

УДК 66.011

DOI: 10.18799/24131830/2025/7/5105

Шифр специальности ВАК: 2.6.13, 2.6.10

Научная статья

Интенсификация жидкофазных процессов синтеза линейных алкилбензосульфокислот в условиях дезактивации реакционных сред

И.О. Долганова✉, И.М. Долганов, Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉dolganovaio@tpu.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования заключается в необходимости повышения эффективности производства алкилбензосульфокислот как полуфабрикатов синтетических моющих средств с хорошими моющими характеристиками и высокой биологической разлагаемостью, потребление которых растет на мировом рынке со среднегодовым темпом 3,3 %. Применение современных методов мониторинга и контроля параметров реакции в режиме реального времени позволит оптимизировать технологический процесс и обеспечить стабильность качества алкилбензосульфокислот, обуславливая оптимальную активность реакционной среды. *Цель:* совершенствование жидкофазных процессов получения алкилбензосульфокислот в промышленных реакторах в условиях дезактивации реакционных сред с использованием нестационарных математических моделей. *Объект:* установка синтеза алкилбензосульфокислот. *Методы:* метод математического моделирования многокомпонентных нестационарных химико-технологических процессов нефтепереработки и нефтехимии, квантово-химические методы расчета термодинамических функций, численные методы решения систем нелинейных дифференциальных уравнений. *Результаты.* Были разработаны математические модели реакторов реакционных процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов, которые позволяют рассчитывать активность HF-катализатора алкилирования в зависимости от количества кислото-растворимых масел в реакторе и динамику изменения активности реакционной среды процесса сульфирования в зависимости от концентрации высоковязких тетрелинов и сульфонов. Предложена методика расчета текущей и оптимальной активности HF-катализатора на стадии алкилирования, которая позволяет точно оценить влияние концентрации кислото-растворимых масел на активность катализатора и оптимизировать технологический режим для поддержания его активности на оптимальном уровне. Получены результаты оптимизационного расчета соотношения SO₃/алкилбензолы в процессе сульфирования алкилбензолов с различным содержанием легких ароматических соединений с боковым радикалом C₁–C₄ в сырье.

Ключевые слова: алкилбензосульфокислота, алкилирование, сульфирование, реакционная среда, дезактивация

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ 25-23-00458.

Для цитирования: Долганова И.О., Долганов И.М., Ивашкина Е.Н. Интенсификация жидкофазных процессов синтеза линейных алкилбензосульфокислот в условиях дезактивации реакционных сред // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 7. – С. 133–142. DOI: 10.18799/24131830/2025/7/5105

UDC 66.011

DOI: 10.18799/24131830/2025/7/5105

Scientific paper

Intensification of liquid-phase processes for the synthesis of linear alkylbenzenesulfonic acids under conditions of the reaction media deactivation

I.O. Dolganova✉, I.M. Dolganov, E.N. Ivashkina

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉dolganovaio@tpu.ru

Abstract. Relevance. The need to improve the efficiency of production of alkylbenzenesulfonic acids as semi-finished products of synthetic detergents with good detergent characteristics and high biodegradability, the consumption of which is growing in the world market at an average annual rate of 3.3%. The use of modern methods and parameters for monitoring the state in time mode allows for the optimization of the technological process and ensures the stability of the quality of alkylbenzene sulfonic acids, conditioning the optimal activity of the traditional environment. **Aim.** Improvement of liquid-phase processes for obtaining alkylbenzenesulfonic acids in industrial reactors under conditions of deactivation of reaction media using non-stationary mathematical models. **Object.** Alkylbenzenesulfonic acid synthesis unit. **Methods.** Method of mathematical modeling of multicomponent non-stationary chemical-technological processes of oil refining and petrochemistry, quantum-chemical methods for calculating thermodynamic functions, numerical methods for solving systems of nonlinear differential equations. **Results.** The authors have developed the mathematical models of reactors for the reaction processes of benzene alkylation with olefins and alkylbenzene sulfonation, which make it possible to calculate the activity of the HF alkylation catalyst depending on the amount of heavy aromatic compounds in the reactor and the dynamics of changes in the activity of the reaction medium of sulfonation depending on the concentration of high-viscosity components. The proposed method for calculating the current and optimal activity of the HF catalyst at the alkylation stage allows one to accurately assess the effect of the concentration of heavy aromatic compounds on the catalyst activity and optimize the process mode to maintain its activity at an optimal level. The results of the optimization calculation of the SO_3 /alkylbenzenes ratio in alkylbenzenes sulfonation with different contents of light aromatic compounds in the feedstock are obtained.

Keywords: alkylbenzenesulfonic acid, alkylation, sulfonation, reaction medium, deactivation

Acknowledgements: The research was supported by the Russian Science Foundation (project no. 25-23-00458).

For citation: Dolganova I.O., Dolganov I.M., Ivashkina E.N. Intensification of liquid-phase processes for the synthesis of linear alkylbenzenesulfonic acids under conditions of the reaction media deactivation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 7, pp. 133–142. DOI: 10.18799/24131830/2025/7/5105

Введение

В настоящее время остро стоит вопрос о повышении ресурсоэффективности промышленных производств. В условиях дефицита импортных технологических решений, оборудования, отсутствия зарубежного лицензированного программного обеспечения данная проблема является особенно актуальной. Решением является разработка и внедрение отечественных цифровых инструментов, способных обеспечивать и прогнозировать эффективную работу существующих промышленных установок, а также определять оптимальные стратегии при проектировании новых.

Производство алкилбензосульфокислот (АБСК) – ключевой этап в создании современных синтетических моющих средств (СМС). Высокие моющие характеристики и биоразлагаемость АБСК определяют их востребованность, однако технологический процесс их получения сопряжен с серьезными вызовами, требующими комплексного подхода к оптимизации. Несмотря на преимущества жидкофазных реакторов – возможность эффективного теплообмена и гомогенизации – достижение максимальной эффективности производства АБСК ограничивается рядом факторов. Технология производства АБСК представляет собой многостадийный процесс, заключительными стадиями которого являются каталитическое HF-алкилирование бензола олефинами и некаталитическое сульфирование полученных алкилбензолов (АБ) [1–4].

В процессе реакций образуются дезактивирующие вещества, снижающие активность катализатора и нарушающие однородность реакционной сме-

си. Это приводит к снижению выхода целевого продукта и ухудшению качества АБСК. Кислоторастворимые масла (КРМ) образуются при алкилировании бензола алкенами в присутствии HF и представлены моноциклическими ароматическими углеводородами с непредельной боковой цепью. Неравномерное распределение компонентов в реакционной среде снижает эффективность как каталитического, так и некаталитического этапов. Сложность многостадийного процесса требует точного контроля параметров реакции на каждом этапе: температуры, давления, концентрации реагентов и времени контакта.

Применение современных методов мониторинга и контроля параметров реакции в режиме реального времени позволит оптимизировать технологический процесс и обеспечить стабильность качества АБСК, обуславливая оптимальную активность реакционной среды. Под активностью реакционной среды понимается ее способность в некаталитическом процессе обеспечивать скорость протекания реакций и селективность по целевым продуктам. В случае процесса сульфирования алкилбензолов эта способность реакционной среды снижается при образовании высоковязких компонентов (ВВК) – тетралинов и сульфонов, присутствие которых в тонкой пленке алкилбензола затрудняет диффузию молекул SO_3 в жидкую фазу.

Исследования [5–8] внесли значительный вклад в понимание роли этих компонентов в изменение активности реакционных сред жидкофазных процессов. Учеными было установлено, что дезактивация может осуществляться за счет двух основных

механизмов: образования кислоторастворимых масел, образующихся с кислотным катализатором алкилирования и образования высоковязких сульфонов в процессе сульфирования АБ. Тип дезактивирующего компонента и его концентрация обусловлены конкретными условиями процесса и составом сырья.

Экспериментальный поиск оптимальных параметров алкилирования – длительный и трудоемкий процесс. Именно поэтому все большую популярность приобретают методы математического моделирования. Они позволяют симулировать процессы в широком диапазоне параметров, предсказывать выход целевого продукта и оптимизировать технологический режим, минимизируя затраты материальных и энергетических ресурсов.

Наиболее детально с точки зрения моделирования изучены процессы алкилирования изобутана с бутиленами [9] и алкилирования бензола короткоцепочечными олефинами – этиленом [10, 11], пропиленом [12–14]. Моделирование процессов алкилирования бензола олефинами C_{10+} – одного из ключевых процессов синтеза алкилбензосульфокислот – охвачено лишь для индивидуальных компонентов (в основном C_{12}) [14–17], в то время как сырье реальной промышленной установки алкилирования является многокомпонентным, и неизбеж-

ное содержание в нем даже незначительных количеств таких побочных соединений, как диолефины, легкие ароматические соединения, может значительно снизить эффективность протекания процесса. Математические модели различной точности описания работы реакторов сульфирования АБ [18, 19] освещены в исследованиях мирового уровня, однако ни в одном из них не описаны закономерности дезактивации реакционной среды при образовании высоковязких компонентов.

Таким образом, к настоящему времени не предложено надежных способов повышения эффективности производства АБСК в условиях дезактивации реакционных сред. Цель настоящей работы заключается в интенсификации жидкофазных процессов получения алкилбензосульфокислот в промышленных реакторах в условиях дезактивации реакционных сред с использованием в качестве инструмента нестационарных математических моделей.

Объекты и методика исследования

Технологическая схема производства АБСК включает в себя блоки дегидрирования фракции парафинов C_9-C_{14} , гидрирования диолефинов, HF-алкилирования бензола олефинами с получением АБ; сульфирования АБ серным ангидридом (SO_3) с получением АБСК (рис. 1).

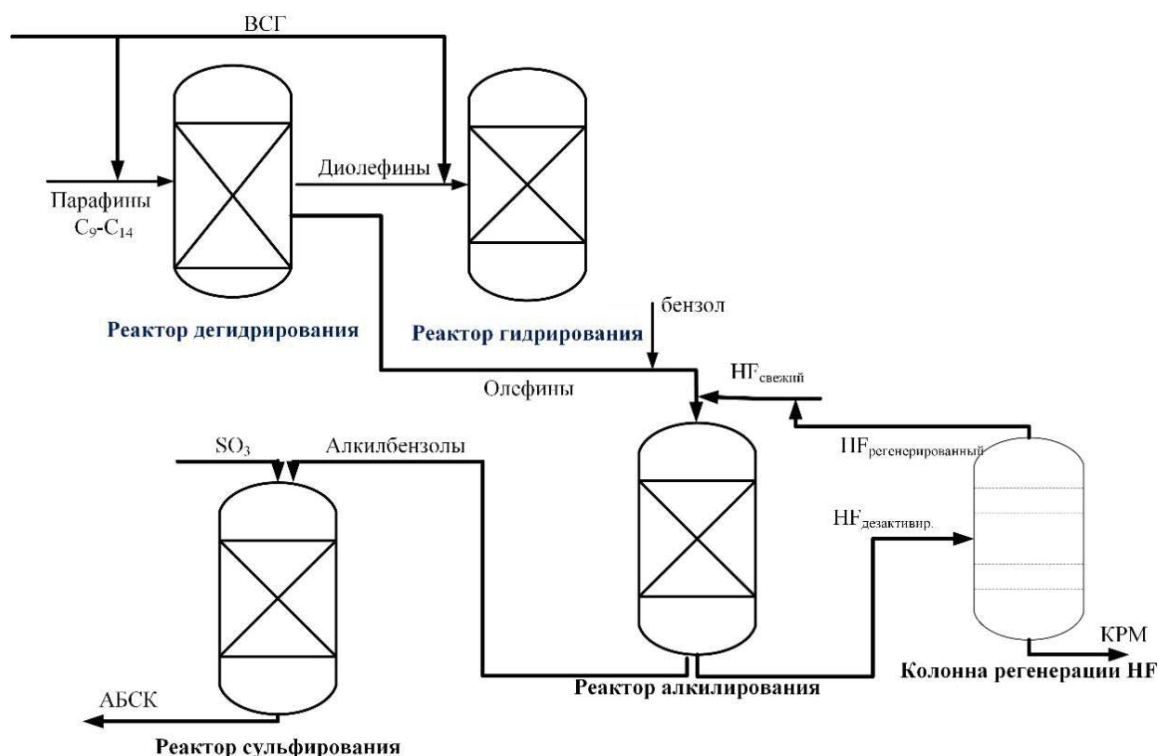


Рис. 1. Блок-схема комплекса производства АБСК: ВСГ – водородсодержащий газ; КРМ – кислоторастворимые масла
Fig. 1. Block diagram of the alkylbenzenesulfonic acid (ABSA) production complex: BCG – hydrogen-containing gas; KPM – acid-soluble oils

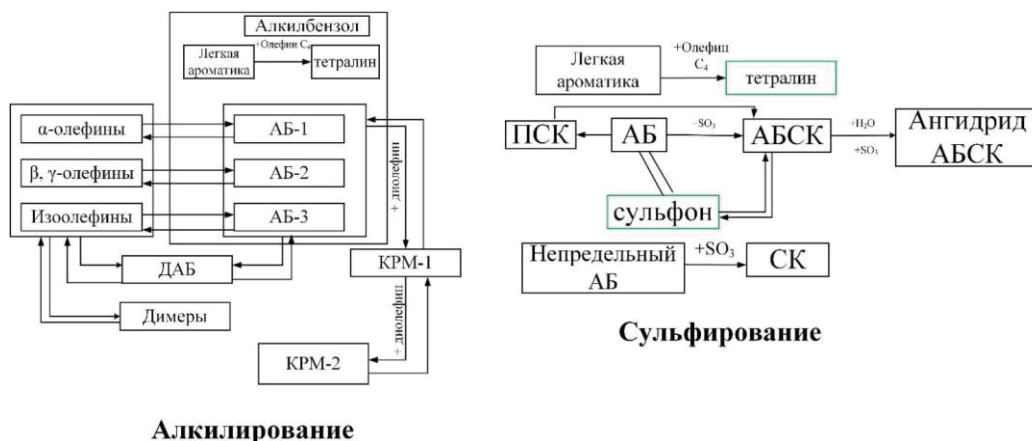


Рис. 2. Схема превращения углеводородов в технологии производства АБСК: ДАБ – диалкилбензолы; КРМ-1 и КРМ-2 – кислоторастворимые масла 1-го и 2-го типов; АБ-1...3 – 1...3-фенилалканы; ПСК – пиросульфоновая кислота, Легкая ароматика – легкие ароматические соединения с углеводородным радикалом C₁–C₄; СК – продукт сульфирования алкилбензола в боковую цепь

Fig. 2. Reaction network of hydrocarbon conversion in ABSA production technology: ДАБ – dialkylbenzenes; КРМ-1 and КРМ-2 – acid-soluble oils of types 1 and 2; АБ-1...3 – 1...3-phenylalkanes; ПСК – pyrosulfonic acid, Light aromatics – light aromatic compounds with a hydrocarbon radical C₁–C₄; СК – a product of alkylbenzene sulfonation into a side chain

Установление природы дезактивирующих компонентов

На основании оценки термодинамической вероятности превращений углеводородов составлен список реакций, протекающих в процессе HF-алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ SO₃ в пленочном реакторе.

При производстве АБСК образуются дезактивирующие компоненты. На стадии алкилирования такими соединениями являются КРМ, представляющие собой ароматические соединения с сопряженной двойной связью, связывающие HF в каталитически-неактивный комплекс, а на стадии сульфирования – высоковязкие тетралины и сульфоны (вязкость составляет 726,1 и 520 сСт соответственно, в то время как максимально допустимая вязкость АБСК составляет 175 сСт).

С учётом вышеописанных превращений составлена схема превращений компонентов в технологии синтеза АБСК (рис. 2).

Компонентами, снижающими активность реакционной среды на стадии алкилирования бензола олефинами, являются КРМ, а на стадии сульфирования АБ–ВВК, представленные тетралинами и сульфонами.

Образующиеся в процессе алкилирования КРМ имеют следующее строение (рис. 3):

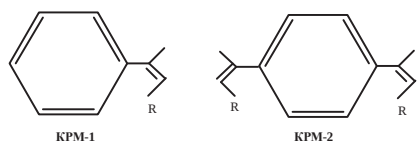


Рис. 3. Строение КРМ различных типов

Fig. 3. Structure of different types of acid soluble oil (ASO)

Математические модели процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов

Математическое моделирование процесса алкилирования бензола олефинами

Результаты расчета термодинамических характеристик реакций, протекающих в процессе алкилирования, с использованием программного пакета Gaussian представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты расчета термодинамических характеристик реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола олефинами C₁₂ (при T – 328 K, P – 0,5 МПа)

Table 1. Results of calculation of thermodynamic characteristics of reactions occurring in benzene alkylation with C₁₂ olefins (at T – 328 K, P – 0.5 MPa)

Реакция Reaction	ΔG	ΔH
	кДж/моль kJ/mole	
Бензол+α-олефинов→2-фенилалканы Benzene+α-olefins→2-phenylalkanes	-33,7±3,6	-94,4±9,4
Бензол+β,γ,η-олефинов → 1...3-фенилалканы Benzene+β,γ,η-olefins → 1...3-phenylalkanes	-26,8±3,1	-71,8±7,2
Бензол+разветвленные олефины→ нелинейные АБ Benzene+branched olefins → nonlinear AB	-10,1±1,1	-10,1±1,1
АБ+α-олефинов→ДАБ AB+α-olefins→DAB	-10,5±1,1	-76,4±7,6
Олефины→димеры Olefins→dimers	-13,25±1,3	-66,6±6,7
АБ+диолефины→КРМ-1 AB+diolefins→ASO-1	-52,1±2,1	-85,0±1,8
АБ+непредельные диолефины→КРМ-2 AB+unsaturated diolefins→ASO-2	-47,8±1,5	-82,6±2,5

После оценки гидродинамического режима в реакторе алкилирования ($Pe=59100$) принято допущение, что в реакторе поддерживается гидродинамический режим идеального вытеснения, была записана математическая модель в следующем виде:

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

Начальные условия: 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^{cm} – массовая теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг·К); ρ^{cm} – плотность реакционной смеси, кг/м³; T – температура, К; $(-\Delta H_j)$ – теплота j -й химической реакции, Дж/моль; N – количество реакций, протекающих в химическом реакторе.

Мерой активности HF-катализатора является отношение текущего свободного количества HF, не связанной с КРМ, к начальному количеству чистого катализатора.

Для описания дезактивации катализаторов применяют линейные, степенные (чаще квадратичные), экспоненциальные и логарифмические зависимости. Наш многолетний опыт по моделированию различных сложных систем позволяет сделать заключение, что для математического описания дезактивации промышленных катализаторов многокомпонентных промышленных процессов, осложненных образованием дезактивирующих компонентов (скорость образования которых изменяется по ходу сырьевого цикла), наилучшие показатели сходимости расчетных и экспериментальных значений наблюдаются при использовании следующего выражения:

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

где a и a_0 – текущее и начальные значения активности HF, отн. ед.; α – фактор дезактивации; C_{TAP} – мольная доля ТАР в реакторе, дол. ед. При $C_{TAP}=0$ $\alpha=1$; при $C_{TAP}=1$ $\alpha=0$.

В данном случае активность HF-катализатора рассчитывалась дифференциально, с использованием C_{TAP} , рассчитанных на малых интервалах времени контакта. Тогда

$$W_j = W'_j \cdot a,$$

где W'_j – скорость химической реакции без учета дезактивации.

Математическое моделирование процесса сульфирования алкилбензолов

Результаты расчета термодинамических характеристик реакций, протекающих в процессе суль-

фирования алкилбензолов, с использованием программного пакета Gaussian представлены в табл. 2.

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

Table 2. Results of calculation of thermodynamic characteristics of reactions occurring alkylbenzenes sulfonation (at $T = 308$ K, $P = 0.04$ MPa)

Реакция Reaction	ΔG	ΔH
	кДж/моль/[kJ/mole]	
АБ+SO ₃ →АБСК AB+SO ₃ →ABSA	-236±5,7	-212,5±4,1
АБСК+АБ↔сульфон+H ₂ O ABSA+AB↔sulfone+H ₂ O	-1,2±0,1	-230,2±2,6
ПСК+АБСК→ангидридАБСК+H ₂ SO ₄ PSA+ABSA→ABSA anhydride+H ₂ SO ₄	-48,1±1,2	-164,1±1,2
АБ+2SO ₃ →ПСК AB+2SO ₃ →pyrosulfonic acid (PSA)	-93,6±2,0	-184,2±3,0
ПСК+АБ→2 АБСК PSA+AB→2 ABSA	-37,1±2,0	-143,2±2,5
ангидрид АБСК+H ₂ O→2АБСК ABSA anhydride+H ₂ O→2ABSA	-189,6±2,1	-155,7±2,5
АБ+SO ₃ →эфир+ H ₂ O AB+SO ₃ →ether+ H ₂ O	-34,1±1,3	-163,1±1,3
эфир+H ₂ O→спирт ester+H ₂ O→alcohol	-93,4±2,2	-190,0±3,5
непредельный АБ+SO ₃ →СК unsaturated AB+SO ₃ →SK	-216±4,6	-199,1±1,3
непредельный АБ+SO ₃ →сультон unsaturated AB+SO ₃ →sultone	-262,1±9,05	-170,0±1.1
Легкая ароматика→толуол+олефин C ₄ 4 олефин C ₄ →гомологи тетралина Light aromatics→toluene + C ₄ olefin 4 olefin C ₄ →tetralin homologues	-58,7±1,3	-66,1±2.1
		Для брутто-реакции For brutto-reaction

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

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

$$\begin{cases} \frac{dC_i^k}{d\tau} = -\frac{\beta F \Delta C_i}{V_k} + \sum_{j=1}^N W_{ij}; \\ \frac{dC_{SO_3}^r}{d\tau} = -\frac{\beta F \Delta C_{SO_3}}{V_r}; \\ \rho^{cm} C_p^{cm} \frac{dT}{d\tau} = -\frac{K_T F_T \Delta T}{V_k} + \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j, \end{cases}$$

Граничные условия: при $\tau=0$ $C_i^k=C_{i0}^k$; $C_{SO_3}^r=C_{SO_3(0)}^r$; $T=T_0$, где C_i^k – концентрация i -го компонента в жидкой фазе, моль/м³; $C_{SO_3}^r$ – концентрация SO₃ в газовой фазе, моль/м³; ΔC_i – разность

концентраций компонентов, моль/м³; β – коэффициент массоотдачи, м/с; T – температура, К; 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_r и $V_{ж}$ – объемы газовой и жидкой фазы в реакционном пространстве, м³.

Таблица 3. Адекватность математических моделей процессов алкилирования бензола олефинами и сульфирования алкилбензолов по ключевым параметрам

Table 3. Adequacy of mathematical models of benzene alkylation with olefins and sulfonation of alkylbenzenes by key parameters

Алкилирование/Alkylation					
Выработка алкилбензолов Alkylbenzenes yield			Бромный индекс алкилбензола Alkylbenzenes bromine index		
Расчет Calculated	Эксперимент Experimental	Δ, %	Расчет Calculated	Эксперимент Experimental	Δ, %
кг/час/kg/hour			мг/100 г/mg/100 g		
6953,7	7064,6	1,6	3,5	3,5	0,0
6833,1	7125,2	4,1	3,3	3,2	3,1
6906,2	7122,7	3,0	3,3	3,2	3,1
6953,6	7064,6	1,6	3,5	3,5	0,0
6893,1	6763,6	1,9	3,3	3,2	3,1
6954,1	7064,6	1,6	3,3	3,2	3,1
6954,1	7064,6	1,6	3,5	3,5	0,0
Сульфирование/Sulfonation					
Доля алкилбензосульфокислоты в продуктовом потоке Alkylbenzenesulfonic acid in the product flow					
Расчет/Calculated		Эксперимент/Experimental		Δ, %	
мас. %/wt %					
96,8		96,4		0,4	
96,9		96,4		0,5	
96,5		96,8		0,3	
96,9		97,0		0,1	
96,9		96,9		0,0	
96,8		96,3		0,5	
97,0		96,3		0,7	

Разработанные математические модели процессов алкилирования и сульфирования проверены на адекватность путем сравнения экспериментальных и рассчитанных значений основных показателей работы реакторов (табл. 3).

Разработанные математические модели описывают процессы алкилирования бензола олефинами и сульфирования АБ с высокой степенью достоверности.

Повышение эффективности производства алкилбензосульфокислоты с использованием компьютерной моделирующей системы

Была разработана методика расчета оптимальной подачи HF в регенератор [18]:

$$V_{HF\text{рег}} = \frac{G_{KPM\text{реактор}}}{0,0058\rho_{HF}},$$

где $V_{HF\text{рег}}$ – объемный расход дезактивированного HF в регенератор, м³/ч; $G_{KPM\text{реактор}}$ – количество ТАР, образующихся в реакторе алкилирования бензола олефинами в час, кг/ч; ρ_{HF} – плотность HF, кг/м³.

Из вышеописанного следует, что оптимальный расход HF на регенерацию зависит от количества диолефинов, образующихся в процессе дегидрирования парафинов [15–17, 20]. На рис. 4 представлены полученные значения оптимальных расходов HF в регенератор.

Процесс алкилирования бензола олефинами, катализируемый HF, чувствителен к накоплению KPM в реакционной среде. Эти соединения, являясь побочными продуктами реакции, постепенно дезактивируют катализатор, снижая эффективность процесса и выход целевого продукта – алкилбензола. Разработанные математические модели позволяют предсказывать активность HF-катализатора в зависимости от концентрации ТАР. Это позволяет оптимизировать режим работы реактора, в частности регулировать подачу свежего катализатора и организовывать эффективный регенератор HF. Оптимальная подача HF в регенератор является критическим параметром, напрямую влияющим на увеличение выработки алкилбензола. Более точный контроль позволяет минимизировать потери катализатора и повысить производительность процесса [21, 22].

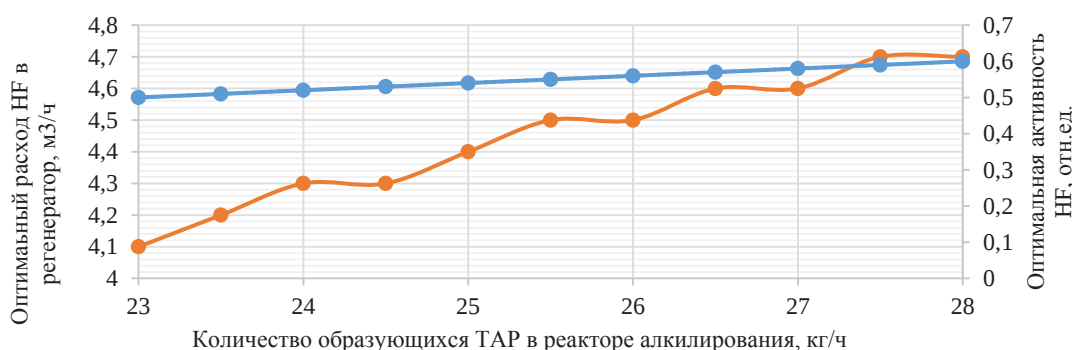


Рис. 4. Оптимальные значения расхода HF в колонну-регенератор (расчет по модели)

Fig. 4. Optimal values of HF flow rate into the regenerator column (calculation according to the model)

Разработанная математическая модель процесса сульфирования АБ позволяет прогнозировать и оптимизировать мольное соотношение $\text{SO}_3/\text{АБ}$ в течение всего межпромывочного цикла. При низком значении мольного соотношения $\text{SO}_3/\text{АБ}$ наблюдается рост доли АБСК в продуктах, при превышении оптимального значения данного соотношения увеличивается кислотность реакционной среды, в связи с чем интенсифицируются реакции образования высоковязких сульфонов, что приводит к росту вязкости и снижению эффективности процесса (рис. 5). Причем оптимальное соотношение $\text{SO}_3/\text{алкилбензолы}$ различно для сырья с разным содержанием легких ароматических соединений с боковым радикалом $\text{C}_1\text{--C}_4$ в сырье.

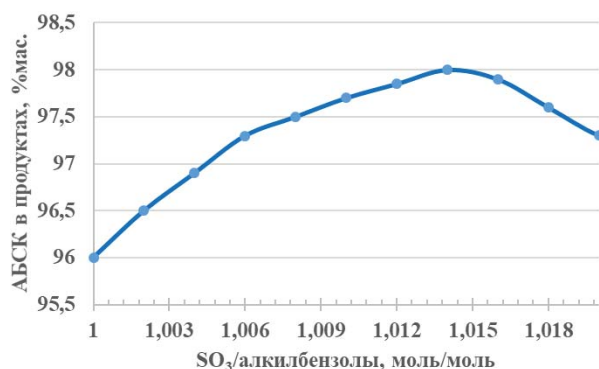


Рис. 5. Зависимость концентрации АБСК в продуктах от мольного соотношения $\text{SO}_3/\text{АБ}$

Fig. 5. Dependence of ABSA concentration in products on the molar ratio of $\text{SO}_3/\text{АБ}$

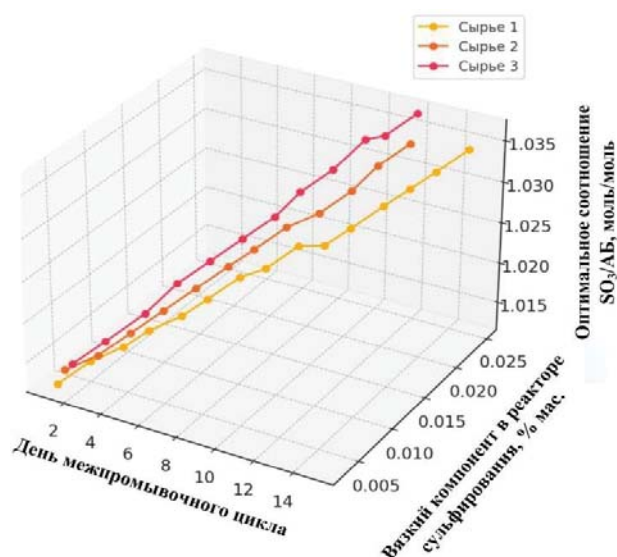


Рис. 6. Результаты прогнозного оптимизационного расчета для различных составов сырья реактора сульфирования (расчет по модели)

Fig. 6. Results of the predictive optimization calculation for various compositions of the sulfonation reactor feedstock (model calculations)

Результаты проведенного оптимизационного прогнозного расчета, представленные ниже, демонстрируют возможности совершенствования процесса сульфирования при различных условиях. Расчет проводился с учетом вариаций в качестве сырья, а именно, с различным содержанием легких ароматических соединений с боковым радикалом $\text{C}_1\text{--C}_4$ в сырье. В качестве примера (рис. 6) были проведены расчеты для трех типов сырья (сырье 1, 2 и 3), содержащих 4, 5 и 6 мас. % легких ароматических соединений соответственно, с целью поддержания заданной доли АБСК на уровне 96,6 мас. %.

При этом оптимальное соотношение $\text{SO}_3/\text{АБ}$ 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.

Заключение

Эта работа посвящена улучшению промышленного производства алкилбензосульфокислот. Процесс осложняется дезактивацией реакционной среды. Для решения этой задачи разработана нестационарная математическая модель, которая позволяет оптимизировать процесс производства алкилбензосульфокислот в условиях постепенного снижения активности катализатора.

Математическое моделирование позволяет описать динамику изменения активности реакционной среды в зависимости от концентрации ВВК, минимизировать их образование и оптимизировать параметры процесса.

Предложенная методика расчета текущей и оптимальной активности HF-катализатора на стадии алкилирования позволяет точно оценить влияние концентрации кислото-растворимых масел на активность катализатора и оптимизировать технологический режим для поддержания его активности на оптимальном уровне. Регулярный мониторинг и расчет активности катализатора позволяют избежать значительного снижения выхода целевого продукта и предотвратить преждевременную замену катализатора.

Интенсификация процесса сульфирования алкилбензолов заключается в обеспечении оптимального мольного соотношения $\text{SO}_3/\text{АБ}$, обуславливающего минимизацию скоростей образования ВВК, увеличение длительности межпромывочного цикла работы реактора сульфирования и предотвращение потерь в выработке АБСК. Наличие экстремальной зависимости доли АБСК в продуктовом потоке от мольного соотношения $\text{SO}_3/\text{АБ}$ и проведенный анализ своевременности промывки реактора сульфирования определяет возможность проведения оптимизации работы установки в течение межпромывочного цикла с учетом содержания легких ароматических соединений с боковым радикалом $\text{C}_1\text{--C}_4$ в сырье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chruściel A., Hreczuch W. Kinetic modelling and improvement of the ageing step of industrial alkylbenzene sulfonation process // *Chemical Engineering and Processing*. – 2022. – Vol. 181. – P. 109143. DOI: 10.1016/j.cep.2022.109143.
2. Tan F., Li X., Dong J. Synthesis of alkylbenzenes via the alkylation of benzene using α -olefin dimers and the surfactant properties of their sulfonates // *Tenside Surfactants Detergents*. – 2022. – Vol. 59. – P. 39–50. DOI: 10.1515/tsd-2021-2371.
3. Yusuff A., Ishola N., Gbadamosi A. Artificial intelligence techniques and response surface methodology for the optimization of methyl ester sulfonate synthesis from used cooking oil by sulfonation // *ACS Omega*. – 2023. – Vol. 8. – P. 19287–19301. DOI: 10.1021/acsomega.2c08117.
4. Зыкова А.А. Повышение эффективности процесса сульфирования алкилбензолов серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе с использованием нестационарной математической модели: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2023. – 121 с.
5. Modeling of side reactions of isobutane alkylation with butenes catalyzed by trifluoromethane sulfonic acid / A.S. Berenblyum, E.A. Katsman, R.A. Berenblyum, S.I. Hommeltoft // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 284. – P. 207–214. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.01.036.
6. Acid soluble oil, by-product formed in isobutane alkylation with alkene in the presence of trifluoro methane sulfonic acid: Part I Acid soluble oil composition and its poisoning effect / A.S. Berenblyum, L.V. Ovsyannikova, E.A. Katsman, J. Zavilla, S.I. Hommeltoft, Y.Z. Karasev // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Vol. 232. – P. 51–58. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00065-0.
7. Roberts D.W. Optimization of the linear alkyl benzene sulfonation process for surfactant manufacture // *Organic Process Research & Development*. – 2003. – Vol. 7. – P. 172–184. DOI: 10.1021/op020088w.
8. Roberts D.W. Sulfonation technology for anionic surfactant manufacture // *Organic Process Research & Development*. – 1998. – Vol. 2. – P. 194–202. DOI: 10.1021/op9700439.
9. Ramaswamy R.C., Ramachandran P.A., Dudukovic M.P. Modeling of solid acid catalyzed alkylation reactors // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2005. – Vol. 3. – № A42. DOI: 10.2202/1542-6580.1255.
10. Modelling and simulation of benzene alkylation process reactors for production of ethylbenzene / H. Ganji, J.S. Ahari, A. Farshi, M. Kakavand // *Petroleum & Coal*. – 2004. – Vol. 46. – P. 55–63.
11. Analysis of diffusion limitation in the alkylation of benzene over H-ZSM-5 by combining quantum chemical calculations, molecular simulations, and a continuum approach / N. Hansen, R. Krishna, J.M. VanBaten, A.T. Bell, F.J. Keil // *Journal of Physical Chemistry*. – 2009. – Vol. 113. – P. 235–246. DOI: 10.1021/jp8073046.
12. Kolesnikov I.M. Kinetics of alkylation of benzene with propylene in the presence of demethyldichlorosilane // *Chemistry and technology of fuels and oils*. – 2004. – Vol. 40. – P. 403–411. DOI: 10.1007/s10553-005-0009-4.
13. Han M., Li X., Lin S. Intrinsic kinetics of the alkylation of benzene with propylene over β zeolite catalyst // *Kinetics & Catalysis*. – 2001. – Vol. 42. – P. 533–538. DOI: 10.1023/A:1010581708069.
14. Iliuta I., Bozga G., Lupascu M. Liquid-phase alkylation of benzene with propylene catalysed by HY zeolites // *Chemical Engineering Technology*. – 2001. – Vol. 24. – P. 933–944. DOI: 10.1002/1521-4125(200109)24:9<933::aid-ceat933>3.0.co;2-9
15. Characterization and kinetic investigation of tungstophosphoric supported on SiO₂ for alkylation of benzene with 1-dodecene to synthesize linear alkylbenzene / J. Zhang, Z. Zhu, C. Li, L. Wen, E. Min // *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*. – 2003. – Vol. 198. – P. 359–367. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00004-9.
16. Characterization and kinetic investigation of tungstophosphoric supported on SiO₂ for alkylation of benzene with 1-dodecene to synthesize linear alkylbenzene / J. Zhang, Z. Zhu, C. Li, L. Wen, E. Min // *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*. – 2003. – Vol. 226. – P. 301–307. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00004-9.
17. Relationships between acidity and catalytic performance of solid acid in synthesis of linear alkyl benzene (LAB) / J. Ren, Y.S. Lou, H.K. Yuan, L. Shen // *Advanced Materials Research*. – 2011. – Vol. 233. – P. 1447–1450. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.233-235.1447.
18. Dabir B., Riazi M.R., Davoudirad H.R. Modelling of falling film reactors // *Chemical Engineering Science*. – 1996. – Vol. 51. – P. 2553–2558. DOI: 10.1016/0009-2509(96)00113-3.
19. Gutiérrez-González J., Mans-Teixidó C., Costa-López J. Improved mathematical model for a falling film sulfonation reactor // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1988. – Vol. 27. – P. 1701–1707. DOI: 10.1021/ie00081a023.
20. Анализ направлений оптимизации работы системы «реактор-регенератор» в технологии производства линейных алкилбензолов / И.О. Долганова, И.М. Долганов, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, Е.В. Францина // *Известия Томского Политехнического Университета*. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 73–77.
21. Effect of thermodynamic stability of higher aromatic hydrocarbons on the activity of the HF catalyst for benzene alkylation with C₉–C₁₄ olefins / E.D. Ivanchina, E.N. Ivashkina, I.O. Dolganova, V. V. Platonov // *Petroleum Chemistry*. – 2004. – Vol. 54. – P. 445–451. DOI: 10.1134/S096554411406005X.
22. Influence of aromatics content in the feed stream on HF-catalyst regenerator and linear alkylbenzenes sulphonation reactor stability / I. Dolganova, E. Ivashkina, E. Ivanchina, I. Dolganov // *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*. – 2018. – Vol. 53. – P. 390–394.

Информация об авторах

Ирэна Олеговна Долганова, доктор технических наук, младший научный сотрудник отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; dolganovaio@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8536-0501>

Игорь Михайлович Долганов, кандидат технических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический

университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; dolganovim@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-9848-4933>

Елена Николаевна Ивашкина, доктор технических наук, профессор отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; ivashkinaen@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3984-1352>

Поступила в редакцию: 15.05.2025

Поступила после рецензирования: 03.06.2025

Принята к публикации: 18.06.2025

REFERENCES

1. Chruściel A., Hreczuch W. Kinetic modelling and improvement of the ageing step of industrial alkylbenzene sulfonation process. *Chemical Engineering and Processing*, 2022, vol. 181, pp. 109143. DOI: 10.1016/j.cep.2022.109143.
2. Tan F., Li X., Dong J. Synthesis of alkylbenzenes via the alkylation of benzene using α -olefin dimers and the surfactant properties of their sulfonates. *Tenside Surfactants Detergents*, 2022, vol. 59, pp. 39–50. DOI: 10.1515/tsd-2021-2371.
3. Yusuff A., Ishola N., Gbadamosi A. Artificial intelligence techniques and response surface methodology for the optimization of methyl ester sulfonate synthesis from used cooking oil by sulfonation. *ACS Omega*, 2023, vol. 8, pp. 19287–19301. DOI: 10.1021/acsomega.2c08117.
4. Zykhova A.A. *Improving the efficiency of the alkylbenzene sulfonation process with sulfuric anhydride in a multi-tube film reactor using a non-stationary mathematical model: dis. candidate of technical sciences*. Cand. Dis. Tomsk, 2023. 121 p. (In Russ.)
5. Berenblyum A.S., Katsman E.A., Berenblyum R.A., Hommeltoft S.I. Modeling of side reactions of isobutane alkylation with butenes catalyzed by trifluoromethane sulfonic acid. *Applied Catalysis A: General*, 2005, vol. 284, pp. 207–214. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.01.036.
6. Berenblyum A.S., Ovsyannikova L. V., Katsman E.A., Zavilla J., Hommeltoft S.I., Karasev Y.Z. 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. *Applied Catalysis A: General*, 2002, vol. 232, pp. 51–58. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00065-0.
7. Roberts D.W. Optimization of the linear alkyl benzene sulfonation process for surfactant manufacture. *Organic Process Research & Development*, 2003, vol. 7, pp. 172–184. DOI: 10.1021/op020088w.
8. Roberts D.W. Sulfonation technology for anionic surfactant manufacture. *Organic Process Research & Development*, 1998, vol. 2, pp. 194–202. DOI: 10.1021/op9700439.
9. Ramaswamy R.C., Ramachandran P.A., Dudukovic M.P. Modeling of solid acid catalyzed alkylation reactors. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2005, vol. 3, no. A42. DOI: 10.2202/1542-6580.1255.
10. Ganji H., Ahari J.S., Farshi A., Kakavand M. Modelling and simulation of benzene alkylation process reactors for production of ethylbenzene. *Petroleum & Coal*, 2004, vol. 46, pp 55–63.
11. Hansen N., Krishna R., VanBaten J.M., Bell A.T., Keil F.J. Analysis of diffusion limitation in the alkylation of benzene over H-ZSM-5 by combining quantum chemical calculations, molecular simulations, and a continuum approach. *Journal of Physical Chemistry*, 2009, vol. 113, pp. 235–246. DOI: 10.1021/jp8073046.
12. Kolesnikov I.M. Kinetics of alkylation of benzene with propylene in the presence of demethyldichlorosilane. *Chemistry and technology of fuels and oils*, 2004, vol. 40, pp. 403–411. DOI: 10.1007/s10553-005-0009-4.
13. Han M., Li X., Lin S. Intrinsic kinetics of the alkylation of benzene with propylene over β zeolite catalyst. *Kinetics & Catalysis*, 2001, vol. 42, pp. 533–538. DOI: 10.1023/A:1010581708069.
14. Iliuta I., Bozga G., Lupascu M. Liquid-phase alkylation of benzene with propylene catalysed by HY zeolites. *Chemical Engineering Technology*, 2001, vol. 24, pp. 933–944. DOI: 10.1002/1521-4125(200109)24:9<933::aid-ecat933>3.0.co;2-9
15. Zhang J., Zhu Z., Li C., Wen L., Min E. Characterization and kinetic investigation of tungstophosphoric supported on SiO₂ for alkylation of benzene with 1-dodecene to synthesize linear alkylbenzene. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2003, vol. 198, pp. 359–367. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00004-9.
16. Zhang J., Zhu Z., Li C., Wen L., Min E. Characterization and kinetic investigation of tungstophosphoric supported on SiO₂ for alkylation of benzene with 1-dodecene to synthesize linear alkylbenzene. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2003, vol. 226, pp. 301–307. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00004-9.
17. Ren J., Lou Y.S., Yuan H.K., Shen L. Relationships between acidity and catalytic performance of solid acid in synthesis of linear alkyl benzene (LAB). *Advanced Materials Research*, 2011, vol. 233, pp. 1447–1450. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.233-235.1447.
18. Dabir B., Riazi M.R., Davoudirad H.R. Modelling of falling film reactors. *Chemical Engineering Science*, 1996, vol. 51, Iss. 11, pp. 2553–2558. DOI: 10.1016/0009-2509(96)00113-3.
19. Gutiérrez-González J., Mans-Teixidó C., Costa-López J. Improved mathematical model for a falling film sulfonation reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1988, vol. 27, pp. 1701–1707. DOI: 10.1021/ie00081a023.
20. Dolganova I.O., Dolganov I.M., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Francina E.V. Analysis of directions of optimization of the reactor-regenerator system operation in the technology of production of linear alkylbenzenes. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 322, no. 3, pp. 73–77. (In Russ.)
21. Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Dolganova I.O., Platonov V. V. Effect of thermodynamic stability of higher aromatic hydrocarbons on the activity of the HF catalyst for benzene alkylation with C₉-C₁₄ olefins. *Petroleum Chemistry*, 2004, vol. 54, pp. 445–451. DOI: 10.1134/S096554411406005X.

22. Dolganova I., Ivashkina E., Ivanchina E., Dolganov I. Influence of aromatics content in the feed stream on HF-catalyst regenerator and linear alkylbenzenes sulphonation reactor stability. *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*, 2018, vol. 53, pp. 390–394.

Information about the authors

Irena O. Dolganova, Dr. Sc., Researcher, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; dolganovaio@tpu.ru; <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; <https://orcid.org/0000-0002-9848-4933>

Elena N. Ivashkina, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; ivashkinaen@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3984-1352>

Received: 15.05.2025

Revised: 03.06.2025

Accepted: 18.06.2025