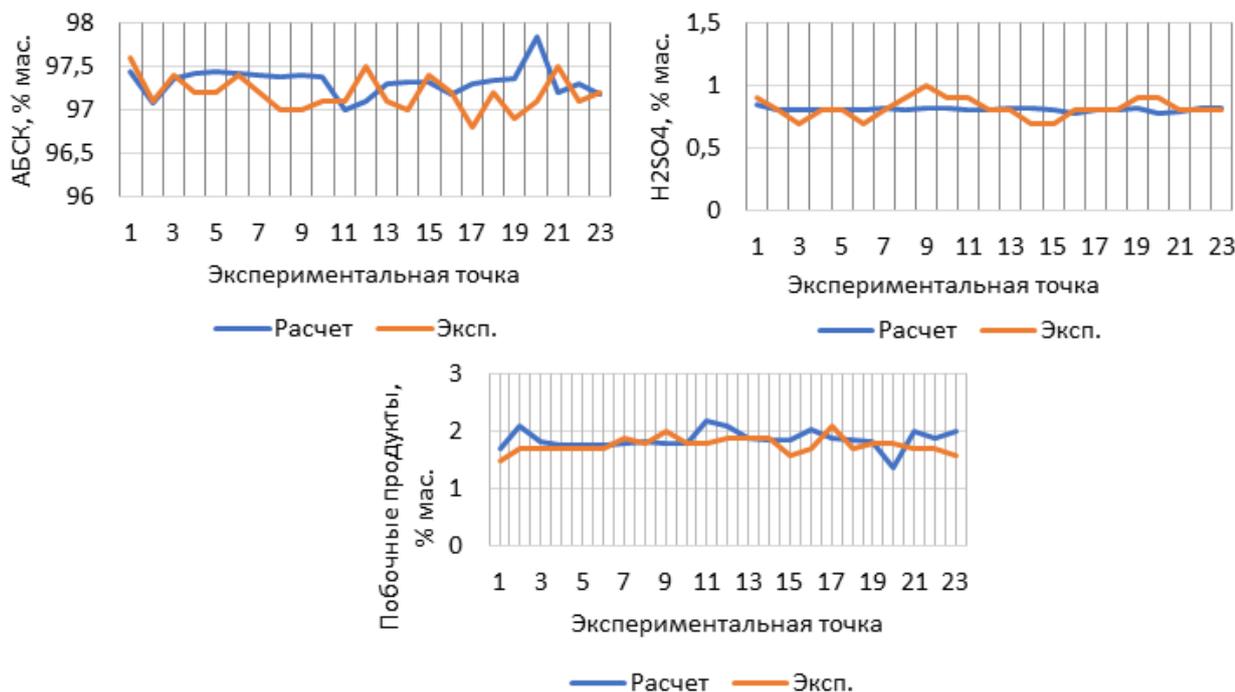
Среднее значение погрешности каждого из приведенных показателей не превышает 5 %, что говорит о целесообразности дальнейшего использования данной модели и составленной на ее основе программы на языке программирования Python для проведения численных исследований. При этом стоит отметить, что точность определения массового содержания компонентов в продукте ведется с точностью 1 знака после запятой.

Дополнительно было выявлено узкое место контроля на производстве: АБ, поступающий на блок сульфирования, содержит некоторое количество воды, иначе согласно материальному балансу процесса, содержание серной кислоты должно быть значительно меньше, так как вода образуется лишь в ходе одной реакции – образования сульфонов при взаимодействии АБ и АБСК. При этом она также расходуется и на обратное превращение ангидридов АБСК в АБСК. Известно, что содержание сульфонов составляет порядка 1 % мас., что не приводит к образованию воды в продукте. Таким образом, имеющиеся колебания на графике отчасти являются следствием отсутствия данных о фактическом содержании воды в сырье.

### Оценка влияния изменения технологических параметров на состав и выход АБСК

*Влияние концентрации серного ангидрида на состав и выход АБСК*

Состав газовой смеси напрямую влияет на скорость процесса сульфирования. При увеличении концентрации серного ангидрида и сохранении объемного расхода газа происходит увеличение мольного соотношения АБ:SO<sub>3</sub> и скорости диффузии серного ангидрида в жидкую фазу.



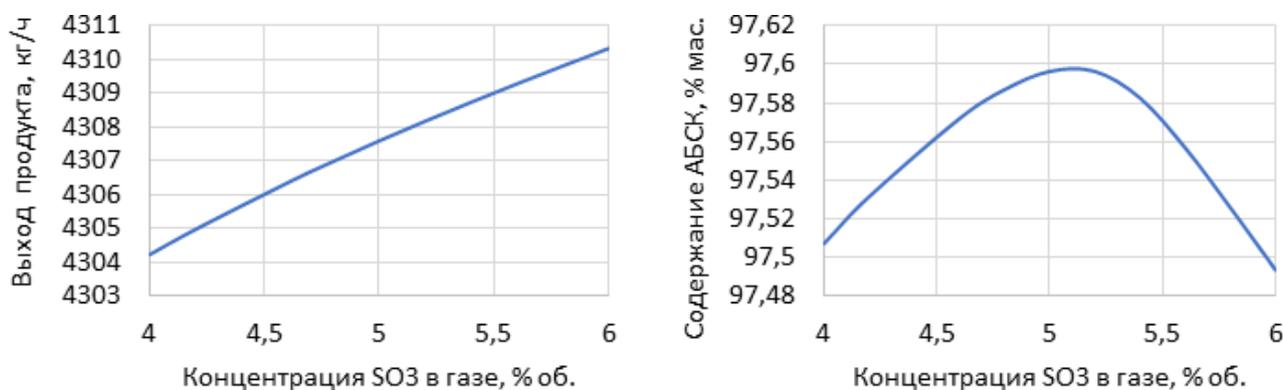
**Рис. 3.** Сравнение экспериментального и расчетного содержания АБСК, серной кислоты и побочных продуктов в выходном потоке

**Fig. 3.** Comparison of the experimental and calculated content of ABSA, sulfuric acid and by-products in the outlet stream

В связи с этим реакции протекают слишком быстро, и верхняя часть аппарата становится слишком теплонагруженной. Это ведет к образованию большего количества побочных продуктов. В связи с этим в разработанной программе было проведено исследование влияния концентрации серного ангидрида в исходной газовой смеси на состав и выход продукта, результаты приведены на рис. 3. Количество SO<sub>3</sub> при данном исследовании оставалось постоянным, а концентрация изменялась за счет корректировки количества осушенного воздуха, подаваемого в реактор.

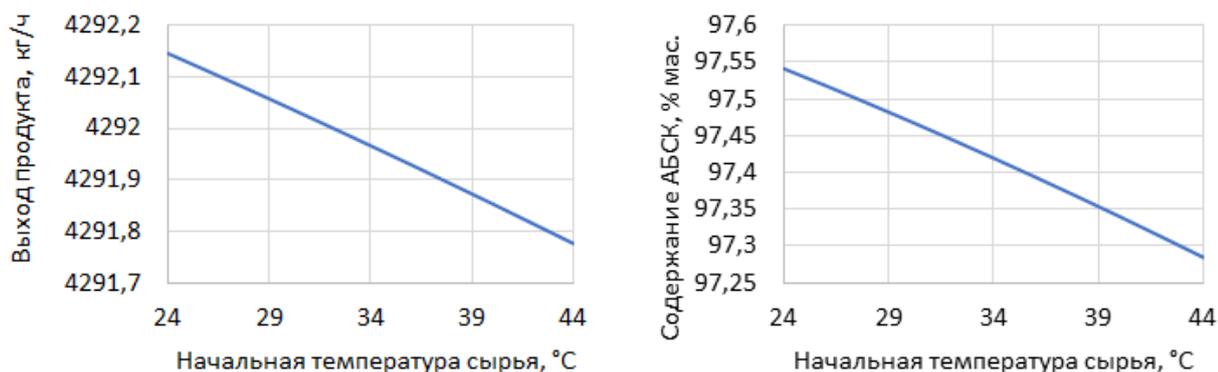
Таким образом, выход и доля целевого продукта сначала возрастают, что главным образом обусловлено ростом степени превращения исходного сырья, затем, достигая максимума, снижается, что обусловлено снижением скорости массопереноса серного ангидрида.

Для достижения оптимального режима работы реактора при сульфировании фракции C<sub>9</sub>–C<sub>14</sub> необходимо поддерживать концентрацию SO<sub>3</sub> близкой к 5,2 % об.



**Рис. 4.** Влияние концентрации серного ангидрида в исходной газовой смеси на массовый выход продукта и содержание АБСК

**Fig. 4.** Influence of sulfuric anhydride concentration in the initial gas-air mixture on the product mass yield and ABSA content



**Рис. 5.** Влияние температуры сырья на массовый выход и содержание целевого продукта в выходном потоке  
**Fig. 5.** Raw material temperature influence on the mass yield and the target product content in the output stream

#### Влияние температуры на состав и выход АБСК

Регулирование температуры процесса происходит за счет изменения температуры подаваемого в реактор сырья, а компенсация выделяемого тепла происходит за счет охлаждающей рубашки. На основе разработанной математической модели было проведено исследование влияния температуры сырья на выход и состав продукта, результаты которого представлены на рис. 5, температура охлаждающей воды в рубашке реактора при этом оставалась постоянной.

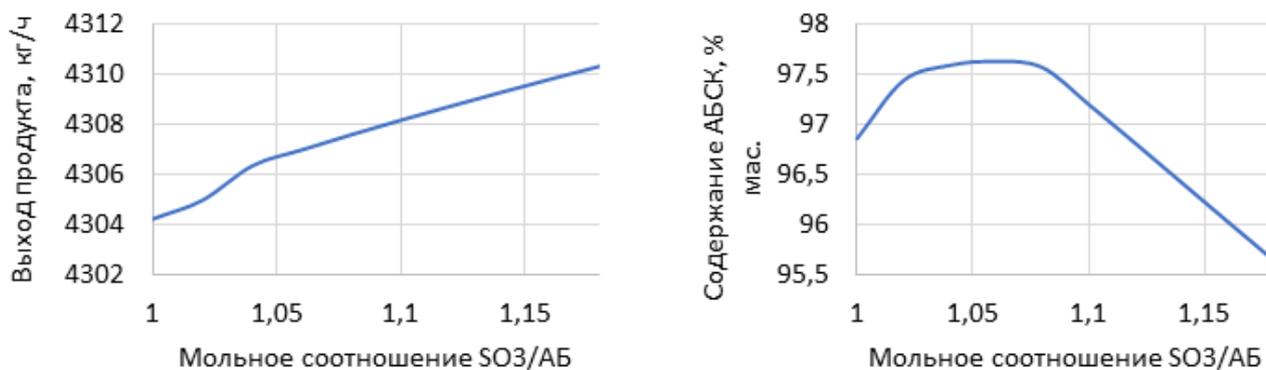
Таким образом, температура сырья на входе в реактор незначительно влияет на состав конечного продукта за счет постоянства температуры охлаждающей воды. Тем не менее с увеличением температуры доля АБСК в продуктивном потоке уменьшается, а доля сульфонов увеличивается, что обусловлено кинетикой процесса, а точнее – большим увеличением скорости побочных реакций в процессе сульфирования.

Температура протекания процесса должна быть максимально низкой, однако не должна быть менее 25–28 °C, так как в противном случае наблю-

дается нежелательный рост вязкости органической жидкости.

#### Влияние соотношения реагентов на состав и выход АБСК

Немаловажным параметром управления технологическим процессом сульфирования алкилбензолов является соотношение реагентов – сульфорирующего агента  $\text{SO}_3$  к АБ [21–25]. Данную величину наиболее корректно рассматривать в мольном отношении количества веществ, так как на реальном производстве при относительно постоянном массовом расходе АБ 3200 кг/ч с отклонениями  $\pm 5$  кг/ч мольный расход колеблется более значительно ввиду непостоянства состава, получаемого в блоке алкилирования. Из практики известно, что наиболее оптимальным мольным соотношением  $\text{SO}_3/\text{АБ}$  является 1,08 для фракции АБ  $\text{C}_9\text{--C}_{14}$ . Проведя исследование влияния данного параметра, было подтверждено, что заложенные в математическую модель физико-химические закономерности процесса сульфирования адекватны.



**Рис. 6.** Влияние мольного соотношения реагентов на массовый выход и содержание целевого продукта в выходном потоке

**Fig. 6.** Effect of molar ratio of reagents on the mass yield and content of the target product in the output stream

На рис. 6 представлено влияние изменения мольного соотношения реагентов на состав и количество получаемого продукта. Массовый расход ожидаемо увеличивается, так как большее количество  $\text{SO}_3$  переходит в жидкую фазу и образует какие-либо продукты, о чем также свидетельствует уменьшение содержания непрореагировавших АБ, иными словами, одновременно с тем увеличивается конверсия. Однако наблюдается резкое увеличение содержания целевого продукта при мольном соотношении до 1,02, что обусловлено кинетикой и массообменным процессом, в области от 1 до 1,02 главным образом исключительно массообменным процессом. В области с мольным соотношением от 1,02 до 1,08 наблюдается «полка» максимального выхода целевого продукта с небольшим ростом, а при мольном соотношении реагентов более 1,08 наблюдается резкое снижение выхода целевого продукта. В последней области имеет место быть избыточное количество сульфировющего агента, процесс протекает исключительно в кинетической области и наблюдается пересульфирование, что можно отследить по увеличению содержания серной кислоты и резкому увеличению содержания ангидридов алкилбензолсульфокислот, несмотря на снижение концентрации сульфонов.

Таким образом, в процессе сульфирования стоит поддерживать мольное соотношение  $\text{SO}_3/\text{АБ}$  в ин-

тервале 1,05–1,08, т. к. строгое поддержание соотношения 1,08 технически затруднительно, а превышение данного значения оказывает более негативный эффект по сравнению со снижением.

### Заключение

Благодаря выполненным численным исследованиям процесса сульфирования алкилбензолов в пленочном реакторе и анализу полученных закономерностей была разработана и верифицирована математическая модель, пригодная для оптимизации процесса получения АБСК в промышленных масштабах. Влияние входных параметров на выход АБСК было исследовано с использованием программы, разработанной на языке программирования Python. Данная программа решает такие задачи, как автоматизированное чтение исходных данных, проведение расчетов состава и выхода продуктов при изменении основных управляющих параметров, автоматизированный вывод полученных результатов.

Расчеты по модели показали, что при прочих равных исходных параметрах необходимо поддерживать концентрацию  $\text{SO}_3$  близкой к 5,2 % об., температуру – в диапазоне 25–28 °С, мольное соотношение  $\text{SO}_3/\text{АБ}$  – в интервале 1,05–1,08. При данных условиях достигается наиболее высокий выход продукта с высоким содержанием АБСК в выходном потоке.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев П.В., Козлов Н.А., Петрова С.Н. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств. – Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2007. – 116 с.
2. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. – СПб: Изд-во «Профессия», 2004. – 240 с.
3. Aslamova V.S., Troshkin O.A., Sherstyuk A.N. New concurrent cyclone with intermediate dust sampling // Chemical and Petroleum Engineering. – 1991. – V. 27 (1). – P. 37–39.
4. Development of the expert system of electrical equipment setup based on logic with vector semantics / L.V. Arshinsky, V.L. Arshinsky, M.P. Dunaev, A.M. Dunaev, V.S. Aslamova // Far East Journal of Electronics and Communications. – 2017. – V.17 (5). – P. 1119–1125.
5. Глик П.А. Управление активностью Pt-катализатора дегидрирования при пониженном мольном соотношении водород/сырье // Функциональные материалы: разработка, исследование, применение. Сборник тезисов докладов III Всероссийского конкурса научных докладов студентов. – Томск, 2015. – С. 115.
6. Францина Е.В. Прогнозирование работы промышленного реактора дегидрирования высших алканов с использованием нестационарной кинетической модели: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2011. – 22 с.
7. Юрьев Е.М. Повышение эффективности процесса гидрирования высших алкадиенов  $\text{C}_9$ – $\text{C}_{14}$  методом математического моделирования: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2008. – 22 с.
8. Романовский Р.В. Совершенствование процессов получения моноолефинов  $\text{C}_9$ – $\text{C}_{14}$  в реакторах с неподвижным слоем катализатора: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2008. – 21 с.
9. Фетисова В.А. Повышение эффективности процесса алкилирования бензола высшими олефинами с использованием метода математического моделирования: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2012. – 21 с.
10. Attar M.B. Production of Linear Alkybenzene Sulfonic Acid (LAS) at high pressure in supercritical carbon dioxide medium. – Waterloo, Ontario, Canada: University of Waterloo, 2010. – 115 p.
11. Lanteri A. Sulfonation and sulfation technology // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1978. – № 55. – P. 128–133.
12. Соколов В.Н., Доманский И.В. Газожидкостные реакторы. – Л.: Изд-во «Машиностроение», 1976. – 216 с.
13. Riazi M.R. Characterization and properties of petroleum fractions // ASTM International. – 2005. – 407 p.
14. Denis J., Briant J., Hipeaux J.C. Lubricant properties analysis and testing / Translated to English by G. Dobson. – Paris: Technip, 1997. – 432 p.
15. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Изд-во «Альянс», 2014. – 750 с.
16. Колдоба Е.В. Метод построения констант фазового равновесия многокомпонентных растворов // Математическое моделирование. – 2018. – Т. 30. – № 4. – С. 84–96 URL: [http://intsysjournal.org/articles/is2002/11\\_koldoba.pdf](http://intsysjournal.org/articles/is2002/11_koldoba.pdf) (дата обращения 15.06.2023).

17. Абросимов В.Ф. Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей. – М.: Изд-во «Химия», 1974. – 248 с.
18. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state // *Chemical Engineering Science*. – 1972. – V. 27. – Iss. 6. – P. 1197–1203.
19. Peng D.Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1976. – V. 15. – P. 59–64.
20. Патрихин М.Ю. Моделирование процесса низкотемпературной сепарации газа // *Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXIII международной конференции студентов и молодых ученых*. – Томск, 2022. – Т. 2. – С. 89–91.
21. Математическое моделирование работы установки сульфирования линейного алкилбензола в многотрубном пленочном реакторе / Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, И.М. Долганов, И.О. Долганова, А.А. Зыкова // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2020. – № 12. – С. 22–28.
22. Extending the duration of inter-washing cycles of a multi-tube reactor for linear alkylbenzenes sulfonation / I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, A.A. Zyкова, E.D. Ivanchina, E.N. Ivashkina // *Petroleum and Coal*. – 2021 – V. 64 (3). – P. 547–551.
23. Influence of flowrate and composition of the alkanes dehydrogenation process feedstock on by-products concentration in the linear alkylbenzene sulfonic acid manufacturing technology / E.D. Ivanchina, E.N. Ivashkina, I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, A.A. Zyкова, M.A. Pasyukova // *Catalysis Today*. – 2021 – V. 378. – P. 1–15.
24. Linear alkylbenzenes sulfonation: design of film reactor and its influence on the formation of deactivating components technology / E.D. Ivanchina, E.N. Ivashkina, I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, A.A. Zyкова, M.A. Pasyukova // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2020. – V. 23 – № 6. – P. 1007–1015.
25. Development of a diffusion mathematical model for the sulfonation of linear alkylbenzenes with sulfuric anhydride in a multitube film reactor / A. Solopova, I. Dolganov, I. Dolganova, E. Ivanchina, E. Ivashkina // *Petroleum and Coal*. – 2021. – № 3. – P. 818–823.

## REFERENCES

1. Nikolaev P.V., Kozlov N.A., Petrova S.N. *Osnovy khimii i tekhnologii proizvodstva sinteticheskikh moyushchikh sredstv* [Fundamentals of chemistry and production technology of synthetic detergents]. Ivanovo, State University of Chemical Technology Publ., 2007. 116 p.
2. Lange K.R. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva: sintez, svoystva, analiz, primeneniye* [Surfactants: synthesis, properties, analysis, application]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2004. 240 p.
3. Aslamova V.S., Troshkin O.A., Sherstyuk A.N. New concurrent cyclone with intermediate dust sampling. *Chemical and Petroleum Engineering*, 1991, vol. 27 (1), pp. 37–39.
4. Arshinsky L.V., Arshinsky V.L., Dunaev M.P., Dunaev A.M., Aslamova V.S. Development of the expert system of electrical equipment setup based on logic with vector semantics. *Far East Journal of Electronics and Communications*, 2017, vol. 17 (5), pp. 1119–1125.
5. Glik P.A. Upravlenie aktivnostyu Pt-katalizatora degidrirovaniya pri ponizhenom molnom sootnoshenii vodorod/syre [Controlling the activity of Pt-catalyst dehydrogenation at a reduced hydrogen/feedstock molar ratio]. *Funktsionalnye materialy: razrabotka, issledovanie, primeneniye. Sbornik tezisev dokladov III Vserossiyskogo konkursa nauchnykh dokladov studentov* [Functional materials: development, research, application. Collection of abstracts of the III All-Russian competition of scientific reports of students]. Tomsk, TPU Publ. House, 2015. pp. 115.
6. Frantsina E.V. *Prognozirovaniye raboty promyshlennogo reaktora degidrirovaniya vysshikh alkanov s ispolzovaniem nestatsionarnoy kineticheskoy modeli*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Forecasting an industrial reactor operation for dehydrogenation of higher alkanes using a non-stationary kinetic model. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2011. 22 p.
7. Yuryev E.M. *Povysheniye effektivnosti protsessov gidrirovaniya vysshikh alkadienov C9–C14 metodom matematicheskogo modelirovaniya*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Improving the efficiency of hydrogenation of higher alkadienes C9–C14 by mathematical modeling. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2008. 22 p.
8. Romanovsky R.V. *Sovershenstvovaniye protsessov polucheniya monoolefinov S9–S14 v reaktorakh s nepodvizhnym sloem katalizatora*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Improving the processes of obtaining C9–C14 monoolefins in reactors with a fixed catalyst bed. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2008. 22 p.
9. Fetisova V.A. *Povysheniye effektivnosti protsessov alkilirovaniya benzola vysshimi olefinami s ispolzovaniem metoda matematicheskogo modelirovaniya*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Improving the efficiency of benzene alkylation with higher olefins using the method of mathematical modeling. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2012. 21 p.
10. Attar M.B. *Production of Linear Alkylbenzene Sulfonic Acid (LAS) at high pressure in supercritical carbon dioxide medium*. Waterloo, Ontario, Canada, The University of Waterloo, 2010. 115 p.
11. Lanteri A. Sulfonation and sulfation technology. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1978, no. 55, pp. 128–133.
12. Sokolov V.N., Domansky I.V. *Gazozhidkostnyye reaktory* [Gas-liquid reactors]. Leningrad, Mashinostroenie Publ., 1976. 216 p.
13. Riazi M. R. Characterization and properties of petroleum fractions. *ASTM International*, 2005. 407 p.
14. Denis J., Briant J., Hipeaux J.C. *Lubricant properties analysis and testing*. Translated to English by G. Dobson. Paris, Technip, 1997. 432 p.
15. Kasatkin A.G. *Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Basic processes and devices of chemical technology]. Moscow, Alyans Publ., 2014. 750 p.
16. Koldoba E.V. Method for constructing phase equilibrium constants for multicomponent solutions. *Mathematical modeling*, 2018, vol. 30, no. 4, pp. 84–96. In Rus. Available at: [http://intsysjournal.org/articles/is2002/11\\_koldoba.pdf](http://intsysjournal.org/articles/is2002/11_koldoba.pdf) (accessed 15 June 2023).
17. Abrosimov V.F. *Metody rascheta teplofizicheskikh svoystv gazov i zhidkostey* [Methods for calculating the thermophysical properties of gases and liquids]. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 248 p.
18. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 1972, vol. 27, no. 6, pp. 1197–1203.

19. Peng D.Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976, vol. 15, pp. 59–64.
20. Patrikhin M.Yu. Modelirovanie protsessa nizkotemperaturnoy separatsii gaza [Modeling low-temperature gas separation]. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya v XXI veke. Materialy XXIII mezhdunarodnoy konferentsii studentov i molodykh uchenykh* [Chemistry and chemical technology in the XXI century. Materials of the XXIII International Conference of Students and Young Scientists]. Tomsk, TPU Publ. House, 2022. Vol. 2, pp. 89–91.
21. Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Dolganov I.M., Dolganova I.O., Zykova A.A. Matematicheskoe modelirovanie raboty ustanovki sulfirovaniya lineynogo alkilbenzola v mnogotrubnom plenochnom reaktore [Mathematical modeling of a linear alkylbenzene sulfonation unit operation in a multitube film reactor]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2020, no. 12, pp. 22–28.
22. Dolganova I.O., Dolganov I.M., Zykova A.A., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N. Extending the duration of inter-washing cycles of a multi-tube reactor for linear alkylbenzenes sulfonation. *Petroleum and Coal*, 2021, vol. 64 (3), pp. 547–551.
23. Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Dolganova I.O., Dolganov I.M., Zykova A.A., Pasyukova M.A. Influence of flowrate and composition of the alkanes dehydrogenation process feedstock on by-products concentration in the linear alkylbenzene sulfonic acid manufacturing technology. *Catalysis Today*, 2021, vol. 378, pp. 1–15.
24. Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Dolganova I.O., Dolganov I.M., Zykova A.A., Pasyukova M.A. Linear alkylbenzenes sulfonation: design of film reactor and its influence on the formation of deactivating components technology. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2020, vol. 23, no. 6, pp. 1007–1015.
25. Solopova A., Dolganov I., Dolganova I., Ivanchina E., Ivashkina E. Development of a diffusion mathematical model for the sulfonation of linear alkylbenzenes with sulfuric anhydride in a multitube film reactor. *Petroleum and Coal*, 2021, no. 3, pp. 818–823.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Елена Николаевна Ивашкина**, доктор технических наук, профессор отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; ivashkinaen@tpu.ru; <http://https:orcid.org/0000-0003-3984-1352>

**Ирэна Олеговна Долганова**, кандидат технических наук, младший научный сотрудник отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; dolganovaio@tpu.ru; <http://https:orcid.org/0000-0002-8536-0501>

**Игорь Михайлович Долганов**, кандидат технических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; dolganovim@tpu.ru; <http://https:orcid.org/0000-0002-9848-4933>

**Анастасия Александровна Зыкова**, кандидат технических наук, инженер отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; anastasiasolopova@ro.ru; шифр специальности ВАК: 2.6.13.

**Денис Юрьевич Сладков**, магистрант отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; sdu76@tpu.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Elena N. Ivashkina**, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; ivashkinaen@tpu.ru;

<http://https:orcid.org/0000-0003-3984-1352>

**Irena O. Dolganova**, Cand. Sc., Senior Researcher, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; dolganovaio@tpu.ru; <http://https:orcid.org/0000-0002-8536-0501>

**Igor M. Dolganov**, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; dolganovim@tpu.ru; <http://https:orcid.org/0000-0002-9848-4933>

**Anastasiya A. Zykova**, Cand. Sc., Engineer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; anastasiasolopova@ro.ru

**Denis Y. Sladkov**, Master Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; sdu76@tpu.ru

Поступила в редакцию: 29.06.2023

Поступила после рецензирования: 18.08.2023

Принята к публикации: 11.09.2023

Received: 29.06.2023

Revised: 18.08.2023

Accepted: 11.09.2023