

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»
Кафедра ХТТ и ХК

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Моделирование работы промышленной установки получения этилбензола
УДК 665.633

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2В	Паппел Кристина Хейновна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент	Хлебникова Елена Сергеевна			

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент кафедры менеджмента	Рыжакина Татьяна Гавриловна	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор кафедры ЭБЖ	Ахмеджанов Рафик Равильевич	д.б.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ХТТ и ХК	Юрьев Егор Михайлович	К.Т.Н.		

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) «Химическая технология природных
энергоносителей и углеродных материалов»
Кафедра ХТТ и ХК

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой ХТТ и ХК

(Подпись) _____
(Дата) Юрьев Е.М.
(Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

бакалаврской работы

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2Д2В	Паппел Кристине Хейновне

Тема работы:

Применение метода математического моделирования для оптимизации условий проведения процесса алкилирования бензола этиленом	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	1749/С

Срок сдачи студентом выполненной работы:	01.06.2016
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	Объект исследования – реактор алкилирования. Сырьем реактора является бензол и этилен. Режим работы – непрерывный Реактор алкилирования предназначен для производства этилбензола, являющейся необходимым полуфабрикатом в производстве стирола.
--	--

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов (аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).	1 Обзор литературы 1.1 Общие сведения о процессе алкилирования бензола этиленом 1.2 Катализаторы алкилирования Промышленное производство моющих веществ 1.3 Возможное технологическое оформление процессов алкилирования 1.3.1 <u>Принципы в технологии алкилирования бензола на гетерогенных катализаторах</u> 1.4 Обзор современных технологий алкилирования бензола этиленом 2. <u>Объект и методы исследования</u> 2.1 <u>Химизм процесса алкилирования и механизм реакций</u> 2.2 <u>Характеристика производственного объекта</u> 2.3 <u>Описание блок – схемы производства этилбензола</u> 2.3.1 <u>Технологическая схема отделения алкилирования</u> 2.4 <u>Конструкция реактора-алкилятора</u> 2.5 <u>Этапы построения математической модели процесса алкилирования бензола этиленом</u> 2.6 <u>Определение кинетических параметров на основе теории активированного комплекса</u> 3 Экспериментальная часть. Разработка математической модели процесса алкилирования бензола этиленом 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 5. Социальная ответственность Заключение, выводы Список публикаций
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)	Технологическая схема получения этилбензола, чертеж реактора алкилирования, аналитические графики по данным, графики по модели

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	доцент кафедры менеджмента, к.э.н., Рыжакина Татьяна Гавриловна
«Социальная ответственность»	профессор кафедры ЭБЖ, д.б.н., Ахмеджанов Рафик Равильевич

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	10.02.2016
--	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент	Хлебникова Елена Сергеевна			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2В	Паппел Кристина Хейновна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2Д2В	Паппел Кристина Хейновна

Институт	Природных ресурсов	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образования	Бакалавр	Направление/специальность	ХТПЭ и УМ

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статистических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах; анкетирование; опрос.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта
2. Определение возможных альтернатив проведения научных исследований	Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение заинтересованных сторон и их ожиданий.
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НТИ
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Проведение оценки экономической эффективности исследования моделирования процесса алкилирования бензола этиленом

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. График проведения и бюджет НТИ
4. Расчёт денежного потока
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	Кандидат экономических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2В	Паппел Кристина Хейновна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2Д2В	Паппел Кристина Хейновна

Институт	ИПР	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образования	бакалавр	Направление/специальность	«Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объект исследования – технология алкилирования бензола этиленом Рабочая зона – компьютерный класс, технологическая зона Область применения - нефтехимия
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Производственная безопасность 1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты; – (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). 1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).	1.1. Выявление вредных факторов в компьютерном классе и технологической зоне (при разработке и эксплуатации научного исследования): - вредные вещества (бензол, этилбензол, этилен, этил хлористый); - освещение, производственный шум, вибрация; - физико-химическая природа вредности веществ и их связь с разрабатываемой темой; 1.2. Выявление опасных факторов при разработке и эксплуатации научного исследования: - микроклиматические условия - электробезопасность (токоведущие части электрооборудования); - вентиляция (способы вентиляции в научно-исследовательской лаборатории); - молниезащита производственных зданий и сооружений (при работе с электрооборудованием необходимо заземление); - пожаровзрывобезопасность
2. Экологическая безопасность: – анализ воздействия объекта на атмосферу	- вредные вещества (бензол, этилбензол, этилен, этил хлористый), которые

(выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.	выделяются или используются вовремя производства; - химическое загрязнение водотоков в результате удаления неорганических и органических отходов в канализационную сеть; - выброс пожароопасных веществ в атмосферу в результате повышения температуры в аппаратах выше регламентного; - отходы; - разработаны решения по обеспечению экологической безопасности
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях: – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.	- перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения-пожар, взрыв, разрушения зданий в результате разрядов атмосферного электричества, ураган, землетрясения; - разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий: 1. использование огнетушителя, песка, асбестового одеяла 2. в случае стихийных бедствий отключение воды и электричества 3. организационная эвакуация работающих;
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	- "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 31.12.2014) -организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны: технический перерыв, проветривание, полная изоляция от производственных источников шума и вибрации.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор кафедры ЭБЖ ИНК	Ахмеджанов Р.Р.	д.б.н., профессор		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2В	Паппел Кристина Хейновна		

ПЛАНИРУЕМЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ (ООП «Химическая технология»18.03.01)

Планируемые результаты обучения

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P1	Применять базовые и специальные, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ПК-1,2,3,19,20), Критерий 5 АИОР (п.1.1), CDIO(п. 1.1, 4.1, 4.3, 4.8)
P2	Применять знания в области современных химических технологий для решения производственных задач	Требования ФГОС (ПК-7,11,17,18, ОК-8), Критерий 5 АИОР (пп.1.1,1.2), CDIO (п. 1.1, 3.2, 4.2, 4.3, 4.5, 4.6)
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии	Требования ФГОС (ПК-1,5,8,9, ОК-2,3), Критерий 5 АИОР (пп.1.2), CDIO (1.2, 2.1, 4.5)
P4	Разрабатывать новые технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии, проектировать объекты химической технологии в контексте предприятия , общества и окружающей среды	Требования ФГОС (ПК-11,26,27,28), Критерий 5 АИОР (п.1.3) CDIO (п.1.3, 4.4, 4.7)
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области современных химических технологий	Требования ФГОС (ПК-4,21,22,23,24,25, ОК-4,6), Критерий 5 АИОР (п.1.4), CDIO (п. 2.2)
P6	Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, выводить на рынок новые материалы , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химико-технологическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.	Требования ФГОС (ПК-6,10,12,13,14,15, ОК-6,13,15), Критерий 5 АИОР (п.1.5) CDIO (п. 4.1, 4.7, 4.8, 3.1, 4.6)
<i>Общекультурные компетенции</i>		
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5,9,10,11), Критерий 5 АИОР (пп.2.4,2.5), CDIO (п. 2.5)
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего	Требования ФГОС (ОК-1,2,7,8,12), Критерий 5

	периода профессиональной деятельности.	АИОР (2.6), CDIO (п. 2.4)
P9	<i>Активно</i> владеть <i>иностранным языком</i> на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-14) , Критерий 5 АИОР (п.2.2), CDIO (п. 3.2, 3.3)
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, <i>демонстрировать лидерство в инженерной деятельности и инженерном предпринимательстве</i> , ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.	Требования ФГОС (ОК-3,4) , Критерий 5 АИОР (пп.1.6, 2.3) CDIO (п. 4.7, 4.8, 3.1)

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 88 стр., 25 рис., 33 табл., 49 источников литературы, 6 прил.

Ключевые слова: АЛКИЛИРОВАНИЕ, БЕНЗОЛ, ЭТИЛЕН, ЭТИЛБЕНЗОЛ, ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЕ, ЖИДКОФАЗНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ, МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ, КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ.

Объектом исследования является процесс алкилирования бензола этиленом.

Цель работы – повышение эффективности работы промышленной установки получения этилбензола на жидкофазном катализаторе с использованием математической модели.

В работе выполнен термодинамический и кинетический анализ реакций, протекающих в реакторе алкилирования бензола этиленом, детально изучены механизмы этих реакций, определены энергии активации и предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса для целевых и побочных реакций.

Основной метод, применяемый в работе – метод математического моделирования. Модель объекта строилась с учетом физико-химических закономерностей протекания процесса.

Степень внедрения: результаты исследований апробированы на экспериментальных данных с промышленной установки алкилирования одного из нефтехимических предприятий России.

Областью применения модели является нефтехимическая промышленность.

Дипломная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft® Office Word 2007.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	7
1.1 Общие сведения о процессе алкилирования бензола этиленом.....	7
1.2 Катализаторы алкилирования	9
1.3 Возможное технологическое оформление процессов алкилирования	11
1.3.1 Принципы в технологии жидкофазного алкилирования	12
1.3.2 Принципы в технологии алкилирования бензола на гетерогенных	13
катализаторах.....	
1.4 Обзор современных технологий алкилирования бензола этиленом.....	13
2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	19
2.1 Характеристика производственного объекта	27
2.2 Описание блок – схемы производства этилбензола	30
2.2.1 Технологическая схема отделения алкилирования	30
2.3 Конструкция реактора-алкилятора.....	31
2.4 Квантово-химические методы определения термодинамических параметров химических реакций	33
2.5 Определение кинетических параметров на основе теории активированного комплекса	35
3 РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ПРОЦЕССА АЛИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ	28
3.1 Обработка экспериментальных данных, полученных с промышленной установки алкилирования бензола этиленом	28
3.2 Термодинамический анализ процесса алкилирования бензола этиленом с использованием методов квантовой химии	30
3.3 Составление формализованной схемы превращений веществ в процессе алкилирования	34
3.4 Составление кинетической модели процесса алкилирования бензола этиленом	40
3.5 Оценка энергий активаций основных реакций по уравнению Поляни-Семенова	42
3.6 Оценка термодинамических параметров реакций процесса алкилирования на основе энергетических характеристик переходного состояния с использованием квантово-химических методов.....	43

3.7 Алгоритм решения системы уравнений материального и теплового баланса реактора алкилирования	45
3.8 Результаты проведенного исследования и проверка модели на адекватность	46
4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ	48
4.1 Предпроектный анализ	49
4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования	51
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	53
4.1.3 SWOT-анализ.....	54
4.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	55
4.2. Структура работ в рамках научного исследования	56
4.3 План проекта.....	56
4.4. Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	57
4.4.1. Расчет материальных затрат НТИ	57
4.4.2. Затраты на оборудование	57
4.4.3. Расчет основной заработной платы.....	58
4.5. Накладные расходы	59
4.6. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта.....	61
4.7. Определение ресурсосберегающей, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	62
5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	64
5.1 Производственная безопасность	65
5.1.1 Анализ вредных воздействий при работе на персональном компьютере	65
5.2 Охрана труда при работе с ПК.....	67
5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	70
5.3.1 Пожарная и взрывная безопасность	72
5.3.2 Безопасность при чрезвычайных антропогенных и природных ситуациях..	75
5.4 Охрана окружающей среды от промышленных загрязнений.....	77
5.4.1 Отходы производства по стадиям переработки	77
5.4.2 Характеристика токсичности сырья.....	79
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	80
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	81

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ	88
Приложение А.....	89
Приложение Б	90
Приложение В	91
Приложение Г	92
Приложение Д.....	93
Приложение Е	94

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее динамично развивающихся направлений нефтехимии является получение этилбензола – необходимого полуфабриката в производстве стирола. Мировая мощность по выпуску этилбензола на 2011 год составила 35,5 млн. т/год, ежегодный прирост составляет 4–5%[1]. Производство полистирола общего назначения на российском рынке по итогу 2011 года возросло на 23%[2].

В настоящее время наблюдается тенденция перевода существующих установок алкилирования на современные твердые цеолитсодержащие катализаторы. Но данный подход не всегда экономически целесообразен из-за больших затрат на реконструкцию. Именно поэтому перед нефтеперерабатывающими заводами стоит задача повышения эффективности действующих установок производства алкилата, в том числе и процесс алкилирования этилена бензолом с использованием в качестве катализатора хлористого алюминия. Эта проблема приобретает все большую остроту и актуальность.

Для оптимизации и повышения эффективности процесса применяют метод математического моделирования, который позволяет не только сэкономить время и средства для проведения испытаний, но и обладает высокой параметрической чувствительностью. Разработанная модель реактора, обладающая прогнозирующей способностью, должна учитывать основные физико-химические особенности процесса.

Целью данной работы является установление термодинамических и кинетических закономерностей процесса алкилирования бензола этиленом на жидкокислотном катализаторе и создание математической модели установки одного из нефтехимических предприятий России. Изучение термодинамики и составление кинетической модели являются одними из самых важных этапов моделирования. Разработанная модель позволит определить оптимальные

условия проведения процесса в промышленности (температурный режим, расходы потоков реагентов, время контакта и прочие условия).

Необходимо заметить, что при моделировании важно использовать реальные данные, полученные с действующей промышленной установки. Это позволит обеспечить ее высокую адекватность.

В качестве экспериментальных данных были использованы данные мониторинга реакторного блока цеха по производству этилбензола одного из нефтехимических предприятий России.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Алкилирование – процесс введения алкильного заместителя в молекулу органического соединения. Реакции алкилирования занимают одно из важнейших мест в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза.

Алкилированием в промышленности получают высокооктановые топлива, антиокислители, поверхностно-активные и душистые вещества, сырьё для дальнейших синтезов (этилбензол, изопропилбензол, высшие алкилароматические углеводороды и др.)

1.1 Общие сведения о процессе алкилирования бензола этиленом

Производство этилбензола является самым крупнотоннажным коммерческим процессом по объёму потребления и переработки бензола — почти 75 % получаемого в мире нефтехимического бензола приходится на производство этилбензола и изопропилбензола. Более 90% всего производимого этилбензола перерабатывается в стирол, около 65% которого применяется для производства полистирола. Современные потребности стирола в России составляет около 575 тыс./год.

В общемировой структуре выработки производных бензола получение этилбензола занимает первое место (рис.1) [1]. Большая доля спроса на бензол определяется производством этилбензола, динамику роста потребления которого можно проследить по мощности производства бензола в мире/России, составляющей, млн.т: в 1976 г.-18,8/0,7, в 1986 г.-25,1/0,9, в 1996 г. – 33,5/1,0, в 2007 г.-41,0/1,7. Общие мировые мощности производства ЭБ возрастают быстрыми темпами и составляют около 29 млн. т в год. При этом ежегодный прирост рынка этилбензола составляет около 4-5%. Объем производства этилбензола/стирола в России в 1997 г составил 186/162 тыс.т, в 2004 г.-580/516 тыс.т, а в 2009 г. – 805/700 тыс. т. [2].

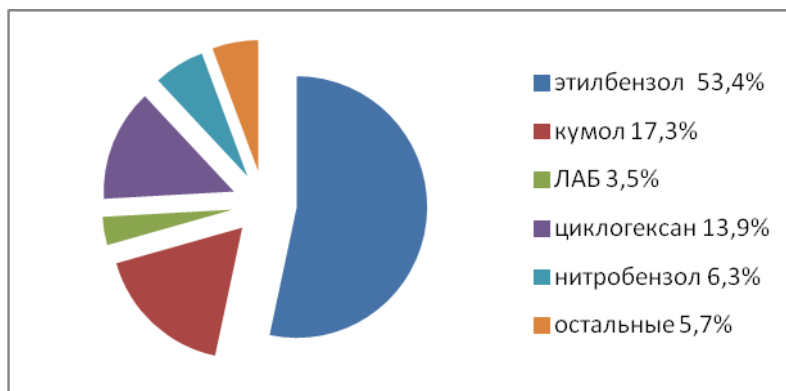


Рисунок 1- Структура получение производных бензола

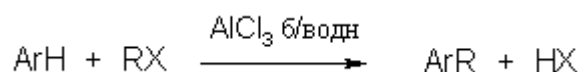
На сегодняшний день география рынка этилбензола и стирола подвергается изменениям. В западной Европе долгосрочный рост потребления составляет около 1-2% в год, тогда как в Восточной Европе это значение составляет около 3-4% [3]. Рост рынка ЭБ до 2010 года в США ожидалось на уровне 3% в год. В соответствии с данными компании ICBAmericans, потребность всего мира в этилбензоле в 2006 году составляло около 5,8 млн. Тонн [4], а в 2010 году выросло до 6,5 млн. тонн. Растущая потребность Китая в этилбензоле в будущем будет удовлетворяться за счет новых мощностей, которые строятся на Ближнем Востоке и в Азии.

Основную часть этилбензола получают в процессе алкилирования бензола этиленом. Реакция алкилирования представляет собой электрофильное замещение водорода в бензольном кольце, протекает по карбоний-ионному механизму и катализируется сильными кислотами Льюиса и кислотами Брендстеда [5]. В зависимости от используемого катализатора и условий алкилирования, наряду с ЭБ, происходит образование ди-, три- и тетраэтилбензолов (среди них 85-97% масс. Составляет ДЭБ) в количестве от 1 до 15% масс от общего алкилата. Для повышения эффективности производства ЭБ процесс алкилирования

комбинируют с трансалкилированием, что позволяет преобразовывать побочные продукты и полиалкилбензолы в ЭБ.

1.2 Катализаторы алкилирования

Катализаторами алкилирования служат кислоты Льюиса и протонные кислоты. Кислоты Льюиса (чаще всего безводный хлористый алюминий) применяются при алкилировании галогеналканами и алкенами, протонные кислоты используют при алкилировании алкенами и спиртами:

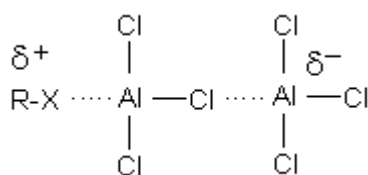


Роль катализатора заключается во взаимодействии с алкилирующими агентами с образованием карбокатиона или катиоидного комплекса. Последние исследования говорят о большей вероятности протекания алкилирования по Фриделю - Крафтсу с алкилгалогенидами через ионные пары [6].

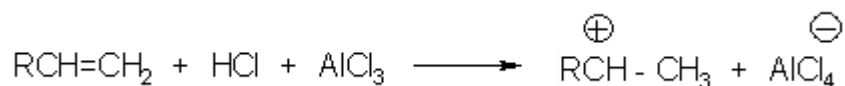
Каталитическая активность кислот Льюиса в реакциях алкилирования уменьшается в ряду:



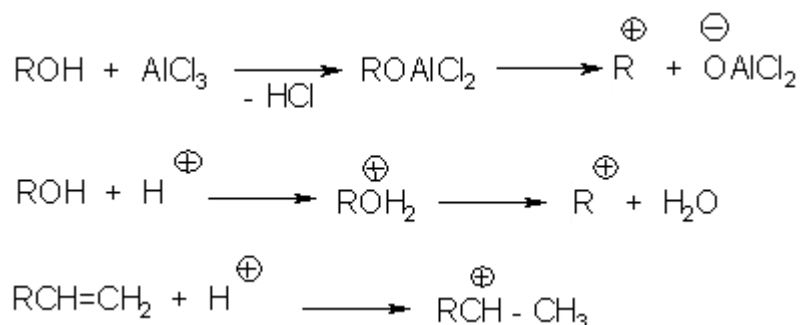
Акцепторная сила катализаторов Фриделя-Крафтса в известной степени зависит от среды и от условий синтеза, поэтому приведенные в различных источниках ряды активности катализаторов могут различаться. Количество катализатора колеблется от более чем эквимолекулярного, до нескольких моль-ных процентов. Самым распространенным катализатором является сублими-рованный хлорид алюминия, который впервые использовали в органическом синтезе Ш.Фридель - Дж.Крафтс в 1877 г. В парах и расплаве хлорид алюминия находится в димерной форме. Иногда в образовании каталитического комплекса принимают участие две молекулы кислоты Льюиса



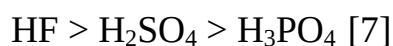
Электронное растягивание связи C-X в этом случае еще сильнее. Димер-ная форма металлгалогенидов не обязательно сохраняется в комплексе с алкил-галогенидом. В растворах димер диссоциирует до AlCl_3 и происходит координация последнего с растворителем, что заметно снижает скорость реакции. Алкилирование алкенами чаще всего катализируется также кислотами Льюиса, но в этом случае требуются протонодонорные сокатализаторы (HCl , RCl , H_2O), без которых невозможно образование ионов карбония



При алкилировании алкенами или спиртами катализаторами служат и протонные кислоты; их действие состоит в промежуточном образовании карбокатиона. Образование карбокатионов из алкилгалогенидов, спиртов и алкенов протекает по схемам:



Каталитическая активность протонных кислот уменьшается в ряду:



Широко применяется катализатор трифторид бора BF_3 , активный при алкилировании спиртами, алкенами и алкилфторидами. Чаще используют комплексы BF_3 , например эфираты. Вместо галогенидов алюминия, галлия и бора в качестве катализаторов в последнее время стали применяться их

трифлаты (эфиры трифторметансульфокислоты). Трифлат бора $B(OSO_2CF_3)_3$ — это стабильное низкоплавкое соединение, превосходящее по активности BF_3 . Трифлат алюминия нерастворимое высокоплавкое вещество, которое может действовать как гетерогенный катализатор [8].

Преимущества гетерогенных катализаторов заключается в легкости их отделения от реакционной массы, многократности использования и сокращения количества сточных вод. В качестве гетерогенных катализаторов используются также фосфорная кислота на твердом носителе (глины, кизельгур, силикагель), полимеры, содержащие сульфогруппы, цеолиты и др.

1.3 Возможное технологическое оформление процессов алкилирования

Аппаратурное оформление процесса зависит от агрегатного состояния реагирующих веществ. В первую очередь это касается катализатора, который для различных процессов алкилирования может использоваться как в жидком, так и в твёрдом состоянии, а значит, реакция алкилирования может быть гомогенной либо гетерогенной. Использование твёрдых гетерогенных катализаторов является более предпочтительным, так как в этом случае легче отделяются продукты реакций от каталитической системы, а следовательно, снижаются затраты на подготовку сырья, промывку и нейтрализацию реакционной массы, очистку и нейтрализацию сточных вод. Преимущество гетерогенного алкилирования проявляется при осуществлении процесса в паровой фазе [9].

Многочисленные исследования процесса алкилирования бензола с получением этилбензола и изопропилбензола позволили выбрать оптимальные условия проведения этого процесса (катализатор, алкилирующий агент, температуру и давление). Большое влияние на реакцию алкилирования оказывают промежуточные комплексы, состав, структура и реакционная способность которых определяют направленность процесса в

целом, его технологическое оформление и основные технико-экономические показатели [10].

1.3.1 Принципы в технологии жидкофазного алкилирования

Технология жидкофазного алкилирования бензола олефинами на катализаторах на основе хлорида алюминия характеризуется одностадийностью и непрерывностью. Бензол и олефины являются дешёвым и доступным сырьём. Технология обладает высокой эффективностью и при конверсии олефина до 99 % дифференциальная селективность по моноалкилбензолу достигает 91 %. Конверсия бензола за один проход 30 – 40 % [11].

Образующиеся побочные продукты диалкилбензолы используются для получения целевого продукта за счёт совмещения реакции алкилирования с реакцией переалкилирования. Для обеспечения полного использования бензола используется принцип рециркуляции. Организация рециркуляционных потоков становится возможной за счёт реализации принципа полноты выделения всех продуктов из реакционной смеси. Технология обладает невысоким энергопотреблением за счёт использования тепла реакции.

Существенным недостатком технологии жидкофазного алкилирования на катализаторах на основе хлорида алюминия является высокое потребление воды, которая идёт для приготовления щелочных растворов и промывки в скрубберах и превращается в кислотные, щелочные или солевые стоки [12].

1.3.2 Принципы в технологии алкилирования бензола на гетерогенных катализаторах

В настоящее время известны следующие гетерогенные катализаторы алкилирования: фосфорнокислотный, катализаторы на основе оксидов и солей металлов, оксиды, модифицированные ВРЗ, аморфные алюмосиликаты, цеолиты и катиониты. Применение твёрдых катализаторов намного упрощает технологическую схему, позволяет максимально автоматизировать процесс, исключает проблему коррозии аппаратуры, облегчает отделение продуктов реакции, не требующих дополнительной очистки. Эти катализаторы можно регенерировать и использовать многократно [9].

Технология вобрала в себя все принципы, характерные для жидкофазного алкилирования, но кроме того обладает и рядом дополнительных черт. В гетерогенно-каталитическом алкилировании существенно выше степень использования тепла реакции. Это становится возможным, поскольку температура проведения процесса достигает 250 °С. Практически отсутствуют водные солевые, щелочные и кислотные стоки, так как отсутствует необходимость очистки алкилата от каталитического комплекса. Наконец, использование парофазных гетерогенно-каталитических процессов позволяет с большей лёгкостью нежели для жидкофазных создавать аппараты и технологические линии большой единичной мощности [13].

1.4 Обзор современных технологий алкилирования бензола этиленом

Впервые жидкофазный процесс алкилирования бензола с использованием широкопористого катализатора на основе цеолита типа Y (размер пор 8-9 Å) был внедрен в Японии в 1990 году компаниями UOP/Lummus.к преимуществам такого процесса относилось более низкие

температуры проведения процесса, и как следствие, большая продолжительность работы катализатора при сохранении высокой активности. Однако, эти катализаторы имели и ряд недостатков, а именно, наличие достаточно крупных полостей в местах соединений пор цеолитной структуры создавала возможность образования ряда побочных продуктов конденсации, диффузия которых была затруднена через поры размером 8-9 Å. Это в свою очередь приводило к закоксовыванию катализатора и его дезактивации.

Для преодоления этого недостатка, независимо друг от друга, две компании Chevron и PolimeriEuropa, а позднее и Mobil, до того разрабатывающие катализаторы, содержащие ультрастабильный цеолит типа Y, предложили использовать цеолит Бета в реакциях алкилирования и трансалкилирования [14].

На сегодняшний день разработкой и внедрением процессов получения этилбензола занимаются несколько крупных компаний, такие как Mobil, UOP/Lummus, Polimeri Europa, CDTECH и др.

Компания Polimeri Europa разработала собственное семейство катализаторов на основе цеолита типа Бета под названием PBE (PBE-1 и PBE-2) и собственную технологию, основное отличие которой заключается в наличии секции предварительной обработки, где свежий бензол подвергается очистке от влаги и молекулярного кислорода. Неконденсируемые примеси, содержащиеся в этиленовом сырье, а также – легкие ароматические углеводороды, образующиеся в ходе реакции, при этом удаляются. Первая установка по технологии компании Polimeri Europa была пущена в 2005 г [15].

Компании UOP/Lummus предложили использовать катализатор EBZ 500tm в технологии, получивший название «EBOne» и «CDTECHEB». Технология «EBOne» представляет собой процесс жидкофазного получения ЭБ. На сегодняшний день в мире существует около 26 установок, работающих по технологии «EBOne».

Технология «CDTECH EB» основывается на совмещении газофазного и жидкофазного оформления реактора алкилирования. Основной особенностью данного процесса является совмещение реактора алкилирования и дистилляционной колонны. По данной технологии функционирует 6 установок производства этилбензола.

Лидер по количеству проданных лицензий на производство ЭБ в мире – компания MobilBadger. В 1995 году ExxonMobil и Badger внедрили технологию «EBmax», представляющую собой жидкофазный процесс, основанный на уникальных катализаторах алкилирования MCM-22 и трансалкилирования Trans-4. На сегодняшний день, на долю технологий, разработанных компанией Mobil Badger, приходится около 55% всего производимого этилбензола и более половины из него производится по технологии «EBmax».

Схема процесса «EBmax» представлена на рисунке 3 [16]. В реакторе P1 реагенты находятся в жидкой фазе. Катализатор в реакторе засыпан несколькими слоями, между которыми дополнительно вводится этилен. Конверсия этилена в реакторе достигает 100%. Тепло, образующееся в ходе реакции, используется на подогрев сырья и получения пара.

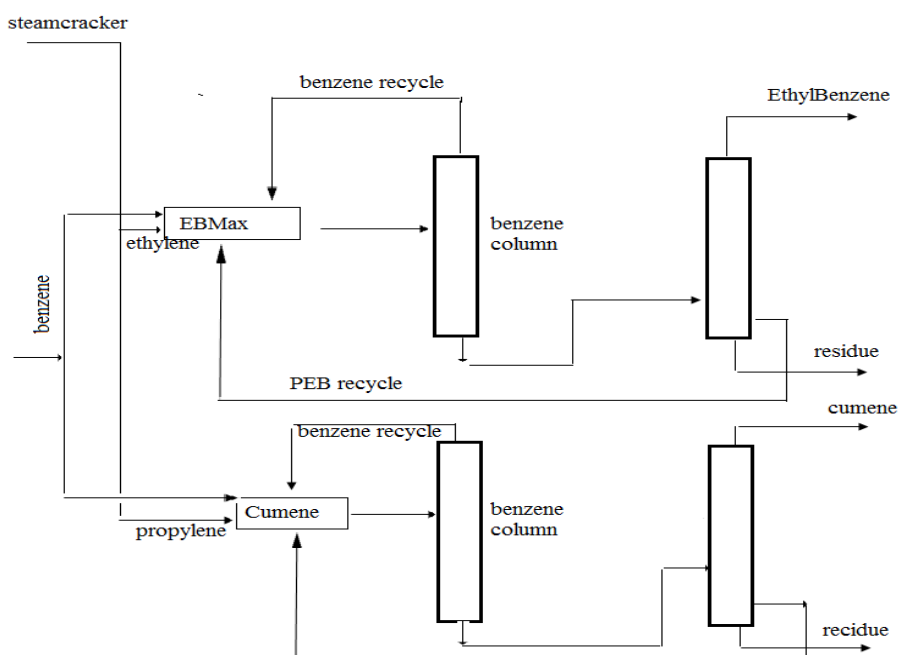


Рисунок 3– Схема процесса «EBmax»

Продукты реакций алкилирования и трансалкилирования подаются в зону разделения, состоящую из трех дистилляционных колонн. Выделяемый бензол возвращается в реакторы алкилирования и трансалкилирования, а тяжелый остаток обычно используется в качестве топлива.

В технологическом процессе фирм «Monsato Co» и «Lummus Crest, Inc.», так же как и на установках российских предприятий, гетерогенное жидкофазное алкилирование бензола этиленом осуществляется газами, содержащими от 15 до 100% этилена, в присутствии непрерывно вводимого AlCl_3 . Катализатор отделяют от продуктов и без регенерации направляют на нейтрализацию (рис.4). Отмытый от AlCl_3 и HCl алкилат направляют на выделение ректификацией товарного этилбензола, а также рециркулируемых в реактор потоков бензола и полиэтилбензолов. Расходный коэффициент процесса по бензолу составляет 0,74, по этилену – 0,265. Мощность производства этилбензола по данной технологии на 11 установках превышает 3 млн. т в год.

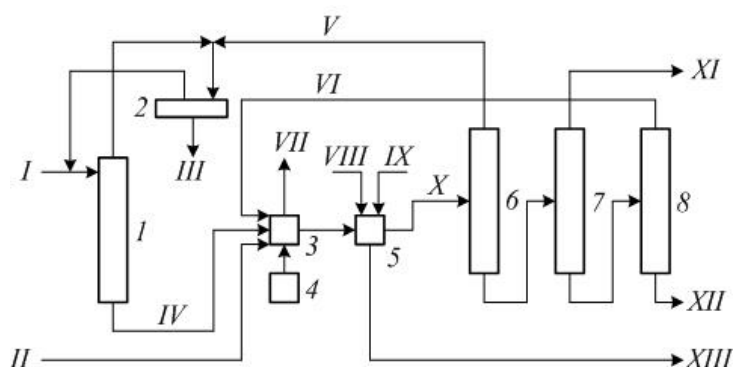


Рисунок 4 – Принципиальная схема получения этилбензола (процесс «Monsato Co» и «Lummus Crest»):

1 – колонна; 2 – сепаратор; 3 – реактор; 4 – емкость с AlCl_3 ;

5 – аппарат промывки алкилата; 6, 7, 8 – ректификационные колонны;

I – бензол; II – этилен; III – сточная вода; IV – сухой бензол;

V – циркулирующий бензол; VI – полиалкилбензолы; VII – отходящий газ; VIII – вода; IX – щелочь; X – алкилат; XI – этилбензол; XII – остаток;

XIII – водный раствор AlCl_3

В настоящее время в мире существует около 70 установок по получения ЭБ, где-то в четвертой части из них до сих пор применяется в качестве катализатора хлорид алюминия, около 30 установок работают по газофазной схеме, с использованием цеолитных катализаторов, несколько меньше число установок используют жидкофазную схему производства на цеолитных катализаторах. Учитывая преимущества жидкофазного процесса, очевидно, что растущие потребности в этилбензоле будут покрываться преимущественно за счет данной технологии.

Для отечественной промышленности процесс и цеолитный катализатор алкилирования бензола этиленом были разработаны «ГрозНИИ», ИНХС РАН, ИОХ РАН, ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Промышленная эксплуатация разработанной установки производства этилбензола (проектная производительность 230 тыс.т в год по ЭБ) начата с конца 2003 года. В связи со сложностью в эксплуатации опытного завода «ГрозНИИ», расположенного в г.Грозном, в реактор по согласованию с разработчиками процесса был загружен катализатор алкилирования EBEMAX – 1 и катализатор трансалкилирования EBEMAX – 2 (поставка фирмы Zud-Chemie). При снижении активности катализатора в одном реакторе (пробег составляет в среднем 6-9 месяцев) переходили на резервный реактор. Дезактивированному катализатору непосредственно в реакторе проводили окислительную регенерацию с подачей фиксированного количества кислорода [17].

Таким образом, заложенные в технологию основные принципы процесса были реализованы и полностью себя оправдали. С начала эксплуатации и по настоящее время установка производит этилбензол, по качеству полностью удовлетворяющий показателям для получения стирола – мономера при производстве полистиролов различных марок.

Кроме этого, в отечественной промышленности по производству этилбензола компания «Сибур-Химпром» (г.Пермь) в 2010 году запустила

новую установку мощностью 220 тыс.т/год с использованием цеолитсодержащих катализаторов, против действующей до этого установки на основе жидкофазного катализатора $AlCl_3$, мощностью 120 тыс.т/год.

Несмотря на эффективность цеолитных катализаторов, в России продолжают действовать 2 установки с использованием жидкофазного катализатора. К ним относится ОАО "Ангарский завод полимеров" и ОАО «Нижнекамскнефтехим». Так, обе установки были введены в эксплуатацию еще в 1977 году, с мощностью по этилбензолу в ОАО "Ангарский завод полимеров" 55 тыс.т/год, а мощность в ОАО «Нижнекамскнефтехим» составляет 172 тыс.т/год. Процесс перехода на другой вид катализатора требует полную смену технологического оформления процесса, что экономически очень затратно и требует большой продолжительности.

2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом данного исследования является процесс алкилирования бензола этиленом на жидкофазном катализаторе. На примере одного из нефтехимических предприятий России.

2.1 Характеристика производственного объекта

Производство предназначено для получения этилбензола-ректификата.

Производство протекает в несколько стадий:

- подготовка сырья и полуфабрикатов;
- алкилирование бензола и отмывка алкилата;
- ректификация реакционной массы;
- азеотропная осушка свежего и возвратного бензола;
- локальная очистка сточных вод;

Поскольку основной стадией производства является процесс алкилирования, то в дальнейшем подробнее будем рассматривать только отделение алкилирования бензола.

Отделение алкилирования предназначено для получения нейтральной реакционной массы, представляющей собой смесь: бензол, этилбензол, полиалкилбензолы, смола. Полученная в отделении алкилирования реакционная масса перерабатывается в отделении ректификации.

Краткая характеристика сырья, материалов и реагентов представлена в таблице 1 [21].

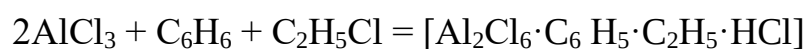
Таблица 1 – Характеристика сырья, материалов и реагентов

Наименование материалов, веществ	Нормативный документ	Физико-химические свойства	Область Применения или назначение
1. Бензол нефтяной	ГОСТ 9572-93	молекулярный вес - 78,108. T _{кип} = (+80,1°C) при 760 мм рт. ст. T _{пл} = (+5,533°C). плотность при 20°C - 0,878-0,880. прозрачная жидкость, не содержащая посторонних примесей.	сырье для получения этилбензола
2. Этилен	ГОСТ 25070-87	молекулярный вес - 28,052. T _{кип} = (-103,71°C) при 760 мм рт.ст. T _{пл} = (-169,15°C). бесцветный горючий газ.	сырье для получения этилбензола
3.Алюминий хлористый "безводный технический"	ТУ 6-01-2-88	молекулярный вес - 33,34. твердый продукт в виде порошка или более крупных частиц от белого до серовато-белого или слабо-желтого цвета.	катализатор
4. Этил хлористый технический	ГОСТ 2769-92	молекулярный вес - 64,514. T _{кип} = (12,27о С). T _{пл} = (-138,3оС). T _{всп} = (-50оС). T _{самовоспл} = (-494оС). бесцветный газ тяжелее воздуха.	инициатор
5. Щелочь (NaOH) разбавленная	СТО 05742746-01-22-2011	массовая доля едкого натра 6-8% Бесцветная жидкость.	реагент для нейтрализации

Алкилирование бензола этиленом протекает в три этапа:

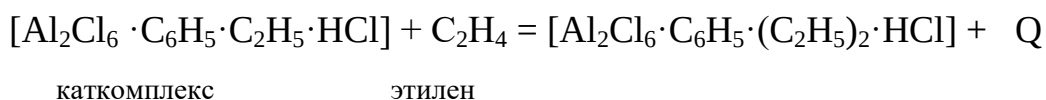
- приготовление катализаторного комплекса;
- алкилирование и обработка несконденсированных газов;
- водная отмывка и нейтрализация алкилата;

Катализаторный комплекс готовится из хлористого алюминия и хлористого этила в смеси бензола с моно- или полиалкилбензолами, содержание влаги должно быть не более 0,006%:

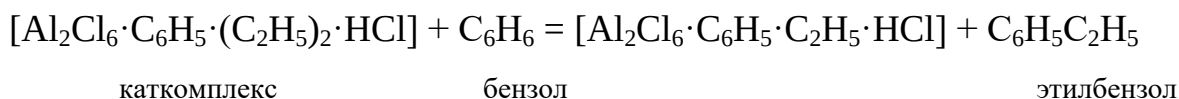


хлористый алюминий бензол хлористый этил каткомплекс

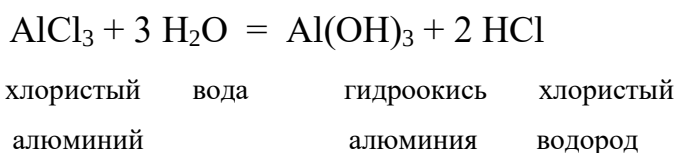
Алкилирование бензола этиленом производится в алкиляторе при температуре 110 – 135°C и при давлении 0,5 – 3,0 кгс/см². Поступающий в алкилятор катализаторный комплекс взаимодействует с этиленом:



Далее происходит реакция обмена между тройным комплексом и бензолом с образованием этилбензола:



Алкилат содержит значительное количество катализаторного комплекса, поэтому он подвергается промывке оборотной водой с целью полного удаления остатка катализаторного комплекса. При смешении с водой происходит отщепление хлористого алюминия от углеводородной части комплекса и его гидролиз по реакции:



Основные технологические параметры, расходы сырья, материалов и реагентов представлены в таблице 2 [21].

Таблица 2 – Нормы технологического режима

Наименование	Единицы измерения	Допускаемые пределы технологических параметров и показателей качества	Оптимальные значения параметров
1 Расход осушенного бензола и ПАБ	т/час	7-22	15-17,5
2 Расход этилена в алкилятор	т/час	0,7-2,2	1,5-1,75
3 Расход свежего кат.комплекса	л/час	300-1000	Расчет
4 Давление в алкиляторе	кгс/см ²	0,5-3,0	0,8-1,6
5 Соотношение расходов осушенного бензола и этилена	весовое	(8-19) ÷ 1	(8-14) ÷ 1
6 Температура куба в алкиляторе	°C	110-135	130
7 Расход раствора щелочи на скруббера	л/час	300-400	350

2.2 Описание блок – схемы производства этилбензола

Технологический процесс получения этилбензола включает в себя следующие стадии [21]:

- азеотропная осушка свежего и возвратного бензола ;
- алкилирование бензола и отмывки алкилата включает:
- узел приготовления каталитического комплекса,
- узел алкилирования бензола и обработки несконденсированных газов,
- узел водной отмывки и нейтрализации алкилата;
- ректификация реакционной массы ;
- локальная очистка сточных вод.



Рисунок 2 – Блок – схемы производства этилбензола

На рисунке 2 представлена упрощенная схема производства.

2.2.1 Технологическая схема отделения алкилирования

Принципиальная технологическая схема отделения алкилирования представлена на рисунке А.1 (прилож. А).

Для приготовления каталитического комплекса предназначен специальный аппарат мешалочного типа – реактор Пн-1. Приготовление

катализатора производится по непрерывной схеме, для чего в реактор Пн-1 постоянно подается бензол, хлорэтил и хлористый алюминий.

Из реактора Пн-1 катализаторный комплекс через переливной (боковой) штуцер сливается в сборник Е-1б. В процессе приготовления катализаторного комплекса выделяется хлористый водород, который направляется в скруббер К-34а, орошаемый оборотной водой. Кислая вода из скруббера сливается в отстойник Е-116 [20].

В алкилатор К-3, через смесительную камеру, подается свежий и циркулирующий каткомплекс, бензол-конденсат, бензол и ПАБ их колонны К-31. Также через барбатер подается этилен. С верха колонны отводятся пары для последующей конденсации и возвращения в реактор бензола-конденсата [4].

Реакционная масса из алкилатора К-3, пройдя через систему теплообменников, поступает в отстойник Е-11, в котором происходит отделение алкилата от каталитического комплекса.

Однако, поскольку после отстойника в алкилате все еще содержится большое количество каткомплекса, в смесителе Zulzer Пн-13 происходит его смешение с 2-3 объемами воды. Затем эта эмульсия направляется в отстойник Е-14, где отделяется вода. Остатки соединений хлора отмываются в колонне К-15.

Для нейтрализации алкилата его смешивают с раствором щелочи в смесителе Пн-19. После чего смесь разделяют в отстойнике Е-20. Остатки щелочи вымываются водой в колонне К-21.

В последнем отстойнике Е-22 отделяется промывочная вода и далее алкилат направляется в отделение ректификации для дальнейшей очистки.

2.3 Конструкция реактора-алкилатора

Алкилатор К-3 представляет собой полый аппарат колонного типа с барбатером, в который подается газообразный этилен, и с камерой

смешивания, в которую поступают все жидкие компоненты реакции алкилирования. Основные параметры алкилятора приведены в таблице 3. Конструкция реактора представлена на рисунке Б.1 (прилож. Б) [22].

Таблица 3 – Параметры алкилятора К-3

Параметр	Размерность	Значение
Высота	мм	17000
Ширина	мм	2000
Объем	м ³	25
Давление	кгс/см ²	6
Температура	° С	130

Эффективный контакт реагирующих веществ с катализаторным комплексом осуществляется за счет подачи этилена через барбатер в слой двухфазной жидкости (вверху — алкилат, внизу — катализаторный комплекс), находящейся в алкиляторе. При недостаточном количестве катализаторного комплекса в алкиляторе К-3 реакция алкилирования практически прекращается.

В алкилятор поступают:

- бензол в смеси с полиалкилбензолами (ПАБами), прошедшими процесс сушки в колонне К-42;
- этилен с производства ЭП-300 по трубопроводу;
- бензольный конденсат от конденсаторов Т-4, Т-5;
- возвратный (рециркулирующий) каткомплекс из отстойникаЕ-11;
- свежий катализаторный комплекс.

Выделяющееся при реакции тепло отводится рециркулирующим катализаторным комплексом, испаряющимся бензолом и бензольным конденсатом от конденсаторов Т-4, Т-5.

Выходящие с верха алкилятора К-3 пары конденсируются в конденсаторе Т-4, охлаждаемом оборотной водой.

Из алкилятора продукт направляется через холодильник Т-10/1-2, охлаждаясь оборотной водой, в отстойник Е-11, где происходит отслаивание циркулирующего каталитического комплекса от алкилата.

При повышении давления в алкиляторе К-3 до 2,5 кгс/см² срабатывает световая и звуковая сигнализация, а при повышении давления до 3,2 кгс/см² срабатывает схема защиты — закрываются отсежные клапана на трубопроводах:

- этилен в К-3;
- осушенный бензол в К-3.

2.4 Квантово-химические методы определения термодинамических параметров химических реакций

В настоящее время для реализации методов квантовой химии и молекулярной динамики существует большой выбор программных продуктов, среди которых можно выделить программный пакет GAUSSIAN, использующий современную теорию электронного строения молекул.

Методы квантовой химии позволяют прогнозировать различные свойства молекул и особенности реакций, например, энергию и структуру молекулы, энергии связи и энергетические характеристики реакций, энергию и структуру переходных состояний, молекулярные орбитали, термодинамические свойства, механизмы реакций и многое другое.

Расчет структуры молекул и их химическую активность осуществляются посредством компьютерных вычислений, заключающихся в расчете энергии отдельной молекулярной структуры, свойств, относящихся к энергии и выполнения оптимизации геометрии.

Существуют два подхода к расчету квантово-химических характеристик — модели молекулярной механики и методы электронной структуры.

Первый подход подразумевает собой использование законов классической физики для определения структуры и свойств молекул. Эти

методы включены в алгоритмы расчетных программ, таких как MM3 (MolecularMechanicsnumber 3), HyperChem, ADF (AmsterdamDensityFunctional), Quanta, Spartan, Sybyl, HONDO.

Второй подход основан на законах квантовой механики, которая позволяет определить энергию и другие свойства молекул путем решения уравнения Шредингера. Уравнение Шредингера является основным уравнением квантовой механики и выглядит следующим образом [23, 24]:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - U \right) \psi = 0 \quad (1)$$

Его решение имеет вид: $\Psi(x,t)=\psi(x) e^{-i\omega t}$, где $\omega=2\pi E/\hbar$, а функция $\psi(x,t)$ удовлетворяет уравнению:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x) + (E - U(x)) \psi(x) = 0 \quad (2)$$

С точки зрения подхода решения уравнения Шредингера, полуэмпирические и неэмпирические методы не различаются. [23].

Другим способом получения уравнения Шредингера является применение предельного перехода к классической механике.

Существует два класса методов расчета электронной структуры молекул:

- полуэмпирические, такие как AM1 (Austin Model 1), MINDO/3 (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) и PM3 (Parameterized Model number 3), реализуемые в таких программах, как MOPAC, AMPAC, HyperChem, GAUSSIAN, GAMESS и др. Эти методы используют параметры, полученные из экспериментальных данных, что значительно упрощает расчеты;

- неэмпирические, или ab-initio методы, при расчетах не используют экспериментально полученных параметров. Расчеты ab-initio основываются исключительно на законах квантовой механики. Т.е. используют небольшой набор физических констант, таких как скорость света, масса и заряд

электрона и ядра, постоянная Планка. Методы ab-initio отличаются значительной точностью по сравнению с полуэмпирическими методами.

2.5 Определение кинетических параметров на основе теории активированного комплекса

Исходя из теории переходного состояния для определения основных кинетических параметров используются уравнения [25]:

а) Для расчета предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса:

$$k_0 = \chi \frac{k \cdot T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} \quad (3)$$

где χ – коэффициент прохождения (трансмиссионный коэффициент); k – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); T – температура, К; h – постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж/с), $\Delta S_0^\ddagger$ – энтальпия активации, кДж/моль, R – газовая постоянная. Для бимолекулярной реакции:

$$k_0 = \chi \frac{k_b \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{RT}{RT}} = \chi \frac{k_b \cdot T}{h} \cdot e \quad (4)$$

б) Для расчета энергии активации:

$$E_a = \Delta H^\ddagger + nRT \quad (5)$$

Для предварительной оценки значения энергии активации реакции необходимо рассчитать изменение энергии Гиббса при образовании переходного состояния. В случае если механизм реакции включает несколько стадий, то необходимо определить изменение энергии Гиббса при образовании переходного состояния на лимитирующей стадии процесса. Таким образом, необходимо определить реакцию, скорость которой лимитирует весь процесс алкилирования, изучить ее механизм, определить переходное состояние и изменение свободной энергии при его образовании [26].

4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

4.1 Предпроектный анализ

Целевой рынок – нефтехимическое предприятие, на котором будет продаваться в будущем разработка. В свою очередь, сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга) [36].

4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования

По результатам проведенного сегментирования рынка были определены основные сегменты, а также выбраны наиболее благоприятные (рис. 28).

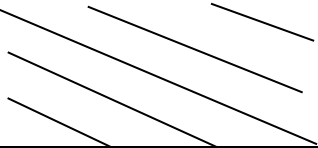
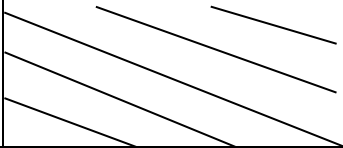
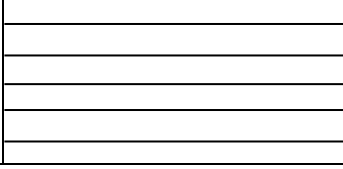
Профиль	Вид услуги		
	Моделирование гидродинамики оборудования	Рекомендации по реконструкции	Проектирование оборудования
Нефтехимический			
Фармацевтический			
Пищевое			

Рисунок 28 – Карта сегментирования рынка услуг по оптимизации гидродинамического режима оборудования химических производств:

 НИ ТПУ  НИ МГУ  КемТИПП

Таким образом, наиболее благоприятным сегментом и направлением для исследований является моделирование гидродинамики оборудования, а также проектирование оборудования нефтехимических производств.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов [36].

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Таблица 16 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности	0,15	4	3	2	0,6	0,45	0,3
2. Удобство в эксплуатации	0,05	3	3	3	0,15	0,15	0,15
3. Энергоэкономичность	0,08	5	4	4	0,4	0,32	0,32
4. Надежность	0,08	5	3	3	0,4	0,24	0,24
5. Безопасность	0,1	5	5	5	0,5	0,5	0,5
6. Простота эксплуатации	0,05	4	3	3	0,2	0,15	0,15
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,11	4	3	3	0,44	0,33	0,33
2. Уровень проникновения на рынок	0,05	1	2	2	0,05	0,1	0,1
3. Цена	0,08	4	4	3	0,32	0,32	0,24
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,07	4	4	4	0,28	0,28	0,28
5. Финансирование научной разработки	0,08	3	5	4	0,24	0,4	0,32
6. Срок выхода на рынок	0,05	4	4	4	0,2	0,2	0,2
7. Наличие сертификации разработки	0,05	1	3	3	0,05	0,15	0,15
Итого	1				3,83	3,59	3,28

Где $B_{к1}$ - ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», $B_{к2}$ - ОАО «Нижнекамнефтехим»

Математические модели процесса алкилирования бензола этиленом на других катализаторах не имеют компьютерной реализации, что является веским преимуществом нашей научной разработки.

4.1.3 SWOT-анализ

Таблица 17 – Матрица SWOT для НТИ по моделированию процесса алкилирования бензола этиленом

	Сильные стороны проекта: С1. Высокая точность математической модели С2. Более низкая стоимость производства по сравнению с испытаниями на стендовой и пилотной установках С3. Наличие бюджетного финансирования С4. Компьютерная реализация модели С5. Близость разработки к завершенности	Слабые стороны проекта: Сл1. Устаревшая технология, заложенная в модель Сл2. Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с научной разработкой Сл3. Необходимость больших компьютерных ресурсов и времени для разработки модели Сл4. Отсутствие современного оборудования для проведения испытания опытного образца
Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Возможность модернизации модели для перехода на новые технологии В3. Рост заинтересованности производителей в научно-технических разработках моделей различных процессов В4. Долгосрочная стратегия развития отрасли на государственном уровне	1. Разработка математической модели процесса алкилирования бензола этиленом с целью перехода к более совершенным технологиям, конструкциям оборудования и новым катализаторам 2. Проведение экспериментов в лабораториях ТПУ для проверки модели на адекватность 3. Создание удобного интерфейса программы на основе модели 4. Создание тренажерной системы для сотрудников предприятия	1. Постепенный переход к новым технологиям 2. Повышение квалификации кадров у потребителя 3. Использование кластера кибер-центра ТПУ для снижения временных затрат на создание модели 4. Приобретение необходимого оборудования опытного образца
Угрозы: У1. Резкий переход производителя от заложенной технологии к более современной У2. Ограниченный рынок основного сырья (бензол) У4. Угроза снижения спроса на этилбензол	1. Продвижение новой технологии с целью появления спроса на усовершенствованную модель 2. Сокращение временных затрат на создание модели 3. Модернизация модели в пользу использования цеолитных катализаторов	1. Разработка научного исследования 2. Повышение квалификации кадров у потребителя 3. Приобретение необходимого оборудования опытного образца 4. Продвижение новой технологии с целью появления спроса

SWOT- анализ является совершенно необходимой частью работы ее руководства, ведь именно благодаря аналитическому подходу к разработанной модели мы можем понимать, благодаря каким факторам она улучшает свои позиции на рынке и какие факторы, наоборот, ухудшают [36].

4.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Таблица 18 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	3
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	5
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	5	5
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	3
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	3
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	2
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	3
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	4
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	5
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	3	3
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	4	4
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	3
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	4
15	Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
	ИТОГО БАЛЛОВ	55	54

Значение суммарного балла ($B_{\text{сум}}$) позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так,

если значение $B_{\text{сум}}$ получилось от 75 до 60, то такая разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для успешной ее коммерциализации. Если от 59 до 45 – то перспективность выше среднего. Если от 44 до 30 – то перспективность средняя. Если от 29 до 15 – то перспективность ниже среднего. Если 14 и ниже – то перспективность крайне низкая [36].

В результате было определено, что перспективность научно-технической разработки выше среднего. Для дальнейшего повышения ее эффективности необходимо использование более современных технологий, а также привлечение высококвалифицированных специалистов в команду проекта. Это связано с привлечением специалистов для проведения гидродинамических расчетов, создания интерфейса программы, а также решения вопросов коммерциализации научной разработки.

4.2. Структура работ в рамках научного исследования

В данном разделе составлен перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования, проведено распределение исполнителей по видам работ. Примерный порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице В 1 (прилож. В).

4.3 План проекта

Календарный план проекта приведен в таблице Г 1 (прилож. Г).

Календарный план-график проведения НИОКР приведен в таблице Д 1 (прилож. Д).

4.4. Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

4.4.1. Расчет материальных затрат НТИ

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$З_{\text{м}} = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m Ц_i \cdot N_{\text{расх}i}, \quad (10)$$

Материальные затраты, необходимые для данной разработки, отражены в таблице 19.

Таблица 19 - Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество			Цена за ед., с НДС тыс.руб.			Затраты на материалы, тыс.руб. (З _м),		
		Исп. 1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп. 2	Исп.3	Исп. 1	Исп.2	Исп.3
Бензол	м ³	50*	60	60	1	1	1	40	50	50
Этилен	м ³	500	600	600	0,4	0,4	0,5	160	200	250
Хлорид алюминия	м ³	440	550	550	0,5	0,5	0,5	220	225	220
Итого								420	475	520

4.4.2. Затраты на оборудование

Все расчеты по приобретению спецоборудования, включая 15% на затраты по доставке и монтажу, отображены в табл. 20.

Таблица 20 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование»

№ п/п	Наименование оборудования	Количество единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс. руб.	Общая стоимость оборудования, тыс. руб.
1.	Персональный компьютер	3	25	75
2.	ПО Microsoft Office 365 Small Bus Prem	3	5,750	17,25
3.	Лицензия на программный пакет Gaussian	1	50	50
4.	Лицензия на программный пакет Delphi 7	1	27	27
Итого:				169,25

4.4.3. Расчет основной заработной платы

Численность исполнителей принимается как $N_{рук}=1$, $N_{исп}=2$, общее число исполнителей – 3 человек.

Эффективный фонд рабочего времени одного работающего рассчитывается по формуле [36]:

$$T_{эф.раб} = T_{кал} - T_{пот}, \text{ дни} \quad (11)$$

где $T_{эф.раб}$ – эффективный фонд рабочего времени в году, дни;

$T_{кал}$ – количество дней на выполнение НИР; $T_{пот}$ – потери рабочего времени одного исполнителя при выполнении НИР, дни.

Расчет эффективного рабочего времени одного исполнителя сведен в таблицу 21.

Таблица 21 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Исполнитель
Календарное число дней	41	75
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	17	17
- праздничные дни	2	2
Номинальный фонд рабочего времени		
Потери рабочего времени		
- отпуск	-	-
- невыходы по болезни	-	-
Эффективный фонд рабочего времени	22	56

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{зп} = З_{осн} + З_{доп}, \quad (12)$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата;

$З_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($З_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле [36]:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (13)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника;

$T_{\text{р}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (табл. 9);

$Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле [36]:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (14)$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 рабочих дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 рабочих дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 рабочих дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 рабочих дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

$$Z_{\text{дн(рук)}} = \frac{43111,73 \cdot 1}{22} = 1960, \text{ руб}$$

$$Z_{\text{дн(учн)}} = \frac{3510 \cdot 2}{56} = 125, \text{ руб}$$

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (15)$$

где $Z_{\text{б}}$ – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент , (определяется Положением об оплате труда);

$k_{д}$ – коэффициент доплат и надбавок;

$k_{р}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска). $З_{м(рук)} = 33162,87$.

$$З_{м(рук)} = 33162,87 * 1,3 = 43111,73, \text{ руб}$$

$$З_{м(исп)} = 2700 * 1,3 = 3510, \text{ руб}$$

Основная заработная плата руководителя(от ТПУ) рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда.

Основная заработная плата ($З_{осн}$) руководителя от предприятия рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (16)$$

$$З_{осн(рук)} = 1960 * 22 = 43340, \text{ руб}$$

$$З_{осн(исп)} = 125 * 56 = 7000, \text{ руб}$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

$T_{р}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

Таблица 22 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$З_{б}$, руб.	$k_{р}$	$З_{м}$, руб	$З_{дн}$, руб.	$T_{р}$, раб. дн.	$З_{осн}$, руб.
Руководитель	33162,9	1,3	43111,7	1960	22	43340
Бакалавр	2700	1,3	3510	125	56	7000

Рассчитываем отчисления на социальные нужды (27,1%):

$$Q_{соц.н.} = 0,30 * ЗП, \text{ руб.} \quad (17)$$

Таблица 23 – Заработанная плата одного исполнителя НИР

	Заработная плата	Социальные отчисления
Руководитель	43340	11745
Исполнитель	7000	0
ИТОГО	50340	11745

4.5. Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$З_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 7) \cdot k_{\text{нр}}, \quad (18)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

4.6. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в табл. 24.

Таблица 24- Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Материальные затраты НТИ	848	1210	728
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	41910	41910	41910
3. Затраты на электроэнергию	675	675	675

4. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	50340	50340	50340
5. Социальные отчисления	15354	15354	15354
6. Накладные расходы	17460	17518	17441
7. Бюджет затрат НТИ	126587	127006	126447

4.7. Определение ресурсосберегающей, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{\text{pi}}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (19)$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{\text{pi}} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (20)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i^a, b_i^p – балльная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Таблица 25 - Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,98	1	0,96
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,05	4,45	3,9
3	Интегральный показатель эффективности	4,13	4,45	4,06
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	0,93	1	0,91

В ходе выполнения данного раздела были определены финансовый показатель разработки, показатель ресурсоэффективности, интегральный показатель эффективности и, на основании сравнительной эффективности вариантов исполнения, оптимальным был выбран вариант исполнения 2.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1 **Паппел К.Х.** , Хлебникова Е. С. , Фатеева Т. В., Моделирование работы промышленной установки получения этилбензола // Материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 17-20 Мая 2016. - Томск: НИ ТПУ, 2016 - Т. 1 - С. 373

2 **Паппел К.Х.** , Хлебникова Е. С., Моделирование промышленной установки получения этилбензола // Нефть и газ 2016: тезисы докладов: в 3 т., Москва, 18-20 Апреля 2016. – Москва: РГУ нефти и газа им. Губкина, 2016 – Т. 2 – С. 138

3**Паппел К.Х.**, Хлебникова Е. С., Моделирование технологии алкилирования бензола этиленом // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 6-й Международной научно-технической конференции, Омск, 25-30 Апреля 2016. – Омск: ОмГТУ, 2016 – С. 11