

Долганова Ирэна Олеговна,

д.т.н., профессор, Томский политехнический университет, e-mail: dolganovaio@tpu.ru

Долганов Игорь Михайлович,

к.т.н., доцент, Томский политехнический университет, e-mail: dolganovim@tpu.ru

Ивашкина Елена Николаевна,

д.т.н., профессор, Томский политехнический университет, e-mail: ivashkinaen@tpu.ru

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ С УЧЕТОМ ДИНАМИКИ ДЕЗАКТИВАЦИИ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ

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

MATHEMATICAL MODELING OF THE PROCESS OF ALKYL BENZENES SULFURATION TAKING INTO ACCOUNT THE DYNAMICS OF REACTION MEDIUM DEACTIVATION

Аннотация. В статье приводится разработка нестационарной математической модели процесса сульфирования алкилбензолов в пленочном реакторе с учётом образования высоковязких и цветообразующих побочных компонентов для прогнозирования длительности межпромывочного цикла.

Ключевые слова: сульфирование алкилбензолов, нестационарная математическая модель, цветообразующие компоненты, межпромывочный цикл.

Abstract. The paper presents the development of a non-stationary mathematical model of alkylbenzene sulfonation in a falling-film reactor accounting for the formation of high-viscosity and chromophoric by-products to predict the duration of the inter-washing cycle.

Keywords: alkylbenzene sulfonation, non-stationary mathematical model, chromophoric by-products, inter-washing cycle.

Производство алкилбензосульфокислот (АБСК) является ключевым этапом в синтезе анионных поверхностно-активных веществ, широко применяемых в промышленности моющих средств и нефтедобыче [1]. В современной промышленной практике процесс сульфирования линейных алкилбензолов (АБ) серным ангидридом реализуется в многотрубных плёночных реакторах. Однако высокая экзотермичность процесса, неоднородность гидродинамических условий и сложный состав сырья создают предпосылки для накопления побочных компонентов, ухудшающих реологические и оптические свойства продукта. Наиболее критичными среди них являются полисульфофоскислоты (ПС) и высокомолекулярные конденсированные соединения, формирующиеся в результате вторичных реакций пересульфирования и циклизационно-конденсационных превращений. Их накопление сопровождается ростом вязкости и интенсивным потемнением реакционной среды, что снижает выход целевого продукта, сокращает длительность межпромывочных циклов и затрудняет стабильное управление процессом.

Объектом исследования является процесс сульфирования АБ фракции $C_{10}-C_{14}$ серным ангидридом (SO_3) в многотрубном плёночном реакторе. Особое внимание уделено динамике образования компонентов, ответственных за ухудшение качества АБСК: полисульфофоскислот и высокомолекулярных конденсированных соединений (включая гомологи тетралинов). Исследования основа-

ны на сочетании физико-химического анализа промышленных образцов, квантово-химических расчётов термодинамических параметров и разработке нестационарной математической модели.

В качестве основы для модели сформирована расширенная агрегированная схема превращений, включающая 18 реакций. В отличие от традиционных подходов, схема явно учитывает пути образования компонентов, ответственных за ухудшение качества АБСК. Ключевым методологическим достижением является введение реакций пересульфирования АБСК до полисульфо-кислот и поликонденсации тетралинов до высокомолекулярных конденсированных компонентов.

Термодинамические параметры ключевых превращений оценивались для температуры около 40 °С ($T \approx 313$ К) методом DFT (B3LYP/6-31+G(d,p)). Расчёты показали, что реакция пересульфирования алкилбензосульфокислоты (АБСК + $SO_3 \rightarrow$ ПС + H_2SO_4) является термодинамически выгодной ($\Delta G = -16,0 \pm 1,2$ кДж/моль), хотя и менее экзотермична, чем первичное сульфирование. Это означает, что при избытке SO_3 и высокой кислотности среды образование полисульфо-кислот будет возрастать с увеличением времени контакта. Реакции конденсации тетралинов и окисления в среде $SO_3-H_2SO_4$ также имеют отрицательные значения энергии Гиббса, что обосновывает необходимость их явного учёта при моделировании изменения свойств АБСК в ходе межпромы-вочного цикла.

Математическая модель основана на системе нестационарных уравнений материального и теплового баланса для падающей жидкой плёнки в трубчатом реакторе. Гидродинамическая схема аппарата соответствует промышленному многотрубному пленочному реактору сульфирования. Адекватность модели оценивалась по способности прогнозировать длительность межпромы-вочного цикла, определяемую достижением предельных значений вязкости (175 сСт) и цветности (20 ед. Клетта). Верификация по промышленным данным (период январь–август 2025 г.) показала высокую сходимость расчётных и экспериментальных значений. Отклонения не превышают 3,2 % по доле АБСК, 5,9 % по длительности межпромывочного цикла и 11,1 % по цветности, при этом средняя относительная погрешность составляет менее 5 %.

Предложенная модель может быть использована как ядро цифрового двойника пленочного реактора сульфирования, обеспечивающего прогнозирование ресурса работы до промывки на основе текущего состава сырья. Оптимизацию соотношения SO_3/AB и температурного профиля в реальном времени, минимизацию образования высоковязких и цветообразующих побочных продуктов, повышение стабильности качества АБСК в течение всего межпромывочного цикла.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 25-23-00458.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. Учебник для вузов. Москва. Высшая школа. 1981. С. 623.