

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

Школа природных ресурсов

Направление подготовки «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Отделение школы (НОЦ) химической инженерии

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Моделирование процесса получения высокооктановых алкилатов

УДК 665.7.038.3-047.58

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2К4А	Бурыхина Елизавета Сергеевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Долганова Ирэна Олеговна	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Немцова Ольга Александровна			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
	Юрьев Егор Михайлович	к.т.н.		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ (ООП 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»)

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P1	Применять базовые математические, естественнонаучные, социально-экономические и специальные знания в профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ПК-1,2,3,14,16,17,18), Критерий 5 АИОР (п.1.1)
P2	Применять знания в области энерго-и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии для решения производственных задач	Требования ФГОС (ПК-4,5,9,15 ОК-7), Критерий 5 АИОР (пп.1.1,1.2)
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.	Требования ФГОС (ПК-4,5,8,11 ОК-2,4), Критерий 5 АИОР (пп.1.2)
P4	Проектировать и использовать энерго-и ресурсосберегающее оборудование химической технологии, нефтехимии и биотехнологии	Требования ФГОС (ПК-8,11,23,24), Критерий 5 АИОР (п.1.3)
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области энерго-и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии	Требования ФГОС (ПК-1,4,5,19-22, ОК-7,10), Критерий 5 АИОР (п.1.4)
P6	Осваивать и эксплуатировать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.	Требования ФГОС (ПК-6,7,10,12,13,14,17 ОК-3,4,8), Критерий 5 АИОР (п.1.5)
<i>Общекультурные компетенции</i>		
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1,2,6-10), Критерий 5 АИОР (пп.2.4,2.5)
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-6,7,8), Критерий 5 АИОР (2.6)
P9	Владеть иностранным языком на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-11), Критерий 5 АИОР (п.2.2)
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.	Требования ФГОС (ОК-3,4,5,12), Критерий 5 АИОР (пп.1.6, 2.3)

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

Школа природных ресурсов
Направление подготовки «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»
Отделение школы (НОЦ) химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
_____ Юрьев Е.М.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

бакалаврской работы

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

Студенту:

Группа	ФИО
2К4А	Бурыхиной Елизавете Сергеевне

Тема работы:

Моделирование процесса получения высокооктановых алкилатов	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	05.03.2018, №1418/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

--	--

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>	Установка сернокислотного алкилирования изобутана олефинами 25/12. Сырьем для установки служит бутан-бутиленовая фракция (ББФ) установок предприятия, содержащая около 50 % олефинов и изобутановая фракция установки ГФУ 2. Режим работы – непрерывный. Установка сернокислотного алкилирования предназначена для производства алкилбензина по технологии лицензированной американской фирмой “СТРАТКО”. Производительность установки составляет 300 тысяч тонн алкилбензина в год.

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(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).</i></p>	<p>1. Задача исследования: выполнить исследования и установить влияние основных параметров процесса (расход сырья, расход катализатора, концентрация серной кислоты и др.) на выход и октановое число алкилата</p> <p>2. Объект исследования: промышленный процесс сернокислотного алкилирования изобутана олефинами</p> <p>3. Методика исследования: метод математического моделирования</p> <p>4. Программа исследования</p> <p>4.1 Литературная часть (тема и содержание реферата): современное технологическое и аппаратное оформление процесса алкилирования изобутана олефинами, новые катализаторы, опыт моделирования</p> <p>4.2 Экспериментальная часть: выполнить расчеты по модели основных показателей процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами и подобрать оптимальный расход катализатора.</p> <p>4.3 Обработка результатов: анализ сводных таблиц, построение графиков и выдача рекомендаций об эффективности работы промышленной установки</p>
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Доцент кафедры менеджмента, к.э.н., Рыжакина Татьяна Гавриловна</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Ассистент кафедры ЭБЖ, Немцова Ольга Александровна</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном</p>	

языках:

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	31.01.2018
---	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Долганова Ирина Олеговна	к.т.н.		31.01.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2К4А	Бурыхина Елизавета Сергеевна		31.01.2018

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа 2К4А	ФИО Бурыхиной Елизавете Сергеевне
----------------	--------------------------------------

Школа	Природных ресурсов	Отделение	Химической инженерии
Уровень образования	Бакалавр	Направление/специальность	Энерго- и ресурсосберегающие процессы химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	<i>Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах; анкетирование; опрос.</i>
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	<i>Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта</i>
2. Определение возможных альтернатив проведения научных исследований	<i>Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение заинтересованных сторон и их ожиданий.</i>
3. Планирование процесса управления НИИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	<i>Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НИИ</i>
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	<i>Проведение оценки экономической эффективности исследования качества товарных бензинов</i>
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Оценка конкурентоспособности технических решений 2. Матрица SWOT 3. График проведения и бюджет НИИ 4. Расчёт денежного потока 5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИИ 6. Сравнительная эффективность разработки 	

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
2К4А	Бурыхина Елизавета Сергеевна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2К4А	Бурыхиной Елизавете Сергеевне

Школа	ИШПР	Отделение	Химической инженерии
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p style="text-align: center;">Объект исследования – сернокислотное алкилирование изобутана олефинами</p> <p style="text-align: center;">Область применения – нефтехимическая промышленность.</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p style="text-align: center;">1. Производственная безопасность</p> <p>1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – 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). <p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); 	<p>1.1 Анализ вредных факторов:</p> <ul style="list-style-type: none"> 1.1.1 Утечка токсичных и вредных веществ; 1.1.2 Повышенный уровень шума; 1.1.3 Повышенный уровень вибраций; 1.1.4 Отклонение показателей микроклимата на открытом воздухе; 1.1.5 Недостаточная освещенность рабочей зоны. <p>1.2 Анализ опасных факторов:</p> <ul style="list-style-type: none"> 1.2.1 Электробезопасность; 1.2.2 Аппараты, работающие под давлением; 1.2.3 Движущиеся машины и механизмы; 1.2.4 Пожарная безопасность.

<ul style="list-style-type: none"> – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения). 	
<p>2. Экологическая безопасность:</p> <ul style="list-style-type: none"> – защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (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. 	<p>Основными загрязнителями атмосферы на производстве являются пары серной кислоты и щелочи.</p> <p>Повышения экологической безопасности можно достигнуть путем снижения выбросов во время эксплуатации за счет использования улучшенных фильтрационных и очистительных сооружений.</p>
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – 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. 	<p>Возникновение ЧС, требующих обеспечение электро- и пожаровзрывобезопасности на рабочем месте.</p> <p>Перечень возможных ЧС:</p> <ul style="list-style-type: none"> - пожар; - взрыв; - розлив <p>продуктов/компонентов производства;</p> <p>Для обеспечения безопасной эксплуатации установки предусмотрена рациональная технологическая схема с комплексной автоматизацией технологического процесса, позволяющая обеспечить его непрерывность и стабильную работу оборудования. Предусмотрено отключение электрооборудования со щита операторной.</p> <p>ГОСТ Р 22.3.03-94 «Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Защита населения. Основные положения».</p>
<p>. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при 	<p>К нормативным актам, регулирующим вопросы охраны труда, в первую очередь относится Трудовой кодекс Российской</p>

<p>эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</p> <p>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</p>	<p>Федерации. Для обеспечения безопасности на рабочем месте необходимо руководствоваться санитарными нормами и правилами.</p> <p>Для снижения вредного воздействия химических факторов работникам производства выдается молоко питьевое в количестве 0,5 литра за смену для выведения из организма токсических веществ.</p>
--	---

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры ЭБЖ	Немцова Ольга Александровна			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2К4А	Бурыхина Елизавета Сергеевна		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 107 стр., 18 рис., 24 табл., 49 источника литературы, 3 приложения.

Ключевые слова: сернокислотное алкилирование, нестационарная математическая модель, алкилирование изобутана олефинами, изооктан, алкилбензин, кинетическая модель, оптимизация.

Объектом исследования является установка сернокислотного алкилирования.

Целью данной работы стало исследование нестационарной математической модели сернокислотного алкилирования изобутана олефинами, учитывающей влияние катализаторных примесей.

В работе произведен кинетический анализ реакций, которые протекают в реакторе алкилирования изобутана олефинами, детально изучен и описан механизм дезактивации катализатора, разработана математическая модель процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами, проведен анализ ее нестационарности и минимизация расхода серной кислоты.

Основным методом, применяемом в работе послужил метод математического моделирования. При построении модели объекта учитывались физико-химические закономерности протекаемых процессов.

Степень внедрения: результаты исследования заложены в основу компьютерной моделирующей системы процесса сернокислотного алкилирования, испытанной на промышленной установке.

Область применения модели - нефтехимическая промышленность.

Дипломная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft® Office Word 2013.

Оглавление

Реферат.....	11
Введение.....	15
Глава 1 Современное состояние процессов алкилирования изобутана олефинами.....	17
1.1 Современные катализаторы получения высокооктановых алкилатов.....	18
1.1.1 Гомогенные катализаторы алкилирования	19
1.1.2 Современные технологии сернокислого алкилирования изобутана бутиленом	22
1.1.3 Гетерогенные катализаторы алкилирования	26
1.1.3.1 Цеолитсодержащие катализаторы	26
1.1.3.2 Нецеолитные гетерогенные катализаторы	27
1.1.4 Современные технологии твердокислого алкилирования изобутана олефинами	28
Глава 2 Объект и методы исследования.....	31
2.1 Механизм процесса	31
2.2 Сырье процесса алкилирования	35
2.3 Основные технологические параметры процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинам.....	35
2.3.1 Концентрация изобутана в реакционной зоне.....	35
2.3.2 Температура в реакционной зоне.....	35
2.3.3 Давление в реакционном контуре.....	35
2.3.4 Объемный расход олефинов.....	36
2.3.5 Концентрация кислоты и насыщенность ею смеси в реакторе.....	36
2.4 Учет нестационарности математической модели.....	37
2.4.1 Механизм дезактивации жидкокислотного катализатора.....	37
2.5 Принципиальная схема процесса.....	39
2.6 Квантово-химическое моделирование каталитических реакций с участием углеводородов.....	41
Глава 3 Экспериментальная часть.....	44

3.1 Кинетическая модель процесса.....	44
3.2 Математическая модель реактора алкилирования	48
3.3 Влияние параметров на состав, октановое число и выход алкилата.....	49
3.4 Подбор оптимального расхода серной кислоты.....	53
Глава 4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	56
4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	56
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования.....	56
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	58
4.1.3 SWOT-анализ.....	60
4.1.4. Определение возможных альтернатив проведения научных исследований.....	64
4.2 Планирование работы.....	64
4.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ).....	67
4.3.1 Расчет материальных затрат НТИ.....	67
4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных экспериментальных работ.....	67
4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы.....	69
4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы.....	70
4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).....	71
4.3.6 Расчет затрат на научные и производственные командировки.....	72
4.3.7 Накладные расходы.....	72
4.3.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта...	73
4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	75
Глава 5 Социальная ответственность.....	78
5.1 Анализ вредных факторов на рабочем месте.....	78
5.1.1 Утечка токсичных и вредных веществ.....	78

5.1.2 Повышенный уровень шума.....	81
5.1.3 Повышенный уровень вибраций.....	81
5.1.4 Отклонение показателей микроклимата на открытом воздухе.....	82
5.1.5 Недостаточная освещенность рабочей зоны.....	82
5.2 Анализ опасных факторов.....	83
5.2.1 Электробезопасность.....	83
5.2.2 Сосуды, работающие под давлением.....	84
5.2.3. Движущиеся машины и механизмы.....	85
5.2.4 Пожарная безопасность.....	86
5.3 Охрана окружающей среды.....	88
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	89
5.5 Правовые вопросы обеспечения безопасности.....	90
Заключение.....	91
Список публикаций.....	93
Список использованных источников.....	95
Приложение.....	101

Введение

В настоящее время в условиях расширения сфер потребления нефтепродуктов и ограничения по добыче нефти стоит задача увеличения производства моторных топлив и сырья для нефтепереработки путем углубленной и комплексной переработки нефти. С помощью высокооктановых добавок к бензинам можно снизить удельный расход потребляемого топлива и повысить мощность карбюраторных двигателей, не увеличивая при этом их размеры. С целью получения высокооктанового компонента бензина применяется процесс алкилирования изобутана олефинами.

Для алкилатов характерно высокое значение октанового числа (96 по исследовательскому методу и 92 по моторному), в них нет сернистых примесей и бензола, они практически не испаряются при транспортировке и хранении, поскольку имеют низкое давление насыщенных паров, и соответствуют строгим современным требованиям, предъявляемым к бензинам. Однако, доля алкилатов в товарных бензинах мала – менее 1% в России и всего около 8% в мире.

В связи с вышеизложенным, очевидна актуальность и значимость задачи повышения эффективности эксплуатации действующих установок алкилирования.

Для исследования влияния наиболее важных параметров на процессы нефтепереработки и нефтехимии выбран метод математического моделирования, который имеет ряд преимуществ над методом физического моделирования. Данный метод позволяет проектировать наиболее схожие с реальными установки с минимальными затратами, а также позволяет прогнозировать работу аппаратов и подбирать оптимальные режимы их работы.

Целью этой работы является разработка и изучение модели процесса сернокислотного алкилирования изобутана с использованием математической модели, анализ ее нестационарности и определение оптимального расхода катализатора.

Глава 1 Современное состояние процессов алкилирования изобутана олефинами

Открытие процесса алкилирования изобутана олефинами произошло в 1932 г. в Государственном институте высоких давлений. Катализаторами данного процесса были кислоты Льюиса: $AlCl_3$, BF_3 , которые были промотированы HCl . Данное открытие стало началом исследований по поиску наиболее оптимальных катализаторов и реакторных устройств.

В нефтеперерабатывающей промышленности процессы алкилирования были осуществлены в различных вариантах. Наибольшее распространение получили установки для алкилирования изобутана олефинами в присутствии катализатора с получением алкилбензина. Алкилат, который состоит, в основном, из изопарафинов, обладает высоким октановым числом (от 90 до 100) и довольно низкую чувствительность и служит компонентом автомобильных и авиационных бензинов.

Процесс сернокислотного алкилирования изобутана олефинами достаточно быстро был внедрен в промышленность, чуть позднее также стал применяться процесс с использованием фтористого водорода. Первые промышленные установки алкилирования с применением серной кислоты были введены в эксплуатацию в конце 30-х годов, а с применением фтористого водорода — в 1942 г. Изначально целевым продуктом процесса был только компонент авиационного высокооктанового бензина, а для улучшения моторных качеств товарных автомобильных бензинов алкилирование стали использовать лишь в послевоенные годы [21].

В настоящее время в качестве жидкофазных катализаторов данного процесса используется серная и фтороводородная кислота, а также твердокислотные катализаторы. Несмотря на положительные стороны использования данных катализаторов (низкая стоимость, легкое поддержание активности), кислоты имеют и ряд отрицательных свойств. Высокая коррозионная активность, высокая токсичность не позволяет применять их

повсеместно, поэтому существует общемировая тенденция поиска и перехода от жидких катализаторов к твердым.

Данный раздел содержит в себе информацию по различным типам используемых на настоящий момент катализаторов (жидко- и твердофазных), устройству реакторных пространств установок сернокислотного алкилирования, а также технологии получения алкилата и способах процесса алкилирования.

1.1 Современные катализаторы получения высокооктановых алкилатов

Проведение реакции алкилирования с применением жидких кислот (серной и фтористоводородной) – наиболее применяемая технология этого процесса в мировой практике. Существует приблизительно 100 установок фтористоводородного и 200 установок каталитического алкилирования с применением серной кислоты суммарной мощностью 60 млн. тонн в год. Поскольку обеспечение катализаторами данных процессов сопровождается высокими затратами, увеличение мощностей процесса алкилирования за счет применения жидких кислот считается наиболее дорогостоящим и наименее целесообразным способом реализации структурной перестройки нефтеперерабатывающей отрасли России [8,9].

В данный момент ежегодный объем продаж катализаторов на мировом рынке составляет примерно 2 млрд. долларов США. Объем продаж катализаторов алкилирования составляет 34% от этого числа [10,11]. Наибольшие затраты приходятся на катализаторы крекинга – 43 %, для процессов риформинга и гидроочистки совокупные затраты значительно меньше. При этом мощности процессов алкилирования значительно ниже, чем мощности основных процессов нефтепереработки.

Это связано с большим удельным расходом серной кислоты в процессе алкилирования - 80-100 кг на одну тонну целевого продукта [12,13], что в \approx 1000 раз выше расхода катализаторов риформинга и в 100 раз выше расхода катализаторов крекинга.

Существуют и другие значимые недостатки процесса алкилирования, в том числе:

- фтористоводородная и серная кислоты обладают высокой токсичностью и являются коррозионно агрессивными;
- требуется утилизировать отработанные кислоты;
- требуется выделять и нейтрализовать алкилат из реакционной смеси;
- процесс является экологически опасным для здоровья человека и природы.

1.1.1 Гомогенные катализаторы алкилирования

В промышленности гомогенными катализаторами процесса алкилирования изобутана олефинами являются серная кислота и фтороводород. Основные физико-химические свойства серной и фтороводородной кислот представлены в таблице 1.

Неоспоримым плюсом фтороводородной кислоты является способность растворить больше изобутана, чем серная кислота, на 1-2 порядка. Соответственно, скорость реакции при данном катализаторе выше, отношение изобутан:олефины будет большим, а, значит, общая доля побочных реакций будет меньше.

В данный момент за рубежом широко применяется процесс алкилирования с применением фтороводорода – производство высококачественного автомобильного алкилата путем взаимодействия пропилена, бутиленов и амиленов с изобутаном. Существует 85 установок, которые фактически действуют, строятся и проектируются мощностью по продукту от 95 до 3400 м³/сут. Температура процесса - 32°C, давление - 0,7 – 0,8 МПа; давление поддерживают на уровне, позволяющем сохранять углеводороды и катализатор в жидкой фазе.

Таблица 1 – основные физико-химические свойства кислот

Катализатор	H ₂ SO ₄	HF
Плотность при 20°C, кг/м ³	1837 (98 %)	980 (при 12°C)
	1830 (100 %)	954 (при 25°C)
Температура плавления, °C	0.1 (98 %)	-83.4
	5.7 (99 %)	
	10.4 (100 %)	
Температура кипения, °C	332.4 (98 %)	19.4
	296.2 (100 %)	
Вязкость, мПа·с	24.5 (при 25°C) 33.0 (при 15°C)	0.53 (при 0°C)
Поверхностное натяжение, Н/м	55·10 ⁻³ (при 20°C)	10.1·10 ⁻³ (при 0°C)
		8.6·10 ⁻³ (при 18°C)
Диэлектрическая постоянная	114 (при 20°C)	86 (при 0°C) 60 (при 19°C)
Функция кислотности Гаммета	-12,2 (100 %)	-10.2 (100 %)
	-9.9 (95 %)	-8.9 (98 %)
	-8.9 (92 %)	
Массовая растворимость изобутана при 26,6 °C, %	0.100 (99,5 %)	2.7 (100 %, при 13°C)
	0.070 (98,7 %)	
	0.040 (96,5 %)	

Приведем пример жидкокислотного алкилирования (катализатор процесса HF), описанный в патенте [14].

Процесс выполняли в охлаждаемом реакторе периодического действия с постоянным отводом тепла, образующегося по причине экзотермичности реакции. Внутри реактора встроены мешалки. Смесь линейных альфа-олефинов смешивали с сухим бензолом, затем смесь нагревали до определенной температуры. Следующая стадия – ввод HF до заранее выбранного мольного соотношения сырье:катализатор. Продолжительность самой реакции – 10 минут. В таблице 2 представлены рабочие условия реакции алкилирования.

Таблица 2 - Рабочие условия реакции алкилирования

Катализатор	HF
Температура реакции, °С	60
Время реакции, мин	10
Объемное отношение HF/олефин	1
Молярное отношение изобутан/олефин	10

В источнике [15] приводится описание процесса с использованием как фтороводородной, так и серной кислот. Принципиальная схема процесса включает в себя реакционный блок, блок фракционирования, регенерации кислоты и регенерации щелочи. Также в данном источнике говорится, что процесс алкилирования с использованием фтороводородной кислоты осуществляется легче благодаря температурному режиму, характерному для данной кислоты. При использовании HF температура внутри реактора должна поддерживаться на отметке 25-40°C, тогда как сернокислотное алкилирование следует проводить в температурных пределах от 6 до 13 градусов.

Также в источнике [15] указывается и основной недостаток HF-алкилирования – высокая токсичность и коррозионная активность, поэтому наиболее вероятный и правильный путь дальнейшего развития процесса алкилирования должен быть направлен на замену жидкого катализатора твердым. Например, раскрывается алкилирование изобутана пропиленом или бутеном в реакторе-стояке (riser-reactor), то есть в реакторе с вертикальной трубой с псевдооживленным слоем твердого катализатора. Эффлюент из такого реактора-стояка содержит желаемый алкилированный продукт. Твердый катализатор отделяют от эффлюента и отправляют на регенерацию.

В патенте [16] описывается способ усовершенствования реакционной зоны при HF-алкилировании. Он включает в себя предварительное смешение потока изопарафинов с катализатором из отстойника при небольшой нагрузке насосов. После смешения поток идет в реактор-стояк, куда также подается поток олефинов. Далее происходит сама реакция и разделение на 2 фазы: углеводородную и кислотную. Кислотная фаза уходит через предусмотренный снизу клапан, а углеводороды – на разделение на непрореагировавшие изопарафины и продукт.

Авторы работы [10] говорят, что фтористоводородное алкилирование характеризуется оптимальным сочетанием экономичности процесса и состава продукта именно благодаря реакторному устройству, сырье для которого проходит 2 этапа очистки, температуре, при которой не требуется затрат на дополнительное охлаждение, а также тесному контакту сырья и катализатора.

В источнике [17] был проведен анализ работы секции 3000 комплексной установки алкилирования (КУА), в результате которого было установлено, что температура действительно очень сильно влияет на процесс. При ее повышении с 28 до 35°C происходит уменьшение ОЧИ на 1,1, а ОЧМ на 0,7 пунктов. Также повышенный режим проведения процесса сказывается на конце кипения алкилата, что может говорить о нахождении в нем нежелательных высококипящих фракций.

1.1.2 Современные технологии сернокислого алкилирования изобутана бутиленом

В мировой практике широко применяются и сернокислотное, и фтористоводородное алкилирование, однако в России в промышленности используется только алкилирование с использованием серной кислоты. Фтороводородистое алкилирование не применялось совсем, так как считалось опасным при эксплуатации, несмотря на более высокие показатели, чем у процесса алкилирования в присутствии серной кислоты.

В основном, патентами на процесс сернокислотного алкилирования владеют такие компании, как ExxonMobil и DuPont (технология STRATCO®), а на процесс алкилирования с участием фтороводорода – UOP и Phillips Petroleum (в настоящее время ConocoPhillips). Обратим внимание на некоторые из технологий.

Широко применяется в США и других странах технология «HF Alkylation», принадлежащая компании Phillips Petroleum (рис. 1). Процесс алкилирования в реакторе проводится при температуре 20-40 °С и давлении 1,4 МПа [1].

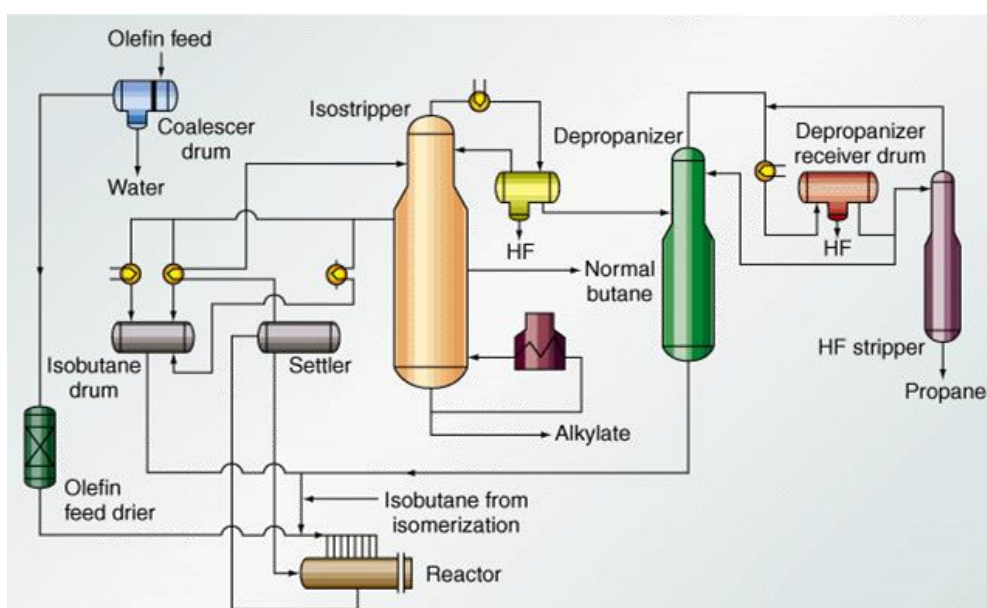


Рисунок 1 – Принципиальная схема установки HF-алкилирования по технологии Phillips Petroleum

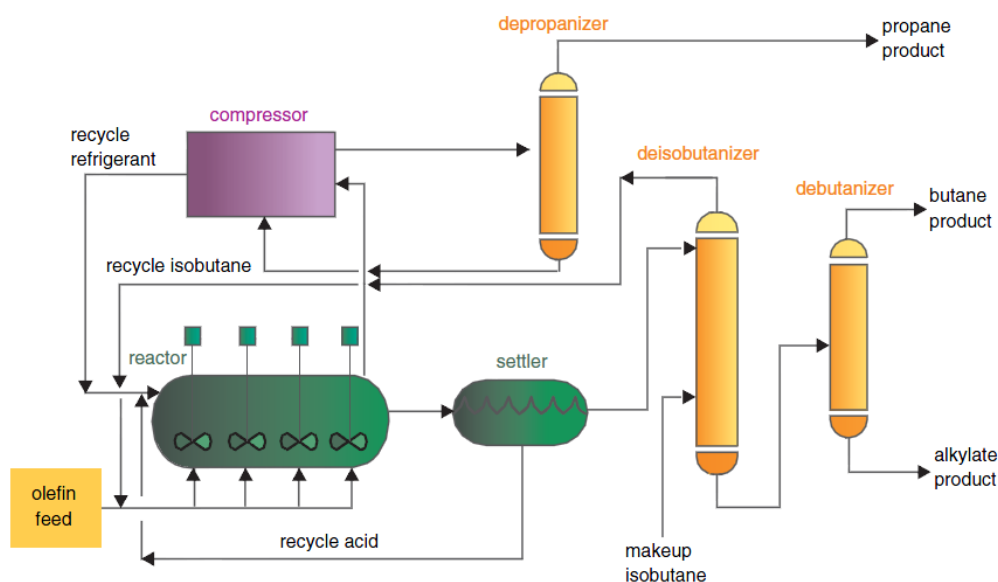


Рисунок 2 – Схема установки алкилирования с применением серной кислоты по технологии компании ExxonMobil [2].

Октановое число получаемого по технологии ExxonMobil (рис. 2) алкилата равняется 96 по исследовательскому методу. В источнике [3] указано, что в 2005 году ОАО «ВНИПИнефть» разрабатывала детальный проект установки алкилирования в присутствии серной кислоты по лицензии фирмы «Exxon» по заказу ЗАО «Рязанской нефтеперерабатывающей компании». В настоящее время установка является действующей.

Одной из наиболее распространенных технологий производства алкилбензина в присутствии серной кислоты является продукция компании DuPont. Реактор-контактор технологии STRATCO представляет собой горизонтальный аппарат, работающий под давлением и содержащий внутреннюю циркуляционную трубу, трубный пучок для съема теплоты реакции алкилирования и крыльчатку для смешивания углеводородного сырья и серной кислоты. Исследовательское октановое число алкилата, выпущенного по этой технологии, равно 95 пунктам.

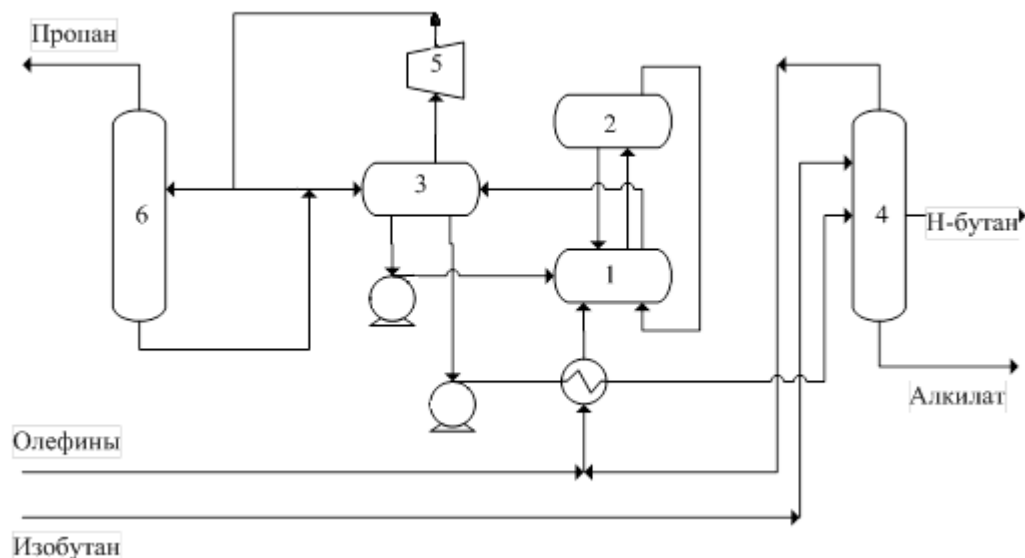


Рисунок 3 – Схема установки сернокислотного алкилирования компании DuPont: 1 –реактор-контактор; 2 –отстойник; 3 –сепаратор; 4 – деизобутанизатор; 5 –компрессор; 6 –пропановая колонна

Технологическая схема установки СКА, изготовленная и выпущенная ГК РАН, представлена на рисунке 4.



Рисунок 4 – Технология сернокислотного алкилирования ГК РАН

Реактор алкилирования является струйным, в нем происходит эффективное перемешивание эмульсий. Данная технология [4] уже на протяжении 15 лет используется на установке 25/7 нефтеперерабатывающего

завода ОАО «Славнефть-ЯНОС». Основными преимуществами данной разработки являются компактность реактора и отсутствие в нем перемешивающих устройств.

1.1.3 Гетерогенные катализаторы алкилирования

1.1.3.1 Цеолитсодержащие катализаторы

За последние 20 лет были разработаны и с успехом введены в эксплуатацию установки парофазного алкилирования с применением цеолитсодержащих катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 [18].

Известны характеристики цеолитсодержащих катализаторов по типу связующего звена. Связанные с этим работы приведены в источнике [19], где представлена информация, полученная в ходе проведенных исследований, о цирконосиликатных связующих, представляющих значительный интерес для процессов алкилирования на цеолитах с целью повышения селективности катализатора, а также стабильности его работы.

В патенте [20] описан способ получения алкилбензина на катализаторах следующего состава: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=7,0:2,8$; Na_2O с массовой долей 0,26-0,8%; $\text{PtO}_2/\text{PdO}_2/\text{ReO}_2$ с долей 0,2-2,0%, а также оксид редкоземельного металла с массовой долей 2-20%. В источнике [20] также описаны 2 способа получения катализатора, один из которых состоит в том, что цеолит сначала обрабатывают водными растворами солей кальция, редкоземельного элемента и аммония при повышенной температуре до тех пор, пока цеолит не перейдет в редкоземельный кальциевый цеолит. Затем его промывают, сушат, прокаливают, в результате чего получается таблетированный редкоземельный кальциевый цеолит с нанесенным на него $\text{PtO}_2/\text{PdO}_2/\text{ReO}_2$. Пример одного из катализаторов: Na_2O - 0,6; La_2O_3 - 12,1; CaO - 3,0; Re_2O_7 - 2,0; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ - остальное ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$). В результате, активность катализатора повышается до 100%, селективность по изооктанам до 76% и выход целевого продукта на 10-15% масс.

В работе [30] описывается использование Y-цеолита (UOP, Y-54) с отношением Si / Al равным 5,3. Катализатор предварительно обрабатывают раствором $(\text{NO}_3)_3\text{La}$ 0,58 М и NO_3NH_4 в обратном холодильнике в течение 4 часов, сушат при 100°C и затем прокаливают при 550°C . Полученные образцы пропитывались $(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_3)_4\text{Pt}$ или PdCl_4Na_2 , чтобы получить катализаторы с содержанием 0,3, 0,5, 0,9 мас.%. Pt и 0,5, 0,9 мас.% Pd.

1.1.3.2 Нецеолитные гетерогенные катализаторы

В. Н. Ипатьевым был разработан катализатор «Туре А-2», который представляет собой фосфорную кислоту на кизельгуре. Этот катализатор использовала фирма «UOP» (США) с целью получения этилбензола и производства кумола (реакция алкилирования бензола с пропан-пропиленовой фракцией при высоком мольном отношении бензол: олефины – около $(6 - 10) : 1$). Температура процесса - около 200°C , давление 3-4 МПа. Срок службы катализатора при условии добавки промотора (воды) составляет от нескольких месяцев до трех лет. Особенностью работы катализатора является отсутствие реакций трансалкилирования образующихся побочных продуктов – полиалкилбензолов. Такая особенность влечет за собой необходимость строительства отдельного блока трансалкилирования с применением хлоридов алюминия. Также фирмой «UOP» был использован более эффективный катализатор фторид бора, нанесённый на оксид алюминия. Низкая коррозия оборудования и стабильная работа катализатора обеспечивается ограничением по содержанию примесей диенов и воды в сырье. Процесс проводится при температуре $125 - 150^\circ\text{C}$, давлении 0,6 МПа и мольном отношении бензол: этилен, равном $(5 - 6) : 1$. При объемной скорости подачи бензола $1,5 \text{ ч}^{-1}$ степень превращения этилена составляет 90 %, а выход продуктов алкилирования – более 70 %, в том числе 58 % этилбензола и 12 % диэтилбензола. Полиалкилбензолы рециркулируются в реактор переалкилирования.

1.1.4 Современные технологии твердокислого алкилирования изобутана олефинами

Многие зарубежные фирмы работают над созданием технологий проведения процесса алкилирования на гетерогенных катализаторах [5].

Высокооктановый бензин-алкилат (более 96 по исследовательскому методу), не содержащий сернистых соединений и ароматики, удалось получить в результате процесса Alky-Clean, разработанного совместно фирмой CLG (США) и Akzo Nobel (Голландия) (рис.5).

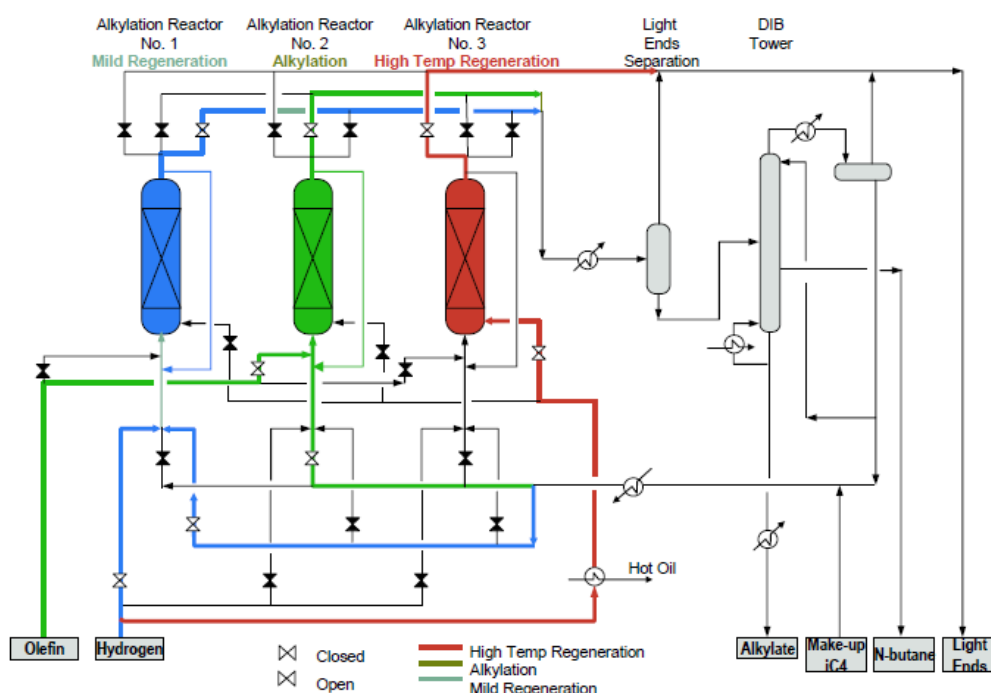


Рисунок 5 – Схема установки процесса Alky-Clean

В данной технологии применяется твердокислотный цеолитовый катализатор с использованием платины и окиси алюминия, без галогеновых ионов.

Сырье в реактор подается в соотношении изобутан:олефины от 8:1 до 10:1, температура в реакторе сохраняется в интервале 50–90 °С. Многозонный ввод потока олефинов позволяет поддерживать высокую активность катализатора по высоте всего реактора. 3 реактора обеспечивают непрерывность процесса. В технологии не применяются агрессивные

кислоты, она не угрожает здоровью и состоянию окружающей среды. Применяется стандартное оборудование из углеродистой стали. Капитальные вложения при этом ниже на 10–12%.

Фирма «Санойл» [6] разработала процесс в присутствии гранулированного алюмосиликата типа Linde, располагающегося в реакторе слоями (обычно 5). Параметры процесса: $t=100$ °C, $P=35$ атм, $ОСПС=2$ ч⁻¹, соотношение изобутан:бутен=6:1. Процесс ведут следующим образом. Поток сырья вводят перед первым слоем катализатора. Продукты после первого слоя делят на 2 потока, один из которых смешивается с новой порцией олефинов и идет на рецикл, а другой проходит через последующие слои. Данный способ обеспечивает выход алкилата до 50% (по олефиновому сырью).

Для того, чтобы регенерация цеолитного катализатора обеспечивалась непрерывно, фирмой UOP был придуман процесс [7] с имитацией движения неподвижного слоя катализатора. Схему процесса можно увидеть на рисунке 6.

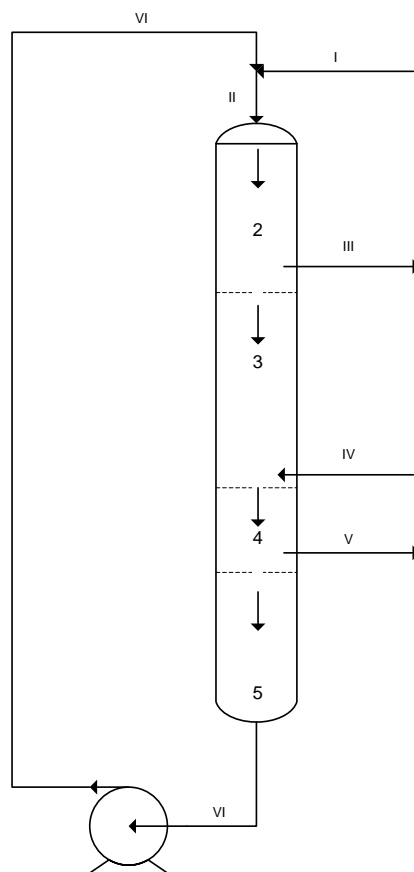


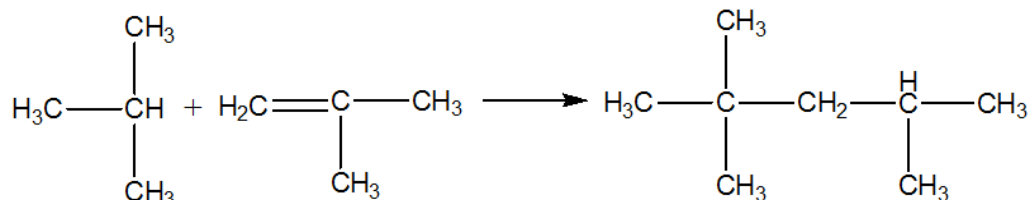
Рисунок 6 – Технологическая схема алкилирования изобутана бутенами с имитированием псевдооживленного слоя цеолитного катализатора. Потoki: I – реагенты; II, VI – рециркулят; III, V – продукт; IV – очищенный катализатор. Зоны: 2,4 – реакторные зоны; 3,5 – зоны отстаивания.

Процесс протекал в реакторе с 4-мя секциями. Смесь изобутан:бутен-1 = (30-100):1 смешивали с рециркулятом и вводили в виде нисходящего потока в реакционную секцию 2. Температура процесса 66-121 °С, давление 10-50 атм., ОСПС(бутены)=0,1-100 ч⁻¹. Общее время цикла составляло 10-600 минут, после чего изменялось функциональное использование секций реактора, тем самым и имитируя движение слоя цеолитного катализатора в потоке реагентов.

Глава 2 Объект и методы исследования

2.1 Механизм процесса

Реакция алкилирования изобутана бутиленом имеет следующий общий вид:



Процесс алкилирования изобутана олефинами протекает избирательно. Проще всего в реакцию алкилирования вступают изобутан и изопентан, т.е. изопарафиновые углеводороды, содержащие один третичный атом углерода в молекуле. Парафины, содержащие четвертичный атом углерода в молекуле типа 2,2-диметилпентан подвергаются реакции значительно труднее и для ее проведения требуются более жесткие условия. Нормальные углеводороды или углеводороды изостроения, имеющие в структуре и третичный, и четвертичный атомы углерода одновременно, в реакцию алкилирования с применением серной кислоты в качестве катализатора практически не вступают.

В качестве реагента для алкилирования используют различные олефины. Этилен является наименее эффективным алкилирующим агентом. Наилучшие результаты дает использование пропилена и н-бутенов. При алкилировании высшими олефинами в процессе преобладают реакции деструктивного алкилирования, при алкилировании изоамиленами также образуются продукты данных реакций в большом количестве.

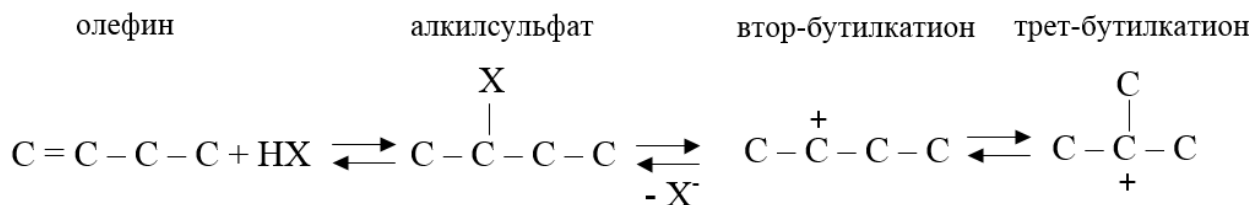
В качестве компонента моторных топлив наиболее пригодны по температуре кипения триметилпентаны. Они образуются при алкилировании изобутана н-бутенами, поэтому чаще всего применяют именно их.

Углеводороды состава C_8H_{18} , но другой структуры - диметилгексаны получают также в результате алкилирования изопентана пропиленом. Однако, изопентан используется в производстве изопрена и считается ценным сырьем для этого процесса, поэтому в алкилировании его используют редко и лишь иногда добавляют к изобутану.

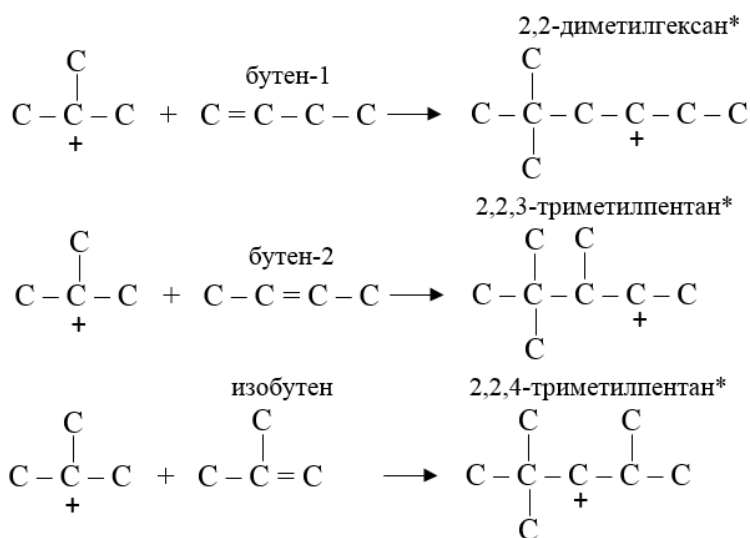
В результате взаимодействия н-бутенов с изобутаном образуется смесь 2,2,4-, 2,3,4- и 2,3,3-триметилпентанов. [22] Строение этих продуктов не соответствует ожидаемому из структуры реагентов.

Причина заключается в особенностях механизма реакции, сопровождающейся процессами изомеризации. Механизм алкилирования цепной карбоний-ионный:

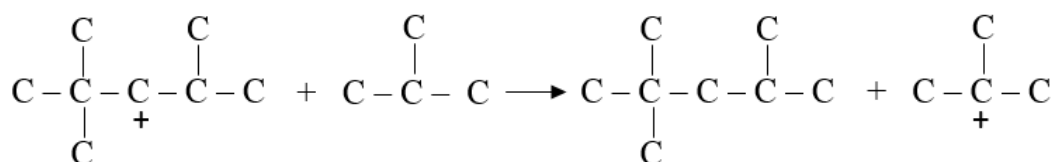
1. На первой стадии олефин взаимодействует с протоном кислоты через образование алкилсульфата - вторичный карбокатион, образующийся из н-бутена, менее стабилен, чем третичный, в результате чего происходит быстрый обмен иона H^+ и вторичный карбокатион переходит в третичный.



2. Трет-бутилкатион вступает в взаимодействие с исходным олефином и образуется карбокатион с более высоким молекулярным весом. Данный карбокатион претерпевает внутримолекулярные перегруппировки, сопровождающиеся перемещением водорода и метильных групп:

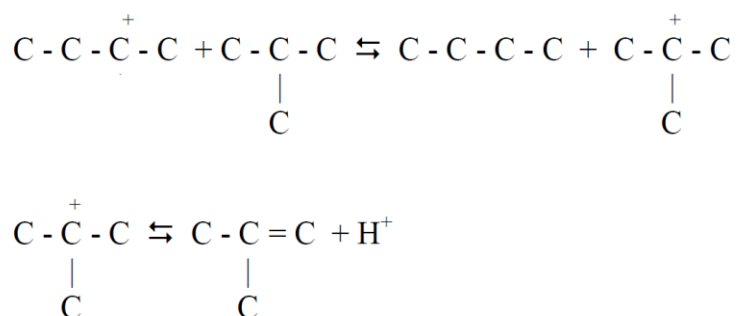


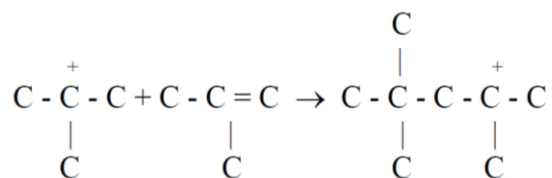
3. Образовавшиеся карбокатионы вступают в реакцию с изобутаном с образованием C_8H_{18} и третбутилкатиона, обеспечивающего протекание ионно-цепного процесса



Побочные реакции:

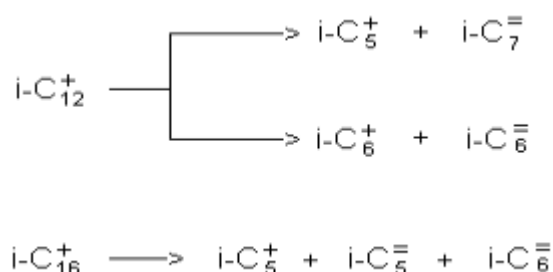
1. Часть карбокатионов, образовавшихся из изопарафинов в процессе алкилирования, в присутствии серной кислоты отщепляет протон и образует соответствующий олефин, который вступает в взаимодействие с новым карбокатионом и образует предельный углеводород, т.е. происходит автоалкилирование изопарафинов.



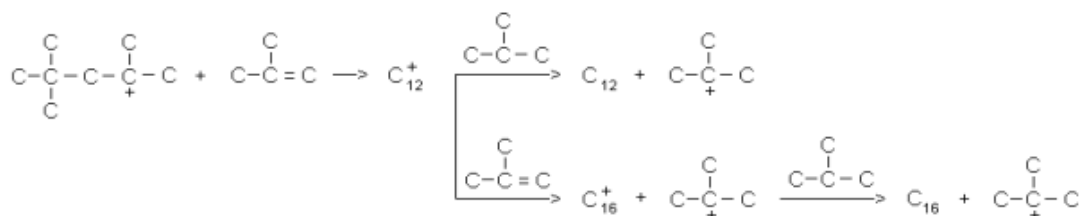


Если олефин в недостатке, то автоалкилирование приводит к избыточному расходу изопарафина.

2. Часть углеводородов подвергается деструкции с образованием углеводородов меньшего молекулярного веса. Повышение температуры ускоряет такую реакцию.



3. Катионная полимеризация олефина. Эта реакция проходит с образованием низкомолекулярных ненасыщенных полимеров. Их образование снижает качество алкилата и ведет к увеличению расхода катализатора.



2.2 Сырье процесса алкилирования

Сырье процесса алкилирования: ППФ (пропан-пропиленовая), ББФ (бутан-бутиленовая) и ПАФ (пентан-амиленовая) фракции с установки каталитического крекинга, а также изобутан установок газофракционирования. Наибольшее распространение получило использование изобутана с ББФ. Более точный покомпонентный состав приведен в таблице А1 приложения А.

2.3 Основные технологические параметры процесса сернокислотного изобутана олефинами

2.3.1 Концентрация изобутана в реакционной зоне

Для того, чтобы в реакторном пространстве протекали именно те реакции, которые способствуют получению требуемых компонентов продукта, необходимо поддерживать высокую концентрацию изобутана. Низкое отношение изобутан:олефины ведет к увеличению вероятности реакции полимеризации, и, как результат, низкому октановому числу и образованию большего количества кислоторастворимых масел (КРМ) (в зарубежной литературе ASO). Стандартное отношение изобутан:олефины должно держаться в районе от 5:1 до 10:1. Сырье, состоящее из ПАФ и ББФ более чувствительно к соотношению изобутан:олефины, чем ППФ-сырье.

2.3.2 Температура в реакционной зоне

При использовании сернокислотного катализатора температура колеблется от 4 до 13°C. Увеличение температуры неблагоприятно, так как на первое место выходят реакции полимеризации и окисления углеводородов. При температуре ниже 4°C увеличивается унос кислоты с продуктом, ниже 2°C – увеличиваются затраты на перемешивание углеводородно-кислотной эмульсии в реакторе.

2.3.3 Давление в реакционном контуре

Давление поддерживается на уровне, необходимом для пребывания компонентов реакции в жидкофазном состоянии.

2.3.4 Объемный расход олефинов

Объемный расход определяется как объем олефинов, подаваемых в час, деленный на средний объем серной кислоты в реакторе-контакторе. Обычно данный показатель изменяется в пределах $0,25 - 0,5 \text{ ч}^{-1}$. В общем случае, увеличение объемной скорости приводит к увеличению расхода серной кислоты и уменьшению октанового числа. Более того, тепловой эффект будет слишком велик, и избавиться от данного негативного последствия будет довольно сложно.

2.3.5 Концентрация кислоты и насыщенность ею смеси в реакторе

В рассматриваемом процессе алкилирования в качестве катализатора используют 90-98% серную кислоту. Кислота с меньшим показателем крепости кислоты делает более вероятными реакции полимеризации, с более высоким – увеличивает реакции сульфирования.

Причин для понижения концентрации кислоты, как принято считать, две:

1. В результате накопления в ней КРМ (эфирь, высокомолекулярные углеводороды);
2. В следствие разбавления кислоты водой и иными примесями, попадающими в реактор с сырьем.

Известно, что один килограмм меркаптанов и H_2S в сырье способен разбавить 65 килограмм кислоты с концентрацией 98 % до 90%, а 1 кг H_2S – 11 кг кислоты до такой же концентрации.

Так как серная кислота является дисперсионной средой, в которой растворение изобутана довольно невелико, необходимо организовывать тщательное перемешивание эмульсии. Соотношение кислота:углеводороды в эмульсии должно быть на уровне (1,0-1,1):1,0. Повышение отношения нецелесообразно, так как будет увеличиваться нагрузка на перемешивающее устройство, понижение неблагоприятно сказывается на качестве алкилбензина.

2.4 Учет нестационарности математической модели

Одним из основных параметров процесса является концентрация серной кислоты в реакторе. В процессе алкилирования, как правило, используют серную кислоту с содержанием моногидрата от 88 до 98%. Однако только 95-96 процентная серная кислота позволяет получать алкилат с максимальным октановым числом (рисунок 7).

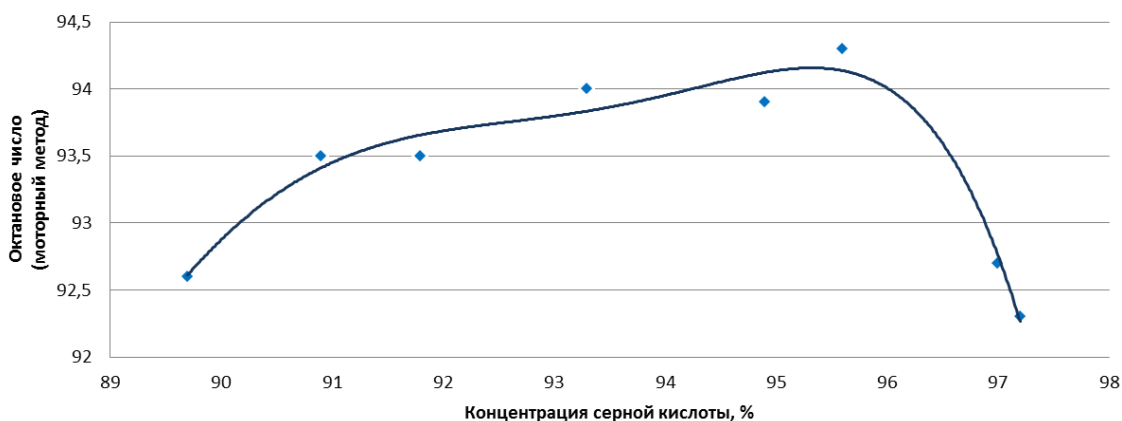


Рисунок 7 – Зависимость ОЧМ от концентрации серной кислоты.

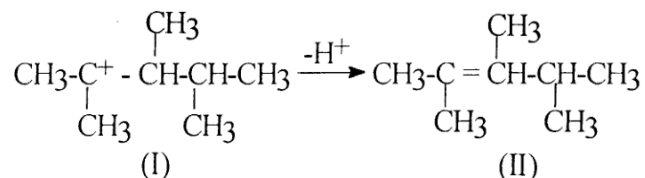
Изменение концентрации серной кислоты, вследствие дезактивации является основной причиной нестационарности процесса. Поэтому необходимо поддерживать концентрацию кислоты в реакторе на постоянном уровне путём регулирования подачи свежей и откачки отработанной серной кислоты.

2.4.1 Механизм дезактивации жидкокислотного катализатора

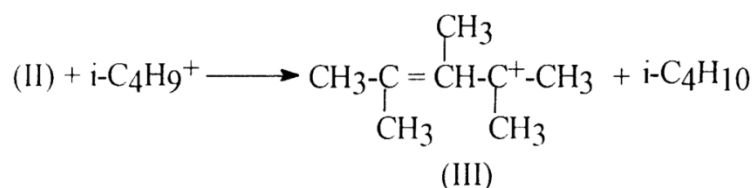
Известно, что в процессе алкилирования изобутана олефинами в кислоте накапливаются высокомолекулярные углеводороды (КРМ) в качестве побочных продуктов. Это не влияет на сам процесс алкилирования, однако, отравляет катализатор. В результате снижается активность катализатора и требуется его регенерация.

Согласно источнику [29], предположительный механизм образования молекул КРМ следующий:

Карбокатион C_4^+ , образованный из бутилового эфира, взаимодействует с молекулой бутена (или эфира) с образованием карбокатиона C_8^+ (I), который способен терять протон. В результате образуется соответствующий алкен (II):

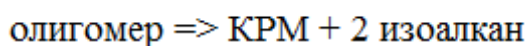


Алкены C_{12} , C_{16} , C_{20} образуются аналогичным образом. Другими словами, в результате реакции олигомеризации образуются ненасыщенные олигомеры. Анализ, приведенный в статье [29], показал, что преобладают олигомеры формулой C_nH_{2n} , где $n=8-16$ и выше. При высоких значениях кислотности реакция на этом этапе не заканчивается, и может произойти катализируемый кислотой перенос гидрид-иона от молекулы алкена (II) к C_4^+ :



Образовавшийся ненасыщенный карбокатион (III) вступает в реакцию с одной или несколькими молекулами алкена и, в результате отщепления протона и взаимодействия с карбокатионом, превращается в карбокатион, содержащий сопряженные двойные связи. Этот карбокатион склонен к циклизации, что, в последствии, дает кислоторастворимые масла (КРМ). Любая молекула олигомера может участвовать в таких реакциях. Кроме того, возможно образование других алканов.

Таким образом, превращение олигомера в КРМ аналогично реакции диспропорционирования и может быть описано общим стехиометрическим уравнением:



Приблизительный механизм образования высокомолекулярных углеводородов (КРМ), которые образовывались из-за сниженного соотношения изобутан:олефины, учитывается в математической модели, используемой в данной работе.

Проанализировав воздействие высокомолекулярных углеводородов и воды, образующихся в реакторе и негативно влияющих на октановое число алкилата, была установлена экспоненциальная зависимость снижения ОЧИ и ОЧМ. Данную проблему удалось решить, введя поправочную функцию $K_{\text{дез}} = K_i * e^{(C_{\text{воды}}*\alpha + C_{\text{АСО}}*\beta)}$, коэффициенты α и β в которой позволяют снизить негативное воздействие или свести к нулю. В результате вычислений были найдены значения коэффициентов: $\alpha = -0,0518$, $\beta = 0,033$. Ввод данной функции дезактивации привел к уменьшению погрешности эксперимента с 0,66% до 0,09% (для ОЧИ) и с 0,33% до 0,16% (для ОЧМ) [23].

2.5 Принципиальная схема процесса

Проект установки выполнен французской фирмой «ТЕКНИП» в 1995 году. Проект товарного парка установки выполнил ОАО «ОМСКНЕФТЕХИМПРОЕКТ».

Установка и товарный парк установки введены в действие в 2001 году.

Установка состоит из следующих блоков:

1. товарный парк установки;
2. блок подготовки сырья;
3. реакторный блок;
4. блок охлаждения;
5. блок депропанзации;
6. блок промывки;
7. блок деизобутанизации;
8. блок дебутанизации;
9. блок рекуперации и нейтрализации кислых выбросов.

Технологическая схема установки представлена в приложении В.

Принципиальная схема установки сернокислотного алкилирования показана на рисунке 8.



Рисунок 8 - Принципиальная схема установки сернокислотного алкилирования

Блок подготовки сырья, поступающего с установки каталитического крекинга, применяется для очистки сырья от механических примесей и воды. Очистка производится путем щелочной, водной промывки и осушкой.

Реакторный блок предназначен для проведения реакции каталитического сернокислотного алкилирования изобутана олефинами.

В блоке охлаждения получают циркулирующий хладагент (смесь пропана, изобутана) путем компримирования его на компрессоре и подачи его в реакционную зону.

Блок депропанализации используется для разделения пропана и циркулирующего хладагента и представляет собой ректификационную колонну. Основа процесса - различие теплофизических свойств углеводородов.

Блок промывки применяется для отделения продуктов побочных реакций путем взаимодействия с ними серной кислоты и раствора щелочи. Наличие данных продуктов (кислые и нейтральные сложные эфиры) в смеси ведет к коррозии и загрязнению секций фракционирования.

В блоке деизобутанизации происходит извлечение непрореагировавшего изобутана из сырого алкилата и его возвращение в контакторы и систему охлаждения, а также получение изобутана чистотой более 85%

В блоке дебутанизции получают индивидуальные фракции алкилата и н-бутана.

Товарный парк состоит из:

- парка сжиженных газов и алкилбензина (товарный парк тит. 215Л);
- насосной перекачки сжиженных газов и алкилбензина.

2.6 Квантово-химическое моделирование каталитических реакций с участием углеводородов

Методы квантовой химии позволяют предсказать следующие свойства молекул и особенности реакций [24], [25], [26]:

- структуру и энергию молекул и переходных состояний;
- энергетические характеристики реакций;
- энергии связей;
- мультипольные моменты;
- молекулярные орбитали;
- частоты колебаний;
- спектры ядерного магнитного резонанса;ч
- механизмы реакций;
- атомные заряды и электростатические потенциалы;
- термохимические свойства;
- поляризуемость и гиперполяризуемость;
- ИК- и Рамановские спектры.

Химическую активность и структуру молекул рассматривают такие разделы химии, как молекулярная механика и теория электронного строения. Исследования осуществляются согласно следующим этапам [27]:

- расчет энергии индивидуальной молекулярной структуры и энергетических свойств;
- проведение оптимизации геометрии, то есть расчет оптимизированной структуры, соответствующей минимальному значению энергии.

Чтобы определить структуру и свойства молекулы, в молекулярной механике применяются законы классической физики. Методы молекулярной механики различны, каждый из них характеризуется собственным силовым полем.

В свою очередь, силовое поле состоит из компонентов:

- набор уравнений, которые характеризуют влияние локализации атомов на энергию молекулы;
- серия атомных типов, определяющие всевозможные параметры элемента в зависимости от окружающих его атомов. К примеру, атом углерода в карбонильной группе отличается по реакционной способности от такого же атома, но окруженного тремя атомами водорода;
- один или несколько наборов параметров, удовлетворяющих уравнениям, и атомные типы, соответствующие определенным экспериментальным значениям.

Энергия и другие свойства молекул определяются в квантовой механике путем решения уравнения Шредингера:

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

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

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

В настоящее время для любых систем не существует точного компьютерного решения уравнения Шредингера. Разнообразие электронно-структурных методик определяется с помощью различных математических приближений при решении уравнения Шредингера.

Таким образом, существуют 2 класса методик для расчета электронной структуры молекул [28]:

– полуэмпирические (например, PM3, AM1, MINDO/3) и, представленные в таких программах, как Gaussian, MOPAC, Hyper Chem, AMPAC и др., использующие параметры, которые были получены из экспериментальных значений для того, чтобы упростить вычисления. При этом для вычисления уравнения Шредингера используются определенные приближения с подходящими параметрами исследуемых систем. В зависимости от метода существует отдельный набор параметров.

– неэмпирические (*ab initio*), для которых при выполнении расчетов не используются параметры, которые были получены экспериментально. Неэмпирические расчеты основаны исключительно на законах квантовой механики, что и определяет название *ab initio* (“с начала”) и на ограниченном наборе физических констант, таких как заряд и масса ядра и электрона, скорость света, постоянная Планка.

Программный пакет Gaussian обладает рядом методов для расчета электронной структуры. Неэмпирические методы используют серию строгих математических приближений при решении уравнения Шредингера. Полуэмпирические и *ab initio* методы различаются точностью результатов и компьютерной стоимостью. Современные полуэмпирические методы не требуют больших вычислительных ресурсов, часто дают удовлетворительную точность в описании валентных взаимодействий. Неэмпирические вычисления дают точные расчеты систем без каких-либо ограничений.

Глава 3 Экспериментальная часть

3.1 Кинетическая модель процесса

На основании анализа экспериментальных данных, а также по результатам проведения термодинамических и кинетических расчетов была разработана математическая модель процесса алкилирования изобутана олефинами. Формализованная схема превращений веществ в процессе, представлена на рисунке Б1 приложения Б. Кинетические параметры реакций представлены в таблице Б1 приложения Б, термодинамические – в таблице Б2 приложения Б.

В приведенной формализованной схеме учтены химические превращения углеводородов сырья с образованием таких индивидуальных компонентов, как триметилпентаны, диметилгексаны и диметилбутаны. В то же время, углеводороды, содержание которых в продуктовой смеси реактора алкилирования мало и вклад в величину октанового числа алкилата незначителен, были объединены в группы.

Для определения кинетических и термодинамических параметров реакций, а также для установления параметров процесса дезактивации серной кислоты использовался метод теории функционала плотности (DFT) на уровне B3LYP. Уровень B3LYP считается наивысшим среди уровней DFT, а базисный набор был выбран таким образом, чтобы сохранить управляемость расчетов, но при этом не снизить точность описания физической ситуации.

Для учета физико-химических свойств серной кислоты необходимо задать в данном методе такие параметры, как статическая (ϵ_{ps}) и оптическая (ϵ_{psinf}) диэлектрические проницаемости; для серной кислоты они равны соответственно 101 и 2,042 [23].

На основании разработанной формализованной схемы превращений была составлена кинетическая модель.

$$W_{19} = k_{19} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}}$$

Разработанная кинетическая модель процесса включает уравнения покомпонентного материального баланса. Уравнения кинетической модели согласно формализованной схеме превращений веществ имеют вид:

Реагенты:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{изобутан}}}{d\tau} = & -k_1 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} - k_2 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} - k_3 \cdot C_{\text{изобутан}} \\ & \cdot C_{\text{бутилен-1}} - k_4 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}} - k_5 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}} - k_6 \\ & \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}} - k_7 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}} - k_8 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{изобутилен}} \\ & - k_9 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{изобутилен}} - k_{10} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{изобутилен}} - k_{11} \cdot C_{\text{изобутан}} \\ & \cdot C_{\text{бутилен-1}} - k_{12} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} - k_{13} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} - k_{14} \\ & \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}} - k_{15} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}} - k_{16} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}} \\ & - k_{17} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{пропилен}} - k_{18} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{пропилен}} - k_{19} \cdot C_{\text{изобутан}} \\ & \cdot C_{\text{пропилен}} - k_{20} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{изобутилен}} - k_{21} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} - k_{22} \\ & \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутелен-2}} - k_{23} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{пропилен}} - k_{25} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} \\ & - k_{26} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{бутилен-1}}}{d\tau} = & -k_1 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} - k_2 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} - k_3 \cdot C_{\text{изобутан}} \\ & \cdot C_{\text{бутилен-1}} - k_{11} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} - k_{12} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} - k_{13} \\ & \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} - 2 \cdot k_{21} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} - k_{25} \cdot C_{\text{изобутан}} \\ & \cdot C_{\text{бутилен-1}} - k_{26} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{бутилен-2}}}{d\tau} = & -k_4 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}} - k_5 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутелен-2}} - k_6 \cdot C_{\text{изобутан}} \\ & \cdot C_{\text{бутелен-2}} - k_7 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}} - k_{14} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}} - k_{15} \\ & \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}} - k_{16} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}} - 2 \cdot k_{22} \cdot C_{\text{изобутан}} \\ & \cdot C_{\text{бутелен-2}} - 2 \cdot k_{23} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{пропилен}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{пропилен}}}{d\tau} = & -k_{17} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{пропилен}} - k_{18} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{пропилен}} - k_{19} \cdot C_{\text{изобутан}} \\ & \cdot C_{\text{пропилен}} \end{aligned}$$

Целевые продукты:

$$\frac{dC_{2,2,4-ТМП}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} + k_4 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}} + k_5 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутелен-2}} + k_8 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{изобутилен}}$$

$$\frac{dC_{2,3,3-ТМП}}{d\tau} = k_2 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} + k_5 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутелен-2}} + k_9 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{изобутилен}}$$

$$\frac{dC_{2,3,4-ТМП}}{d\tau} = k_3 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} + k_6 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутелен-2}} + k_{10} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{изобутилен}}$$

$$\frac{dC_{2,2,3-ТМП}}{d\tau} = k_7 \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}}$$

Побочные продукты:

$$\frac{dC_{2,5-ДМГ}}{d\tau} = k_{13} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} + k_{16} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}}$$

$$\frac{dC_{\text{изопентан}}}{d\tau} = k_{21} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} + k_{22} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутелен-2}}$$

$$\frac{dC_{2,3-ДМГ}}{d\tau} = k_{11} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} + k_{14} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}}$$

$$\frac{dC_{И-9}}{d\tau} = k_{17} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{пропилен}} + k_{26} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}}$$

$$\frac{dC_{2,4-ДМГ}}{d\tau} = k_{12} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} + k_{15} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-2}}$$

$$\frac{dC_{И-10}}{d\tau} = k_{24} \cdot C_{\text{изобутитен}} \cdot C_{\text{изогексан}}$$

$$\frac{dC_{И-11}}{d\tau} = k_{21} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} + k_{22} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутелен-2}}$$

$$\frac{dC_{\text{изогексан}}}{d\tau} = k_{23} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{пропилен}} - k_{24} \cdot C_{\text{изобутитен}} \cdot C_{\text{изогексан}}$$

$$\frac{dC_{2,2-ДМП}}{d\tau} = k_{17} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{пропилен}}$$

$$\frac{dC_{2,3-ДМП}}{d\tau} = k_{18} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{пропилен}}$$

$$\frac{dC_{2,4-ДМП}}{d\tau} = k_{19} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{пропилен}}$$

$$\frac{dC_{2,2,3,3-ТМБ}}{d\tau} = k_{20} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{изобутилен}}$$

$$\frac{dC_{4-МНонан}}{d\tau} = k_{23} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{пропилен}}$$

$$\frac{dC_{2-МГ}}{d\tau} = k_{25} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}} + k_{26} \cdot C_{\text{изобутан}} \cdot C_{\text{бутилен-1}}$$

С начальными условиями: при $\tau = 0$ $C_i(0) = C_{i,0}$, где i – соответствующий углеводород.

Допущение о возможности применения модели РИС для рассматриваемого реакторного процесса проверялось с помощью расчета критерия Пекле для потока на входе в реактор алкилирования. С учетом среднего значения объемного расхода реакционной смеси 49 м³/ч, внутреннего диаметра реактора 2,6 м, линейная скорость потока в реакторе составляет:

$$v = \frac{Q \cdot 4}{3600 \cdot \pi \cdot d_p^2} = \frac{49 \cdot 4}{3600 \cdot 3,14 \cdot 2,6^2} = 0,00256 \text{ м/с} \quad (1)$$

где v — скорость потока в реакторе, м/с; Q — объемный расход реакционной смеси, м³/ч; d_p — внутренний диаметр реактора, м.

Критерий Пекле определяется по формуле:

$$Pe = \frac{C_p \cdot \rho \cdot v \cdot L}{\lambda} \quad (2)$$

L — характерный линейный размер поверхности теплообмена, м;

C_p — теплоёмкость при постоянном давлении, кДж/(кг*К);

v — скорость потока, м³/час;

λ — коэффициент теплопроводности жидкости, Вт/(м·К).

ρ — плотность жидкости, кг/м³.

Таблица 3 - Исходные данные для расчета критерия Пекле

	$\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	C_p , кДж/(кг*К)	ρ , кг/м ³
Алкилирование (T=469 К)			
Изобутан	90,9	2,4355	218,1
Бутилен	96,3	2,0761	382,4

$$Pe = \frac{C_p \cdot \rho \cdot v \cdot L}{\lambda} = \frac{2,2558 \cdot 300,25 \cdot 0,00256 \cdot 15}{93,6} = 0,277$$

Значение критерия Пекле составило 0,277. Значит, для данного процесса применима модель идеального смешения.

3.2 Математическая модель реактора алкилирования

Математическое описание процесса в реакторе включает в себя кинетическую и гидродинамическую составляющие. Принимая допущение, что гидродинамика контактора алкилирования описывается моделью идеального смешения, можно представить математическую модель реактора в следующем виде для i -го вещества:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\tau} (C_{i,0} - C_{i,1}) \mp W_i,$$

где τ — время контакта, сек., C_i — концентрация i -го компонента, W_i — скорость реакции по i -му компоненту, t — время.

Будем использовать квазигомогенную модель реактора.

Так, например, уравнение материального баланса для изобутана имеет вид:

$$\frac{dC_{\text{изобутан}}}{dt} = \frac{1}{\tau} (C_{\text{изобутан},0} - C_{\text{изобутан},1}) - W_1 - W_2 - W_3 - W_4 - W_5 - W_6 - W_7 - W_8 - W_9 - W_{10} - W_{10} - W_{11} - W_{12} - W_{13} - W_{14} - W_{15} - W_{16} - 2W_{17} - 2W_{18} - W_{19}$$

Уравнение теплового баланса реактора алкилирования запишется следующим образом:

$$\rho^{\text{см}} C_p^{\text{см}} \frac{dT}{dt} = \rho^{\text{см}} C_p^{\text{см}} \frac{1}{\tau} (T_0 - T) + Q_1 W_1 + Q_2 W_2 + Q_3 W_3 + Q_4 W_4 + Q_5 W_5 + Q_6 W_6 + Q_7 W_7 + Q_8 W_8 + Q_9 W_9 + Q_{10} W_{10} + Q_{11} W_{11} + Q_{12} W_{12} + Q_{13} W_{13} + Q_{14} W_{14} + Q_{15} W_{15} + Q_{16} W_{16} + Q_{17} W_{17} + Q_{18} W_{18} - KF(T - T_{\text{хл}})$$

где C_p — мольная теплоемкость реакционной смеси, Дж/К·моль, Q_j — тепловой эффект химической реакции, W_j — скорость химической реакции, T — температура, К, ρ — плотность смеси, кг/м³.

Разработанная математическая модель была реализована в виде прикладной программы в среде Delphi, основное диалоговое окно представлено на рисунке Б3 приложения Б.

3.3 Влияние параметров на состав, октановое число и выход алкилата

При увеличении концентрации изобутана и постоянных прочих параметрах увеличивается соотношение изобутановой и олефиновой фракций (рисунок 9), октановое число (рисунок 10) и выход алкилата. Повышение концентрации изобутана в поступающем в реакционную массу сырье приводит к повышению его концентрации и на границе раздела фаз углеводороды – катализатор, где и происходит реакция. Благодаря этому подавляются побочные реакции образования органических высокомолекулярных веществ, полимеризации и dealкилирования, чем и объясняется увеличение указанных выше показателей.



Рисунок 9 – Зависимость соотношения изобутановой и олефиновой фракций от концентрации изобутана

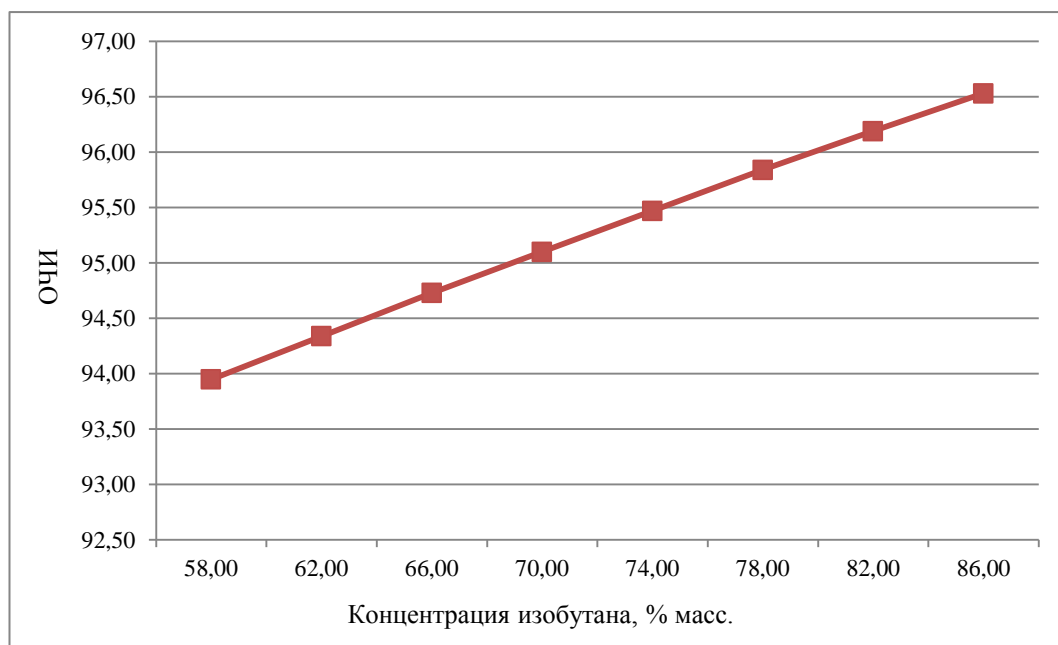


Рисунок 10 – Зависимость октанового числа алкилата от концентрации изобутана

Повышение концентрации бутилена в реакционной смеси напротив снижает соотношение изобутановой и олефиновой фракций (рисунок 11), в результате чего доля изобутана, задействованного в подавлении побочных реакций, уменьшается, а содержание примесей увеличивается. Поэтому зависимость октанового числа от концентрации бутилена (рисунок 12) является убывающей.

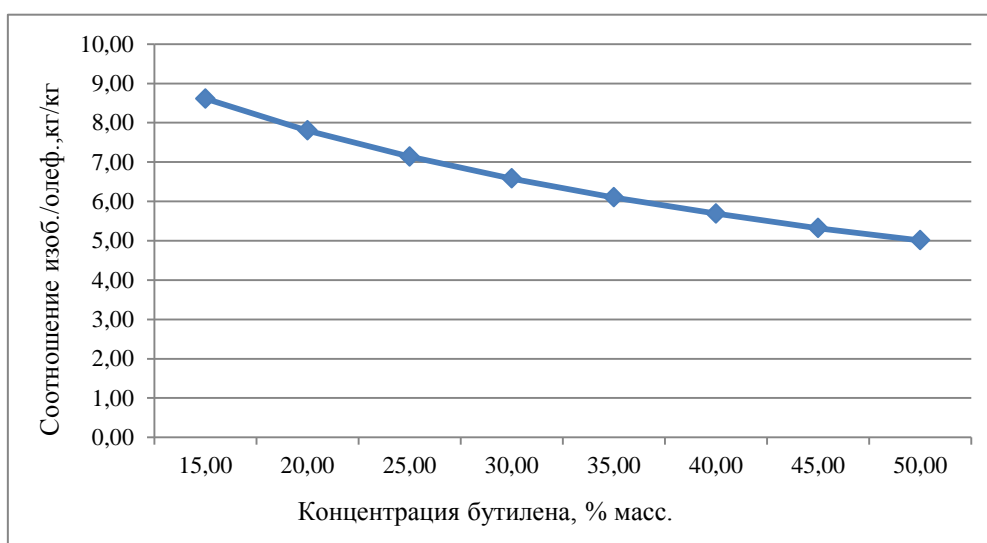


Рисунок 11 – Зависимость соотношения изобутановой и олефиновой фракций от концентрации бутилена

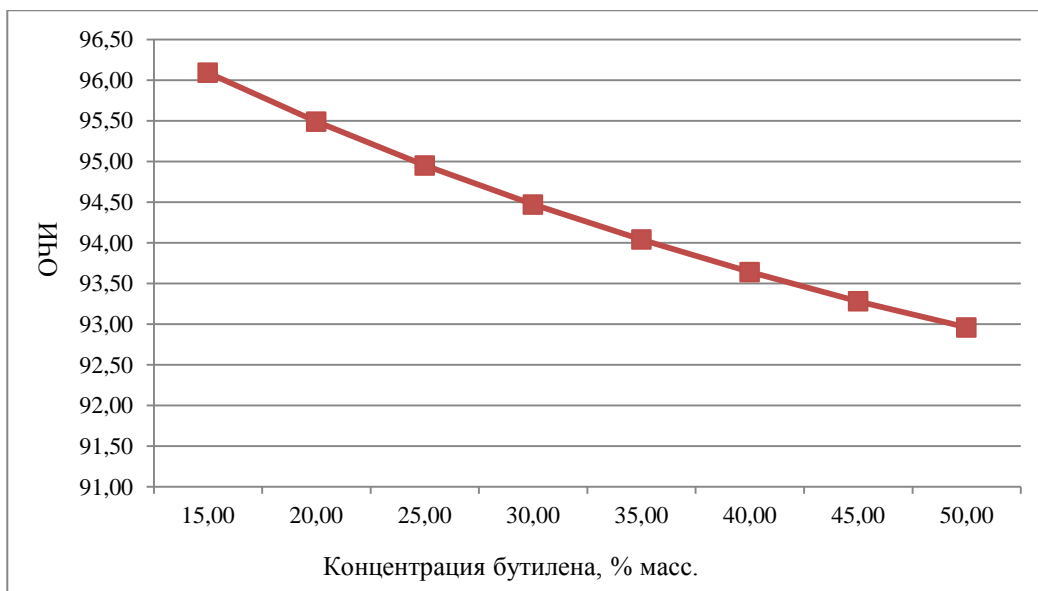


Рисунок 12 - Зависимость октанового числа алкилата от концентрации бутилена

В процессе алкилирования происходит накопление в серной кислоте высокомолекулярных органических соединений, а также ее разбавление водой, попадающей в ходе процесса в реактор вместе с сырьем и образующейся в результате побочных реакций. Все это приводит к снижению концентрации серной кислоты, образованию эмульсии с углеводородами и ухудшению качества алкилата. Расход серной кислоты при этом увеличивается. На рисунке 13 представлена зависимость октанового числа алкилата от расхода серной кислоты, полученная по экспериментальным данным.

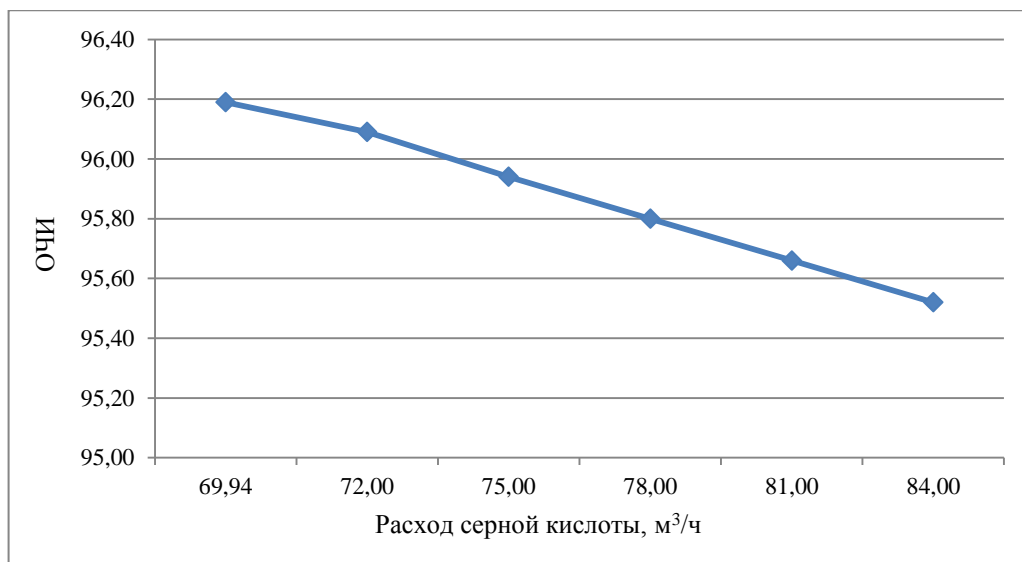


Рисунок 13 – Зависимость октанового числа алкилата от расхода серной кислоты

Также была рассмотрена зависимость октанового числа алкилата от концентрации пропилена, отображенная на рисунке 14. По результатам исследования при увеличении концентрации пропилена в бутан-бутиленовой фракции октановое число уменьшается. Пропилен вступает в реакцию с изобутаном с образованием веществ, имеющих октановые числа ниже, чем у изооктанов [3]. Следовательно, повышение их концентрации в алкилате способствует понижению его октанового числа.

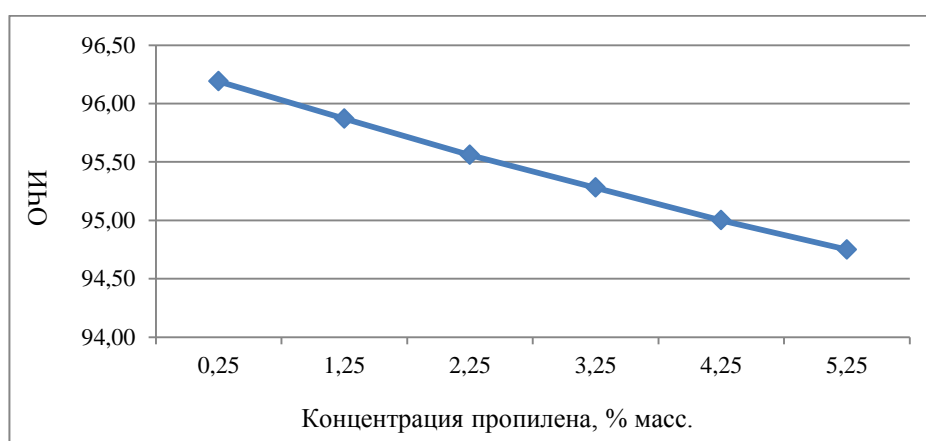


Рисунок 14 - Зависимость октанового числа алкилата от концентрации пропилена

1.4 Подбор оптимального расхода серной кислоты

Одной из задач данного исследования является подбор оптимального расхода катализатора в процессе алкилирования. То есть, необходимо снизить расход серной кислоты, поступающей в реакторы, сохранив при этом высокое октановое число алкилата. Этого можно добиться варьированием таких параметров, как температура, давление, расход изобутана, расход ББФ. С помощью разработанной программы по данным, предоставленным ОАО «ОМСКНЕФТЕХИМПРОЕКТ», были проведены расчеты, позволяющие сделать вывод об оптимальном расходе катализатора.

В результате расчетов с помощью математической модели было установлено, что увеличение температуры способствует увеличению октанового числа алкилата и выхода алкилата. Однако, согласно регламенту, температура не должна превышать 13°C, поскольку при более высокой температуре начинают преобладать реакции полимеризации и окисления углеводородов. Соответственно, рационально поддерживать температуру в реакторах на уровне 11-13°C.

Давление поддерживается на уровне, необходимом для пребывания компонентов реакции в жидкофазном состоянии. В нашем случае оно должно поддерживаться на уровне 4 атм.

По результатам численных исследований установлено, что повышение концентрации изобутана в поступающем в реакционную массу сырье путем увеличения расхода изобутановой фракции приводит к подавлению побочных реакций образования органических высокомолекулярных веществ, полимеризации и деалкилирования и позволяет снизить негативное влияние пропилена на качество алкилата. Соответственно, уменьшения расхода катализатора с сохранением высокого октанового числа можно добиться увеличением расхода изобутановой фракции.

Также необходимо учитывать, что, согласно технологическому регламенту, содержание кислоторастворимых масел в катализаторе не

должно превышать 4% масс., превышение этого предела влечет за собой дополнительные расходы на регенерацию катализатора. На практике нет возможности определить процентное содержание КРМ в отработанной кислоте без лабораторных анализов, поэтому часто данный показатель превышает норму.

Математическая модель учитывает дезактивацию серной кислоты и позволяет прогнозировать процентное содержание КРМ. Поэтому подбор оптимального расхода серной кислоты проводился с учетом этого показателя.

По предоставленным данным с ОНПЗ для 25.01.2017 были подобраны оптимальные параметры процесса. При этом уменьшился выход алкилата с 38 до 28 т/ч, однако удалось повысить октановое число на 1,1 пункт и снизить расход серной кислоты с 82,65 м³/ч до 55 м³/ч. Концентрация КРМ была сохранена в пределах 4%.

Таблица 4 – Сравнение экспериментальных и расчетных значений

	Концентрация КРМ, % масс.	Выход алкилбензина, т/час	Соотношение изобутан/олефины	ОЧИ	ОЧМ	Расход H ₂ SO ₄ , м ³ /ч
Результаты фактические	3,84	38,32	9	95,94	91,8	83,7
Результаты после оптимизации	3,98	28,36	10,31	97,05	93,25	55

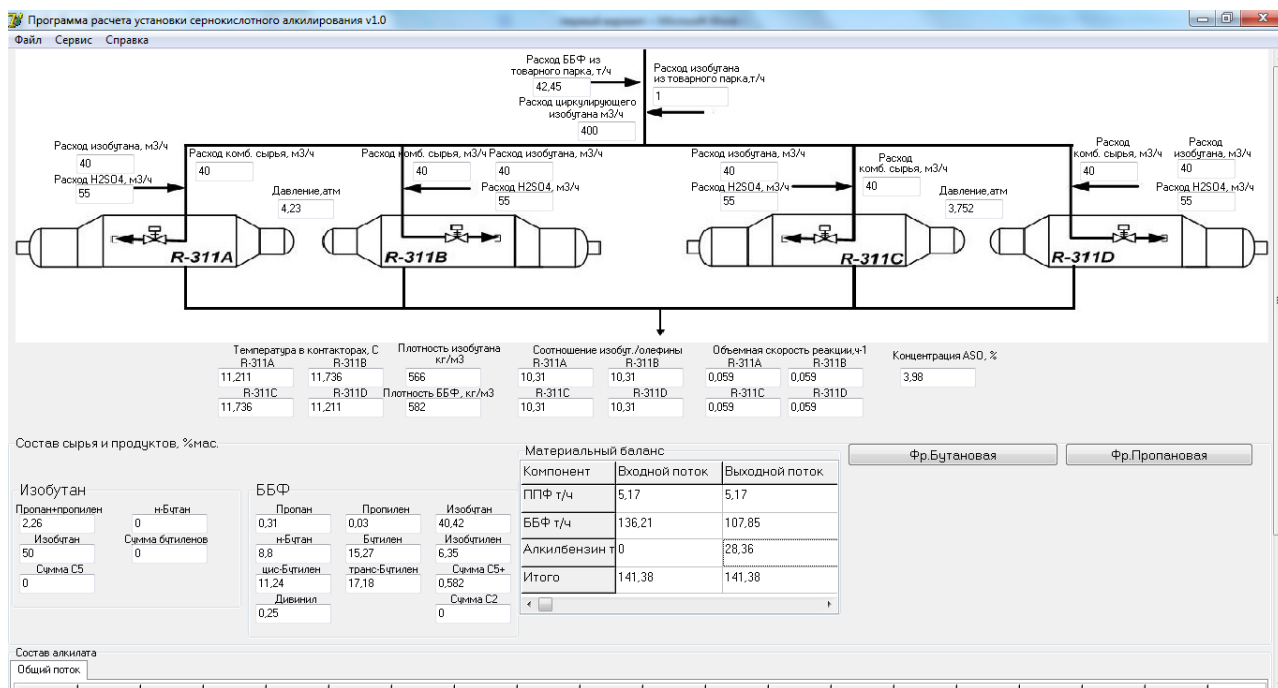


Рисунок 15 – Подбор оптимальных параметров процесса с помощью компьютерного модуля

В результате оптимизации значение концентрации КРМ увеличилось за счет уменьшения концентрации серной кислоты от значения 3,84 % масс. до значения 3,98 % масс., однако сохранилось в допустимых пределах.

Задачей исследования было снизить расход серной кислоты и улучшить качество получаемого продукта. В результате расход катализатора снижен на 34%, а октановое число алкилата повышено на 1,1 пункт. Также было намечено направление дальнейших исследований: поскольку выход алкилата значительно снизился, необходимо найти возможные пути его повышения, не увеличивая при этом расход катализатора.

Глава 4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

С целью проведения анализа потребителей необходимо исследовать целевой рынок и провести его сегментирование (рисунок 14).

Целевым рынком называется сегмент рынка, на котором будет происходить продажа продукта или разработки. *Сегментом рынка* называются выделенные группы потребителей, имеющие определенные общие характеристики.

Сегментированием является процесс разбиения потребителей на различные группы, имеющие схожие запросы на продукцию или услуги [30].

В качестве критерия сегментирования можно принять вид оказываемых услуг с применением математической модели процесса производства компонентов автомобильного бензина:

1. Продажа компьютерного модуля (ПО).
2. Оказание услуг по проведению мониторинга и оптимизации процесса алкилирования на промышленных предприятиях нефтеперерабатывающей отрасли.
3. Оказание услуг по проведению тренингов и переквалификации персонала на промышленном объекте.

В данный момент лидерами являются продукты таких компаний, как SimulationSciences (SimSci), AspenTechnologies и Hyprotech. Программные продукты данных компаний: Hysys и Hysim, Pro II и ProVision, AspenPlus и Speed UP способны моделировать как процессы подготовки нефти и газа, так

и ее переработки и направлены на проектирование новых установок вместо оптимизации существующих.

Таблица 5 – Карта сегментирования рынка услуг

Потребитель	Вид услуги		
	Продажа программного продукта	Оказание услуг по мониторингу и оптимизации	Продажа тренажера
Крупные НПЗ			
Средние НПЗ			
Мелкие НПЗ			
Образовательные учреждения			
Проектные организации			

SimSci
 AspenTechnologies
 Hyprotech

Основное ограничение продажи полученной моделирующей системы для процесса алкилирования в присутствии серной кислоты - количество нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), реализующих процесс сернокислотного алкилирования. В настоящее время в России существует 10 НПЗ, использующих процесс сернокислотного алкилирования, причём согласно данным Министерства энергетики РФ, в период до 2020 года будут реконструированы еще 7 и построены 2 дополнительные установки алкилирования. Соответственно, конкурентными преимуществами обладают компании, разработавшие продукты, которые способны подстраиваться под реконструированные установки алкилирования. Для этого требуется регулярно связываться с руководителями НПЗ и фирмами, занимающимися реконструкцией установок.

Благодаря тренажерному модулю, встроенному в систему для анализа причин отклонений и сбоев в процессе алкилирования изобутана алкенами, и

тестовым заданиям имеется возможность расширить целевой рынок за счёт привлечения образовательных учреждений и НПЗ, которые планируют внедрить установки алкилирования в будущем. Существует пять потенциальных НПЗ, способных на 30% повысить потенциальный рынок.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений

Для поддержания конкурентоспособности необходимо регулярно проводить анализ конкурирующих разработок и объективно оценивать их положительные и отрицательные стороны, поскольку рынок постоянно меняется. Систематический анализ дает возможность корректировать научную работу, чтобы соответствовать запросам потребителей и не уступать продуктам компаний-конкурентов.

В данный момент лидерами являются продукты таких компаний, как SimulationSciences (SimSci), AspenTechnologies и Hyprotech. Программные продукты Hysys и HysimProII и ProVision, AspenPlus и SpeedUP. Программные продукты ChemCAD, PROSIM DESIGN, КОМФОРТ, GIBBS обладают упрощенным функционалом и позволяют выполнять ограниченный круг задач инженера – технолога.

Из оценочной карты можно сделать вывод о достаточной конкурентоспособности на российском рынке разрабатываемого компьютерного модуля.

Положительной стороной продукта является чувствительность модели к составу перерабатываемого сырья, что позволяет ей подстраиваться к изменениям условий протекания процесса. Недосток разработанной модели – ограниченная функциональность.

Таблица 6 –Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
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	5	5	0,15	0,25	0,25
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	5	5	0,2	0,25	0,25
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	5	4	3	0,35	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	2	4	4	0,1	0,2	0,2
7. Наличие сертификации разработки	0,05	1	3	3	0,05	0,15	0,15
Итого	1				3,75	3,79	3,48

Б_ф – продукт проведенной исследовательской работы;

Б_{к1} – CHEMCAD III;

Б_{к2}– PROSIM.

4.1.3 SWOT-анализ

Для более полной оценки исследования проводят SWOT-анализ, в котором рассматриваются и описываются сильные и слабые стороны проекта, определяются возможности и угрозы для реализации проекта. Матрица SWOT-анализа представлена в таблице 8.

После формулирования четырех областей SWOT переходят к выявлению соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям. С помощью этих данных можно выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

На данном этапе строят интерактивную матрицу проекта. Ее применение позволяет проанализировать различные комбинации взаимосвязей областей матрицы SWOT. Обозначение факторов: «+» – сильное соответствие сторон возможностям, либо знаком «-» – слабое соответствие; «0» – нельзя точно определить, является ли соответствие сильным или слабым. Интерактивная матрица проекта представлена ниже.

В случае, когда две возможности сильно коррелируют с одними и теми же сильными сторонами, можно предположить общность их природы. Тогда возможности описываются следующим образом: B2B3C2C3.

Таблица 7 – Интерактивная матрица проекта.

Сильные стороны проекта					
Возможности проекта		С1	С2	С3	С4
	В1	-	+	+	+
	В2	+	+	+	+
	В3	+	+	-	+
	В4	-	-	+	0
Сильные стороны проекта					
Угрозы проекта		С1	С2	С3	С4
	У1	-	+	-	0
	У2	+	+	-	+
	У3	-	-	-	-
	У4	+	+	+	-
Слабые стороны проекта					
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	В1	+	-	0	+
	В2	-	+	0	-
	В3	-	+	-	+
	В4	-	-	-	-
Слабые стороны проекта					
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	У1	+	+	0	+
	У2	0	-	0	-
	У3	+	+	+	+
	У4	+	0	+	+

На третьем этапе составляют итоговую матрицу SWOT-анализа (таблица 9).

Для данного научно-исследовательского проекта просматривается баланс сильных и слабых сторон, также возможностей и угроз, т. е. полученная модель находится в достаточно стабильных условиях.

Таблица 8 – Матрица SWOT-анализа.

	<p>Сильные стороны проекта: С1. Высокая точность математической модели С2. Возможность проведения необходимых исследований без участия промышленной установки С3. Наличие бюджетного финансирования С4. Чувствительность к изменению состава сырья</p>	<p>Слабые стороны проекта: Сл1. Устаревшая технология, заложенная в модель Сл2. Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с научной разработкой Сл3. Ограниченность экспериментальных данных с промышленной установки Сл4. Отсутствие учета в модели концентрации серной кислоты – катализатора процесса</p>
<p>Возможности: В1. Внедрение разработанной системы на предприятии нефтепереработки для оптимизации процесса производства бензинов В2. Внедрение разработанной системы на производство для отработки действий персонала В3. Внедрение системы в образовательную сферу в качестве компьютерного тренажера для обучения студентов В4. Внедрение на Российских НПЗ процесса алкилирования.</p>	<p>1. Разработка математической модели процесса сернокислотного алкилирования с целью перехода к более совершенным технологиям, конструкциям оборудования и новым катализаторам 2. Повышение эффективности использования сырья на предприятии 3. Проведение экспериментов в лабораториях ТПУ для проверки модели на адекватность 4. Создание удобного интерфейса программы на основе модели</p>	<p>1. Постепенный переход к новым технологиям, другим катализаторам 2. Моделирование всей технологической схемы процесса, с целью прогнозирования промышленных данных 3. Разработка модели, учитывающей концентрацию серной кислоты 4. Приобретение необходимого оборудования опытного образца</p>
<p>Угрозы: У1. Внедрение других систем на предприятиях отечественных НПЗ У2. Ограниченный рынок основного сырья (изобутан и ББФ) У3. Отсутствие спроса; не заинтересованность предприятий по внедрению инновационного проекта У4. Высокая конкуренция со стороны других технологий алкилирования, использующих различные катализаторы</p>	<p>1. Продвижение новой технологии с целью появления спроса на усовершенствованную модель 2. Развитие конкурентной среды 3. Сокращение временных затрат на создание модели 4. Введение в модель чувствительности к составу сырья и создание базы катализаторов</p>	<p>1. Разработка научного исследования 2. Приобретение необходимого оборудования опытного образца 3. Приобретение необходимых экспериментальных данных по составу сырья и продукта с промышленной установки 4. Продвижение новой технологии с целью появления спроса</p>

Таблица 9 – Итоговая матрица SWOT-анализа для проекта по моделированию процесса каталитического алкилирования

	<p>Сильные стороны проекта: С1. Высокая точность математической модели С2. Возможность проведения необходимых исследований без участия промышленной установки С3. Наличие бюджетного финансирования С4. Чувствительность к изменению состава сырья</p>	<p>Слабые стороны проекта: Сл1. Устаревшая технология, заложенная в модель Сл2. Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с научной разработкой Сл3. Ограниченность экспериментальных данных с промышленной установки Сл4. Отсутствие учета в модели концентрации серной кислоты – катализатора процесса</p>
<p>Возможности: В1. Внедрение разработанной системы на предприятия нефтепереработки для оптимизации процесса производства бензинов В2. Внедрение разработанной системы на производство для отработки действий персонала В3. Внедрение системы в образовательную сферу в качестве компьютерного тренажера для обучения студентов В4. Внедрение на Российских НПЗ процесса алкилирования.</p>	<p>1. Разработка математической модели процесса сернокислотного алкилирования с целью перехода к более совершенным технологиям, конструкциям оборудования и новым катализаторам(В1С2С3) 2. Повышение эффективности использования сырья на предприятии(В2С1С2С3С4) 3. Проведение экспериментов в лабораториях ТПУ для проверки модели на адекватность(В3С1С2С4) 4. Создание удобного интерфейса программы на основе модели(В4С3)</p>	<p>1. Постепенный переход к новым технологиям, другим катализаторам(В1Сл1Сл4) 2. Моделирование всей технологической схемы процесса, с целью прогнозирования промышленных данных(В2Сл2) 3. Разработка модели, учитывающей концентрацию серной кислоты(В3Сл2) 4. Приобретение необходимого оборудования опытного образца(-)</p>

4.1.4 Определение возможных альтернатив проведения научных исследований

Таблица 10 – Морфологическая матрица моделирования процесса алкилирования изобутана олефинами

	1	2	3
А. Среда, в которой написан программный продукт	Delphi 7	C++	Anjuta
Б. Метод определения термодинамических параметров	В программе Gaussian	В программе «ПРИРОДА»	Экспериментально
В. Учёт нестационарности модели	С использованием статической модели	Динамическая модель	Детерминированная модель

4.2 Планирование работы

Календарный план проекта представлен в таблице 11.

Календарный план-график проведения научного проекта представлен в таблице 12.

Таблица 11 – Временные показатели проведения научного исследования

№	Название	Дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Введение	7	01.09.17	07.09.17	Студент
2	Литературный обзор	22	08.09.17	30.09.17	Руководитель
3	Теоретический анализ	22	01.10.17	23.10.17	Руководитель, студент
4	Постановка задачи исследования	15	24.10.17	9.11.17	Руководитель, студент
5	Определение механизма реакции образования КРМ	78	10.11.17	27.01.18	Студент
6	Корректировка имеющейся кинетической модели процесса	76	28.01.18	14.04.18	Руководитель, студент
7	Оценка адекватности математической модели реальному процессу	5	15.04.18	20.04.18	Студент
8	Оценка влияния подобранных параметров на целевые реакции процесса	25	21.04.18	15.05.18	Студент
9	Результаты и обсуждения	14	16.05.18	30.05.18	Руководитель, студент
И т о г о:		264			

Таблица 12 – Календарный план-график проведения НИОКР

№	Вид работ	Исполнители	Продолжительность выполнения работ									
			Сентябрь, 2017	Октябрь, 2017	Ноябрь 2017	Декабрь 2017	Январь 2018	Февраль 2018	Март 2018	Апрель 2018	Май 2018	
1	Введение	Студент	■									
2	Литературный обзор	Студент	■									
3	Теоретический анализ	Студент, руководитель		■								
4	Постановка задачи исследования	Руководитель, студент		■								
5	Термодинамический анализ реакций	Студент			■	■						
6	Корректировка имеющейся кинетической модели процесса	Студент					■	■	■			
7	Оценка адекватности математической модели	Студент								■		
8	Оценка влияния технологических параметров на целевые реакции процесса	Студент								■	■	
9	Результаты и обсуждения	Руководитель, студент									■	■

4.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

4.3.1 Расчет материальных затрат НТИ

Для расчета материальных затрат используется формула:

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m \Pi_i \cdot N_{расхi}$$

Материальные затраты, необходимые для проекта, показаны в таблице

13.

Таблица 13 — Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество			Цена за ед., с НДС тыс.руб.			Затраты на материалы, (Z _м), тыс.руб.		
		Исп. 1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп. 2	Исп. 3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Бутан-бутиленовая фракция	м ³	40*	50	50	1	1	1	40	50	50
Изобутановая фракция	м ³	400	500	500	0,4	0,4	0,5	160	200	250
Серная кислота	м ³	440	550	550	0,5	0,5	0,5	220	225	220
Итого								420	475	520

С использованием полученной математической модели удалось сохранить качество алкилбензина, уменьшив при этом расход сырья. Поэтому данная разработка требует меньшее количество сырья, чем разработки конкурентов.

4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

Для выполнения научно-исследовательского проекта требуется приобрести персональные компьютеры для трех человек, ПО MicrosoftOffice 365 для создания документов, лицензионное программное обеспечение Gaussian и лицензионного программного пакета Delphi 7 для компьютерной реализации модели. Также требуется получить экспериментальные данные с завода, запросив их на нефтеперерабатывающем заводе или проведя

испытания самостоятельно на кафедре. Список затрат на оборудование представлен в таблице 14.

Таблица 14 — Затраты на оборудование

Наименование	Единица измерения	Количество			Цена за ед., тыс. руб.			Общая стоимость оборудования, тыс. руб.		
		Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
Реактор фирмы «Stratco»	шт.	4	4	4	1000	1000	1000	4000	4000	4000
Вспомог. оборудование (сепараторы, теплообменники)	шт.	20	20	20	60	60	60	1200	1200	1200
Персональный компьютер	шт.	1	1	1	25	25	25	25	25	25
ПО Microsoft Office 365 Small Bus Prem	шт.	1	1	1	5,750	5,75	5,75	5,75	5,75	5,75
Лицензия на программный пакет Gaussian	шт.	-	1	1	-	50	50	-	50	50
Лицензия на программный пакет Delphi 7	шт.	1	1	1	27	27	27	27	27	27
Лицензия на программный пакет STATISTICA 10	шт.	1	1	1	-	-	20	-	-	20
Итого								5257,75	5307,75	5327,75

4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Для расчета основной заработной платы ($Z_{осн}$) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) используется выражение (1):

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (1)$$

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

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

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле (2):

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (2)$$

В формуле (2):

$Z_{\text{м}}$ – 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;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб.дн. (таблица 15).

Таблица 15 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Научный руководитель проекта	Специалист по проекту - студент
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	86	86
– выходные дни	15	15
– праздничные дни		
Потери раб.времени		
– отпуск	48	24
– невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд раб.времени, раб. дн.	216	240

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (3)$$

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

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент;

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

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3.

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 16.

Таблица 16 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	З _б , руб.	k _р	З _м , руб.	З _{дн} , руб.	T _р , раб. дн.	З _{осн} ,руб.
Научный руководитель проекта	15000	1,3	19500	1206,6	216	260600
Специалист по проекту – студент	0	1,3	0	0	240	0
Итого З _{осн} :						218400

4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} \quad (4)$$

где $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (принимается равным 0,12).

$$C_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (5)$$

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

$Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата.

В таблице 17 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 17 – Заработная плата исполнителей НП

Заработная плата	Основная, З _{осн} , руб.	к _{доп}	Дополнительн ая, З _{доп} , руб	Итоговая зарплата, С _{зп} ,руб
Исполнители				
Научный руководитель проекта	260600	0,12	31272	291872
Специалист по проекту – студент	0		0	0
Итого:	260600		31272	291872

Согласно расчетам, заработная плата в год за время выполнения проекта составляет 291872 руб.

4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Отчисления во внебюджетные фонды рассчитывается следующим образом:

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}),$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

На 2018г. в соответствии с ФЗ от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%. На основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений, осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2018 году вводится пониженная ставка – 30%. Отчисления во внебюджетные фонды для студента не предусмотрены.

Таблица 18 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнители	Зарботная плата, $C_{зп} =$ $Z_{осн} + Z_{доп.}$ руб.	Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды, $k_{внеб}$	$C_{внеб.}$ руб.
1	2	3	4= $п.2 \cdot п3$
Научный руководитель проекта	291872	0,271	79097
Итого:			79097

4.3.6 Расчет затрат на научные и производственные командировки

Для проведения научного исследования требуется совершить одну производственную командировку. Необходимые затраты на поездку приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Затраты на производственную командировку

№	Затраты	Сумма, руб.
1.	Билет Томск – Омск	1500
2.	Проживание	4000
3.	Суточные	1400
4.	Билет Омск – Томск	1500
Итого:		8400

4.3.7 Накладные расходы

Накладные расходы включают в себя прочие затраты организации: печать и ксерокопирование материалов исследования, электроэнергия, оплата услуг связи, почтовые расходы, размножение материалов и т.д. Определить величину накладных расходов можно по формуле:

$$C_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 5) \cdot k_{\text{нр}},$$

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

Величину коэффициента накладных расходов берем в размере 16%.

$$C_{\text{накл}1} = (5257750 + 260600 + 31872 + 79097 + 8400) \cdot 0,16 = 902035 \text{руб.}$$

$$C_{\text{накл}2} = (5307750 + 260600 + 31872 + 79097 + 8400) \cdot 0,16 = 910035 \text{руб.}$$

$$C_{\text{накл}3} = (5327750 + 260600 + 31872 + 79097 + 8400) \cdot 0,16 = 913235 \text{руб.}$$

4.3.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Расчет бюджета проекта приведен в таблице 20.

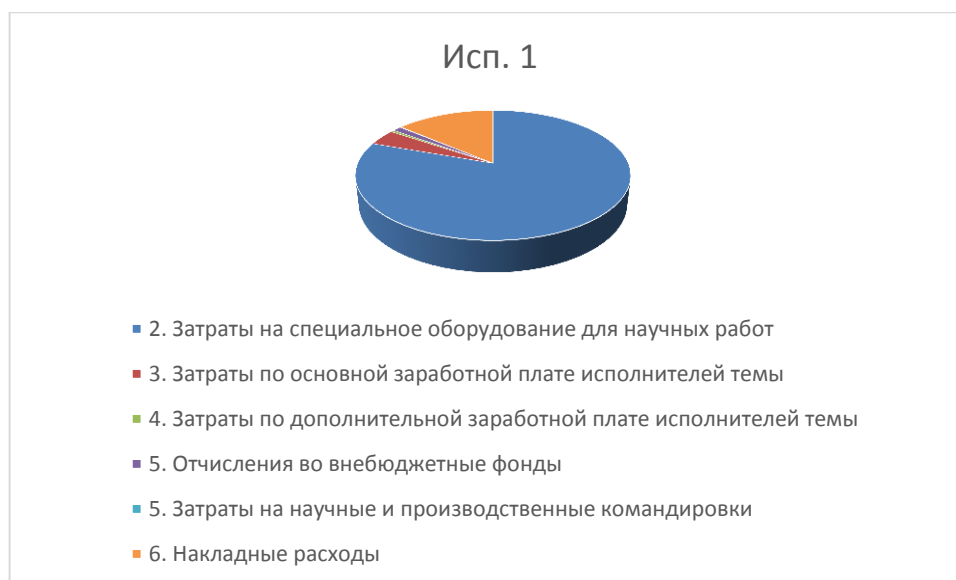


Рисунок 16 – Диаграмма затрат на проект (не включая материальные затраты), исп.1.

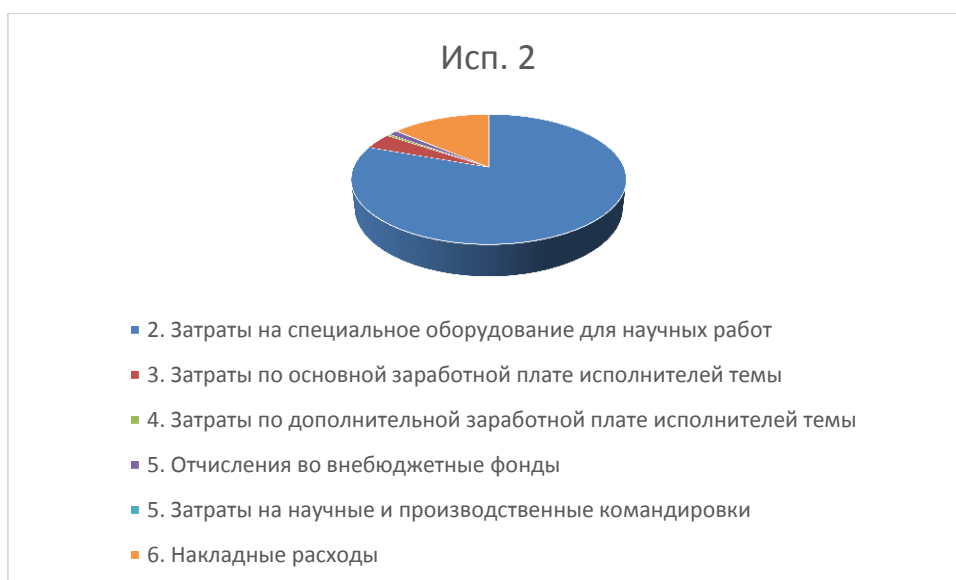


Рисунок 17 – Диаграмма затрат на проект (не включая материальные затраты), исп.2.

Таблица 20 – Расчет бюджета проекта

Наименование статьи	Сумма, руб.		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Затраты на материалы	420000	475000	520000
2. Затраты на специальное оборудование для научных работ	5257750	5307750	5327750
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	260600	260600	260600
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	31872	31872	31872
5. Отчисления во внебюджетные фонды	79097	79097	79097
5. Затраты на научные и производственные командировки	8400	8400	8400
6. Накладные расходы	902035	910035	913235
7. Бюджет затрат	6539754	6597754	6620954

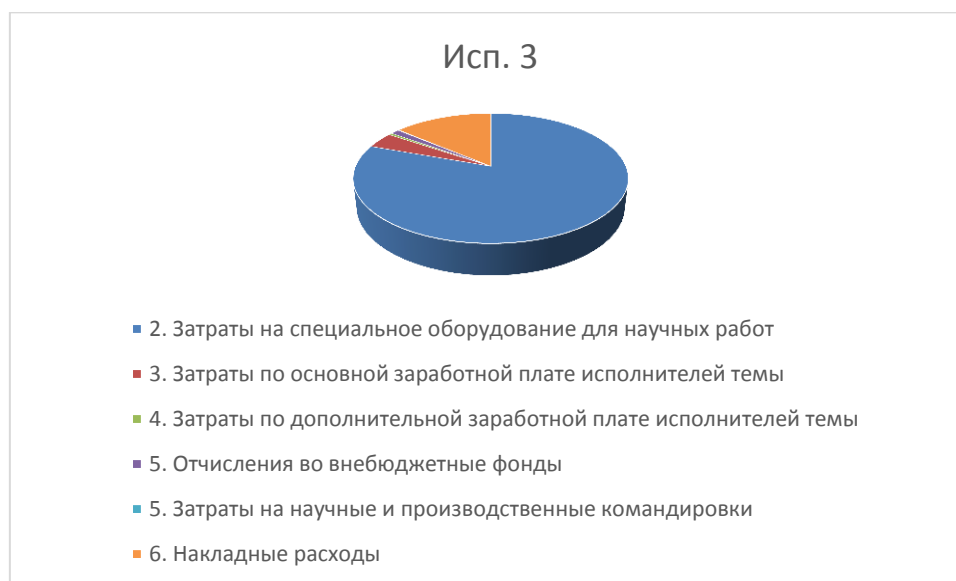


Рисунок 18 – Диаграмма затрат на проект (не включая материальные затраты), исп.3.

При планировании бюджета научно-технического исследования были учтены все статьи расхода на его реализацию. Итоговый бюджет составил 6539754 (исп.1), 6597754 (исп.2), 6620954 (исп.3) рублей. На диаграмме затрат видно, что основной вклад в бюджет вносит затраты на оборудование для научных работ.

4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Эффективность определяют, исходя из расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Для этого необходимо определить две средневзвешенные величины: финансовую эффективность и ресурсоэффективность.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования определяют в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за

базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Расчет интегрального финансового показателя разработки проводится

по выражению:
$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{\text{pi}}}{\Phi_{\text{max}}}$$
,

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

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования определяется по формуле: $I_{\text{pi}} = \sum a_i \cdot b_i$

Таблица 21 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Способствует росту производительности труда	0,1	5	4	3
2. Удобство в эксплуатации	0,15	4	5	3
3. Энергосбережение	0,15	5	4	4
4. Надежность	0,20	4	5	4
5. Воспроизводимость	0,25	4	4	4
6. Материалоемкость	0,15	5	4	4
ИТОГО	1	4,5	4,2	3,9

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{\text{исп.}i}$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{исп.}1} = \frac{I_{\text{p-исп1}}}{I_{\text{финр}}^{\text{исп.}1}} \quad I_{\text{исп.}2} = \frac{I_{\text{p-исп2}}}{I_{\text{финр}}^{\text{исп.}2}}$$

Сопоставив интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки, можно определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее рациональный вариант из возможных.

Таблица 22 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,98	0,96
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,5	4,2	3,9
3	Интегральный показатель эффективности	4,13	4,45	4,06
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,97	0,91

Вывод: 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 1.

Глава 5 Социальная ответственность

Объектом исследования данной работы стала установка серноокислотного алкилирования изобутана олефинами.

Сырьем для установки служит бутан-бутиленовая фракция установок предприятия, которая содержит около 50% олефинов и изобутановая фракция установки газофракционирования.

Целью данной работы стало создание математической модели процесса серноокислотного алкилирования изобутана олефинами и исследование с помощью нее процесса дезактивации катализатора.

5.1 Анализ вредных факторов на рабочем месте

5.1.1 Утечка токсичных и вредных веществ

Сырье процесс серноокислотного алкилирования изобутана бутиленом, получаемые полупродукты, а также готовая продукция являются вредными, взрывопожароопасными веществами, способными образовать в смеси с воздухом взрывопожароопасные и опасные для здоровья концентрации.

При возникновении аварийного положения на установке технологический персонал должен немедленно принять соответствующие меры по ликвидации аварии. Сообщить об аварийной ситуации диспетчеру производства, дежурным соответствующих энергетических служб (электроэнергия, пар, вода, воздух и т.д.), вызвать пожарную команду при угрозе пожара, газоспасательную службу, медицинскую помощь. Технологический персонал обязан также оповестить об аварии все взаимосвязанные технологические объекты.

Процесс на каталитической установке протекает при невысоких температурах (до 13°C), однако серная кислота все же испаряется. Ядовитые вещества проникают в организм человека через органы дыхания. Это представляет значительную опасность, поскольку слизистая оболочка носа и дыхательной поверхности легких обладает высокой всасывающей способностью. Продуктом данного процесса является алкилат – бензин без

примеси в нем серо- или азотсодержащих веществ. Он относится к ядовитым (токсичным) веществам. В состав выделяющихся на производстве газов, кроме паров бензина, ББФ и изобутановой фракции входят газы серной кислоты и едкого натра.

- Серная кислота и олеум — очень едкие вещества. Они поражают кожу, слизистые оболочки, дыхательные пути (вызывают химические ожоги) При вдыхании паров этих веществ они вызывают затруднение дыхания, кашель, нередко — ларингит, трахеит, бронхит и т. д.

- Едкий натр представляет собой едкое коррозионноактивное вещество. При попадании на кожу вызывает химические ожоги, а при длительном воздействии может вызывать язвы и экземы. Сильно действует на слизистые оболочки. Опасно попадание едкого натра в глаза. В случае попадания в глаза или на кожу тщательно промыть водой.

- ББФ - Нервный яд действует на центральную нервную систему. При остром отравлении повышается возбужденность, появляется тошнота, головокружение, при попадании на кожу вызывает обморожение.

- Изобутановая фракция - Нервный яд действует на центральную нервную систему. При остром отравлении повышается возбужденность, появляется тошнота, головокружение, при попадании на кожу вызывает обморожение

- Бутановая фракция - попадая на тело человека, вызывает обморожение. По характеру действия обморожение напоминает ожог. Небольшое содержание паров бутана в атмосфере вызывает у человека кислородное голодание, а при значительная концентрация может привести к гибели от удушья. Бутан является наркотиком и действует на нервную систему.

ПДК вещества в воздухе рабочей зоны – предельная допустимая концентрация - это концентрация, которая не вызывает отклонений в состоянии здоровья человека при условии ежедневной работы без

использования средств индивидуальной защиты в течении 8 часов или другой продолжительности но не более 40 часов в неделю в течении всего рабочего стажа (таблица 1).

Для некоторых веществ класс опасности может быть изменен на более низкий, даже при высокой ПДК. Поскольку при высокой разовой концентрации вещества в рабочей зоне влияние на организм человека может многократно усилится. Примером таких веществ, используемых на рассматриваемом производстве могут являться серная кислота и гидроксид натрия.

Таблица 23 – Предельно-допустимые концентрации токсичных веществ в воздухе рабочей зоны [1]

Наименование	ПДК рабочей зоны, мг/м ³	Класс опасности
Серная кислота	1	2
Едкий натр	0,5	2
ББФ	100	4
Изобутановая фракция	300	4
Бутановая фракция	300	4
Алкилат	300	4

Для предотвращения попадания на кожу вредных химических веществ используют резиновые перчатки, лабораторные халаты, шапочки, обувь. Для защиты дыхательных путей от действия вредных химических веществ служат специальные ватно-марлевые повязки, респираторы, противогазы. Для защиты слизистой оболочки глаз можно использовать специальные очки. Также от поражения вредными химическими веществами можно обезопасить себя точным соблюдением техники безопасности и инструкций к используемым веществам.

5.1.2 Повышенный уровень шума

Другим вредным фактором на производстве является уровень на установке сернокислотного алкилирования (УСА), что является следствием работы компрессоров и насосов больших мощностей.

Требования по допустимому уровню звукового давления, звука и эквивалентных уровней звука выполняются в соответствии с [2], согласно которому уровень звука на УСА не превышает 80 ДБА. Продолжительный повышенный уровень шума является причиной возникновения глухоты, а также головных болей, гормонального расстройства и психических заболеваний. В случае повышенного шумового фона (более 80 децибел) в помещениях насосных и на узле смешения УСА рабочие, осуществляющие ремонт и обслуживание оборудования, должны работать в наушниках.

5.1.3 Повышенный уровень вибраций

Вибрации оборудования на рабочих местах не превышают допустимых величин, установленных [3], однако нахождение в непосредственной близости с высокопроизводительными компрессорами в течение длительного времени может пагубно сказаться на здоровье работника. Высокий уровень вибрации приводит к различным физиологическим отклонениям: нарушению функции сердечно-сосудистой системы, пагубно влияет на опорно-двигательный аппарат, на нервную систему; происходит уменьшение иммунитета и опущение органов брюшной полости и малого таза, что является причиной возникновения дисфункции ЖКТ. Для снижения уровня шума и вибраций оборудования и приборов на фундаменты устанавливаются амортизирующие прокладки, описанные в нормативных документах [4]. Уровень шума уменьшен с использованием звукопоглощающих материалов с максимальными коэффициентами звукопоглощения в области частот 63-8000 Гц для отделки помещений (разрешенных органами и учреждениями Госсанэпиднадзора), подтвержденных специальными акустическими расчетами.

5.1.4 Отклонение показателей микроклимата на открытом воздухе

К метеорологическим факторам, влияющим на человека, относятся температура, влажность, скорость движения воздуха.

Характерной особенностью процесса является размещение оборудования на открытых площадках. Для обеспечения нормальных условий труда строятся производственные помещения, отвечающие санитарным нормам [5].

В тёплый период года температура воздуха должна быть 20 - 22 °С, а в холодный период 22 - 24 °С, относительная влажность воздуха 30 - 60 %, скорость воздуха 0,2 - 0,7 м/с. С целью защиты персонала от неблагоприятных метеорологических факторов приборы автоматического и дистанционного управления устанавливаются на выносных панелях и размещаются в закрытых помещениях, находящихся на определённом расстоянии от установки. Контрольно-измерительные приборы располагают не на оборудовании, а тоже делают выносными и располагают в одном месте, которое снабжено навесом, либо крышей, чтобы человек имел возможность работать вне помещения при плохой погоде, также рабочие обеспечиваются индивидуальными средствами защиты.

5.1.5 Недостаточная освещенность рабочей зоны

Для нормализации визуальной обстановки в рабочих помещениях представляют собой осветительные проемы, фонари, прожекторы, защитные устройства [6].

Таблица 24 – Нормы освещенности рабочих мест по ГОСТ Р 55710 – 2013

Наименование помещений, зрительной работы и вида деятельности	$E_{экс.}$, лк	U_0 , не менее	R , не более	R_a , не менее	$K_{п.}$ %, не более
Производственные процессы с дистанционным управлением.	50	0,4	-	20	-
Процессы с частичным применением ручного труда.	150		28	40	
Постоянная ручная работа на производственных установках.	300	0,6	22	80	20
Лаборатории	500		16		10

5.2 Анализ опасных факторов

5.2.1 Электробезопасность

Источниками электрической опасности являются:

- оголенные части проводов или отсутствие изоляции;
- отсутствие заземления;
- замыкания;
- статическое напряжение.

От токоведущих частей электроустановок человека защищают изолирующие защитные средства. Они подразделяются на основные и дополнительные. Основными изолирующими средствами защиты разрешается прикасаться к токоведущим частям электроустановок, имеющих рабочее напряжение до 1000 Вольт. В первую очередь, к таким защитным средствам относится слесарно-монтажный инструмент, снабженный изолирующими рукоятками – плоскогубцы, ножи, отвертки и т.п.

Электробезопасность работающего персонала и посторонних лиц должна обеспечиваться выполнением следующих мероприятий [7]:

1. Соблюдение соответствующих расстояний до токоведущих частей;
2. Изоляция токопроводимых частей;
3. Применение блокировки аппаратов и ограждающих устройств для предотвращения ошибочных операций и доступа к токоведущим частям;
4. Использование предупреждающей сигнализации, надписей и плакатов;
5. Применение устройств для снижения напряженности электрических и магнитных полей до допустимых значений;
6. Использование средств защиты и приспособлений.

5.2.2 Аппараты, работающие под давлением

В соответствии с ПБ 10 – 115 – 96 к сосудам, работающим под давлением, относят герметически закрытые емкости для ведения технологических процессов, а также для хранения и перевозки сжатых, сжиженных и растворенных газов и жидкостей под давлением.

Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, распространяются на сосуды, работающие под давлением более 0,07 МПа.

Сосуды, работающие под избыточным давлением, подлежат техническому освидетельствованию (наружному внутреннему осмотру каждые 2 года и гидравлическому испытанию раз в 8 лет).

На каждый сосуд, работающий под давлением, на видном месте должна быть прикреплена металлическая пластина с нанесёнными клеймами следующих паспортных данных:

- наименование или обозначение сосуда;
- рабочее давление, МПа;
- расчётное давление, МПа;
- давление при гидроиспытании, МПа;

- допустимая максимальная и (или) минимальная рабочая температура стенки, °С.

Для управления работой и обеспечения безопасных условий эксплуатации сосуда должны быть оборудованы приборами контроля давления и температуры среды, предохранительными клапанами, запорной арматурой.

5.2.3 Движущиеся машины и механизмы

Движущиеся механизмы и их части, относятся к числу опасных производственных факторов, поскольку существует возможность получения механической травмы в результате контакта движущейся части механизма с телом человека.

Условия существования потенциальной опасности воздействия объекта (движущегося механизма) на человека можно рассматривать как:

- 1) Предусмотренные самим технологическим процессом в зависимости от его назначения (например, работа с подъемно-транспортным оборудованием, станками, прессами и т.д.);

- 2) Приводящие к опасности из-за недостатков в монтаже и конструкции объекта (например, обрывы конструктивных элементов и их падение, разрушение от коррозии и т.п.);

- 3) Возникающие вновь при изменении технологического процесса и применении другого типа оборудования (по сравнению с ранее принятым в проекте);

- 4) Зависящие от человека (психофизиологические особенности, целевое устремление, отношение к необходимости поддерживать культуру производства на достаточно высоком уровне и т.п.).

Проявление данного фактора в большинстве случаев обуславливается результатом конструктивных недостатков оборудования, недостаточности освещения, неисправности защитных средств, оградительных устройств, а также несоблюдение правил безопасности из-за неподготовленности работников, низкая трудовая и производственная дисциплина, неправильная

организация работы, отсутствие надлежащего контроля за производственным процессом и др.

В качестве профилактических мер следует систематически производить проверку наличия защитных ограждений на движущихся и вращающихся частях машин и механизмов; плановую и внеплановую проверку пусковых и тормозных устройств; проверку состояния оборудования и своевременное устранение дефектов [8].

Основными мерами предосторожности являются: соблюдение всех требований правил техники безопасности при работе с инструментами; соблюдение формы одежды (все пуговицы на одежде должны быть застегнуты, полы одежды не должны болтаться); периодическая проверка технического состояния используемых при отборе проб инструментов, повышенное внимание на рабочем месте.

5.2.4 Пожарная безопасность

Компрессорный блок, насосная подачи сырья и т.п. относится к взрывопожароопасным объектам. Это связано с тем, что в качестве топлива для печей используется сухой углеводородный газ. Насосы перекачивают ЛВЖ под большим избыточным давлением.

Причины возникновения пожаровзрывоопасной ситуации:

- Разгерметизация трубопроводов в местах соединения;
- Проведение огневых работ без первичных средств пожаротушения;
- Разгерметизация оборудования с возгоранием;
- Большое количество резервуаров, емкостей и аппаратов, в которых имеются пожароопасные продукты под высоким давлением и высокой температуре;
- Высокая теплота сгорания веществ и материалов;
- Использование неисправного оборудования;
- Нарушение технологического режима;
- Пуск неисправной технологической линии (аппарата) установки;

- Нарушение правил ремонтных работ;
- Несоблюдение правил остановки технологической установки [11].

Пожарно-профилактические мероприятия

На основании анализа пожарной опасности технологического процесса, с учетом режимов работы технологического оборудования на каждом предприятии, где повышенный риск взрывопожарной опасности, проводятся пожарно-профилактические мероприятия [10].

Первичные средства пожаротушения

Здания, сооружения, помещения, технологические установки должны быть обеспечены первичными средствами пожаротушения: огнетушителями, ящиками с песком, асбестовое полотно, грубошерстная ткань, войлок (кошма), пожарными ведрами, совковыми лопатами, штыковыми лопатами, пожарным инструментом (крюками, ломami, топорами и т.п.), которые используются для локализации и ликвидации пожаров в начальной стадии их развития [9].

Пожарно-профилактические мероприятия [9]:

Реакторный блок:

- теплообменные аппараты;
- компрессора;
- насосная подачи сырья в узел смешения;
- холодные сепараторы высокого давления.

Мероприятие: установка предохранительных клапанов (ПК) или мембран;

Установка приборов КИПиА для:

- контроля температуры в реакторах;
- контроль температуры сальников на насосах;
- контроль давления и температуры при подаче топливного газа на горелки печей;
- контроль давления при компремировании газа.

Блок ректификации:

- Теплообменники;
- Ректификационные колонны;
- Воздушные холодильники;

Мероприятие: 1) установка предохранительных клапанов на ректификационные колонны; 2) необходимость заземления воздушных холодильников;

Установка приборов КИПиА для:

- контроля уровня в ректификационных колоннах;
- контроль давления и температуры в колоннах;
- контроль давления и температуры при подаче топливного газа на горелки печей.

Приемный парк:

- Резервуары приема сырья;

Мероприятие: установка «дыхательных» клапанов;

Установка приборов КИПиА для:

- контроль уровня в РВС.

5.3 Экологическая безопасность

Опасное воздействие на окружающую среду может возникнуть из-за неправильной работы объекта моделирования – процесса алкилирования изобутана олефинами.

Вредное воздействие установок алкилирования распространяется на водные бассейны и атмосферу прилегающих территорий. Нефтеперерабатывающая промышленность, которая включает процесс алкилирования относится к наиболее водоемким отраслям народного хозяйства. По объектам водопотребления её опережает лишь энергетика, металлургическая, химическая промышленность и коммунальное хозяйство.

Установка алкилирования изобутана олефинами имеет организованные и неорганизованные выбросы вредных веществ в атмосферу.

К неорганизованным выбросам относятся выбросы:

- от разгерметизированного технологического оборудования;
- выбросы из открытых помещений насосных и помещения контакторов;

- от бассейна нейтрализации из-за негерметичности его крышки;

К организованным выбросам относятся вентиляционные выбросы компрессорной и насосной.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Технологические процессы на установке алкилирования относятся к взрывопожароопасному производству, вследствие ведения технологического процесса при наличии взрывоопасных или горючих веществ.

Помимо этого, производство считается опасным в связи с:

- применением в производстве едкого вещества – раствора щелочи 10 ÷ 15 %;
- применением электроэнергии высокого напряжения для эксплуатации насосного оборудования;
- возможностью нарушения герметичности аппаратов и трубопроводов из-за коррозии;
- возможностью образования пирофорных отложений;
- возможностью продуктов аккумулировать заряды статического электричества при транспортировании.

В аварийных ситуациях, сопровождающихся или имеющих возможность возгорания, образования взрывоопасных смесей и загазованности аппаратного двора, технологический персонал установки алкилирования должен соблюдать планы локализации и ликвидации аварийных ситуаций (ПЛАС).

При возникновении ЧС, мероприятия представляют собой проведение спасательных работ и неотложных аварийно-восстановительных работ в

очаге поражения. Данные мероприятия определены в [10] и проводятся на основании положения комплекса государственных стандартов по предупреждению и ликвидации чрезвычайной ситуации.

5.5 Правовые вопросы обеспечения безопасности

Обеспечение безопасности жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности является одним из национальных приоритетов в целях сохранения человеческого капитала [12], что непосредственно влечет за собой решение задач по улучшению условий и охраны труда, промышленной и экологической безопасности. При этом крайне необходимо совершенствование нормативной правовой базы в целях повышения эффективности систем оценки условий труда работающих, выявления и управления профессиональными рисками.

Для обеспечения соблюдения требований охраны труда на предприятии существуют контролирующие органы власти, в качестве которых выступают Правительство РФ и уполномоченные исполнительные органы на местах, а также Федеральная служба по труду и Государственные инспекции труда.

Разработка комплекса мер, направленных на модернизацию производства в целях улучшения условий труда позволит в значительной мере улучшить условия труда работающих. При разработке данных мер, крайне важно учитывать не только отечественные разработки и результаты, но и международный опыт, что позволит осуществить совершенствование нормативной правовой базы Российской Федерации в соответствии с международными нормами.

Заключение

Разработанная модель процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами позволяет рассчитывать состав получаемого алкилата, определять выход целевых и побочных продуктов, подбирать оптимальные технологические условия проведения процесса для заданного состава сырья. Данная модель является адекватной реальному процессу, что было показано в работе.

Прикладное использование математической модели позволило прогнозировать влияние различных параметров на состав и октановое число алкилата. Расчёты показали, что при увеличении концентрации изобутана и постоянных прочих параметрах увеличивается соотношение изобутановой и олефиновой фракций, октановое число и выход алкилата за счет подавления побочных реакций образования органических высокомолекулярных веществ, полимеризации и dealкилирования на границе раздела фаз.

Повышение концентрации бутилена в реакционной смеси, напротив, снижает соотношение изобутановой и олефиновой фракций, что приводит к уменьшению октанового числа.

По результатам исследования при увеличении концентрации пропилена в бутан-бутиленовой фракции октановое число уменьшается, поскольку пропилен вступает в реакцию с изобутаном с образованием веществ, имеющих октановые числа ниже, чем у изооктанов.

В процессе алкилирования происходит накопление в серной кислоте высокомолекулярных органических соединений, а также ее разбавление водой. Все это приводит к снижению концентрации серной кислоты, образованию эмульсии с углеводородами и ухудшению качества алкилата. Расход серной кислоты при этом увеличивается. В работе был показан возможный путь образования высокомолекулярных органических веществ путём циклизации изооктил-ионов.

По предоставленным данным с ОНПЗ для 25.01.2017 были подобраны оптимальные параметры процесса. При этом уменьшился выход алкилата с

38 до 28 т/ч, однако удалось повысить октановое число на 1,1 пункт и снизить расход серной кислоты с 82,65 м³/ч до 55 м³/ч.

Задачей исследования было снизить расход серной кислоты и улучшить качество получаемого продукта. В результате оптимизации значение концентрации КРМ увеличилось за счет уменьшения концентрации серной кислоты от значения 3,84 % масс. до значения 3,98 % масс., однако сохранилось в допустимых пределах. Расход катализатора был снижен на 34%, а октановое число алкилата повышено на 1,1 пункт. Также было намечено направление дальнейших исследований: поскольку выход алкилата значительно снизился, необходимо найти возможные пути его повышения, не увеличивая при этом расход катализатора.

Список публикаций

1. Dolganova (Shnidorova) I. O. , Burykhina E. S. , Ivashkina (Mikhaylova) E. N. , Bekker A. V. Simulation of the high-octane alkylates manufacturing considering the process unsteadiness // Petroleum Science and Technology (. - 2018 - Vol. 36 - №. 7. - p. 514-519 (SCOPUS)
2. Бурыхина Е. С. Моделирование процесса получения высокооктановых алкилатов // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, Томск, 29 Мая-1 Июня 2017. - Томск: Изд-во ТПУ, 2017 - С. 284-285
3. Бурыхина Е. С. , Волкова А. В. , Мартынка Е. А. , Павлов Д. И. , Пасюкова М. А. , Пуговкина Ю. С. База данных оборудования Химической лаборатории // Ресурсоэффективным технологиям - энергию и энтузиазм молодых: сборник научных трудов VI Всероссийской конференции, Томск, 22-24 Апреля 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 396-399
4. Бурыхина Е.С. Моделирование процесса получения высокооктановых алкилатов (Modeling of the process of obtaining high-octanic alkylates) // Сборник материалов научно-практических конференций : тез. конф. 71-я Международная молодежная научная конференция "Нефть и газ 2017" / РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М.Губкина, 2017 - 227 с
5. Бурыхина Е.С. Моделирование процесса получения высокооктановых алкилатов // Сборник материалов научно-практических конференций : материалы XVIII Международной научно-практической конференция студентов и молодых ученых "Химия и химическая технология в XXI веке ХХТ-2017" - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017.
6. Бурыхина Е.С, Ныш Г.В. Химический состав воды и донных отложений озера Учум // Сборник тезисов докладов : IV

- Международная школа-конференция молодых атомщиков Сибири -
Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. - 150 с.
7. Бурыхина Е.С. Стеклоприпои для керамических изделий // Сборник тезисов докладов: тез. конф. I Международная научная конференция студентов и молодых ученых "Молодежь, наука и технологии: новые идеи и перспективы" - ТГАСУ, 2014

Список литературы

1. Гречишкина, М. И. Опыт проектирования установок сернокислотного алкилирования // Химия и технология топлив и масел. — 2004 .— N 2 .— С. 42-44.
2. J. Weitkamp, Y. Tra, Alkylation of isobutane with alkenes on solid catalysts in: G. Erthl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, VCH, Weinheim, 1997, p. 2039
3. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. С. 360–362.
4. Внедрение новых разработок – технология СКА [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rangroup.ru/areas/newdevelopment/ska/> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 08.03.2018).
5. Паркаш, Суриндер. Справочник по переработке нефти : пер. с англ. / С. Паркаш. — Москва: Премиум Инжиниринг, 2012.
6. Patent № 3976713 (US). C07C 2/00, C07C 2/58, B01J 8/04. Isoparaffin-olefin alkylation utilizing recycle streams and multiple packed catalyst beds; заявители Sun Oil Company of Pennsylvania; изобретатели Holmes Timothy L., Thompson Sheldon L.; дата международной подачи: 19.06.1975, дата публикации 24.08.1976.
7. Patent № 4049739 (US). C07C 2/00, C07C 2/66, B01J 8/04, B01J 29/00, B01J 29/90. Simulated moving bed alkylation process; заявители UOP Inc.; изобретатели Zabransky Robert F., Anderson Robert F.; дата международной подачи: 27.08.1976, дата публикации 20.09.1977.
8. Емельянов В. Е. Проблемы производства отечественных автомобильных бензинов и пути их решения // Мир нефтепродуктов. –2010. – № 3. – С. 10—13.
9. Технический регламент "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту"(утв. постановлением Правительства РФ от 27 февраля 2008 г. N 118) (с изменениями от 25 сентября, 30 декабря 2008 г., 21 апреля 2010 г., 7 сентября 2011 г.)

10. Солодова Н.Л., Башкирцева Н.Ю., Козин В.Г., Абдуллин А.И. Современные технологии производства моторных топлив. Казань, Издательство КГТУ, 2009. 337 с.
11. Данилов А. М., Емельянов В. Е., Митусова Т. Н. Разработка и производство экологически улучшенных моторных топлив. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 2000. – 53 с.
12. Данилов, Александр Михайлович. Книга для чтения по переработке нефти / А. М. Данилов. — Санкт-Петербург: Химиздат, 2012. — 343 с.
13. Майерс Р. А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник. Спб., «Профессия», 2011. 926 с.
14. Патент RU 2396254 С2. Способ получения высокорастворимых линейных алкилбензолсульфонатов / Гонсальвес Альмейда Хосе Луис (ES), Берна Техеро Хосе Луис (ES). – 2006.
15. Handbook of Petroleum Refining Processes / под редакцией Robert A. – Meyers, Second Edition, McGraw-Hill.–New York, 1997.
16. Patent WO/2017/015255 (US). C10L 1/08 (2006.01), C07C 9/16 (2006.01), B01J 31/02 (2006.01). Modified HF alkylation reaction zone for ionic liquid alkylation; заявитель UOP LLC [US/US]; изобретатель Leeton, Eric (US); дата международной подачи: 19.07.2016, дата публикации 26.01.2017.
17. Дышкант М.С. Изучение влияния основных технологических факторов процесса фтористоводородного алкилирования на выход и качество целевого продукта// Вестник Полоцкого государственного университета. – 2011. – с.123-129.
18. Басимова Р. А., Павлов М. Л., Мячин С. И., Прокопенко А. В., Мусина А. Г., Задорин А. Н. Кутепов Б. И. Ли И. А. Алкилирование бензола этиленом и трансалкилирование этилбензолов на цеолитных катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. - №4–5. – С. 94-96.
19. Шириязданов Р. Р., Николаев Е. А., Рахимов М. Н. Влияние типа связующего на избирательность и стабильность цеолитсодержащего

- катализатора алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. - №8. – С. 14-16.
20. Патент RU2445165C1. МПК В01J29/12, В01J29/16, В01J23/02, В01J23/10, В01J37/02, С07В37/00. Катализатор, способ его получения (варианты) и способ жидкофазного алкилирования изобутана олефинами С2-С4 в его присутствии; авторы Хаджиев Саламбек Наирович (RU), Герзелиев Ильяс Магомедович (RU), патентообладатели Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) (RU), Открытое акционерное общество "Электрогорский институт нефтепереработки" (ОАО "ЭЛИНП") (RU); дата подачи заявки: 2010-09-09, дата публикации: 20.03.2012.
21. Гуреев А. А. Производство высокооктановых бензинов / А. А. Гуреев, Ю. М. Жоров, Е. В. Смидович. - Москва: Химия, 1981.
22. Козлов Б.И. Процессы алкилирования, изомеризации и полимеризации в нефтепереработке. - М.: Химия, 1990.
23. А.С. Ушаков, И.О. Долганова, И.М. Долганов. Разработка компьютерной моделирующей системы процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами с учетом дезактивации катализатора// Материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 29 Мая – 01 июня 2017. - Томск: НИ ТПУ, 2017 - С. 556.
24. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: СОЛОН-Пресс, 2005. 536 с. 96.
25. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. [Электронный ресурс]
http://www.kirensky.ru/books/book/Program%20HyperChem/chapter_06_2.htm.

26. Полецук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. Томск: Изд-во ТПУ, 2006. 145 с. 98.
27. Гришан Н.П. Квантовая химия: Учебное пособие. Часть I. Основы теории. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2001. 144 с
28. Цирельсон В.Г., Бобров М.Ф. Многоэлектронный атом. Учеб. пособие. – М.: РХТУ, 2004.– 61 с.
29. A.S. Berenblyum, L.V. Ovsyannikova, E.A. Katsman, J. Zavilla, S.I. Hommeltoft, Yu.Z. Karasev. 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 232 (2002) 51–58
30. Алексеев К.А. Гидродинамика потока в статических смесителях насадочного типа: диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук – ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016.
31. П. Г. Баннов. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТ Энефтехим, 2001. – 625 с.
32. Бадикова А. Б. Усовершенствование процесса серноокислотного алкилирования изоалканов олефинами: автореф. дисс. к. т. н., Башкирский гос. университет. – Уфа, 2000 г. – 158 с
33. Гершуни С. Ш. Способ получения алкилбензина и реактор серноокислотного алкилирования изобутана олефинами // Евразийский патент № 013873, 18.08.2008 г.
34. Российская технология серноокислотного алкилирования изобутана олефинами [Электронный ресурс] // Брошюра компании ГК РАН. – Режим доступа: <http://rangroup.ru/upload/iblock/840/8404f1dcf815b146a61a1d21fd19a00a.pdf>

35. Тимофеев В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие для вузов – 2-е изд., перераб. – Москва: Высшая школа, 2003. – 536 с.
36. Ким А.М. Органическая химия: учебное пособие. – Новосибирский государственный педагогический университет. – 4-е изд. испр. и доп. – Новосибирск: Сибирское унив. изд-во, 2004. – 842 с.
37. Долганова И. О. Оптимизация процесса алкилирования бензола высшими олефинами с учетом изменения активности HF-катализатора и состава сырья: диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук – Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), 2012.
38. C. Ramaswamy. Modeling of Solid Acid Catalyzed Alkylation Reactors // International journal of Chemical Reactor Engineering– 2005. – No 3. – P. 3–20.
39. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1985. – 489 с.
40. Байрамов В. М. Основы химической кинетики и катализа: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / В. М. Байрамов. – М.: Издат. центр «Академия», 2003. – 256 с.
41. Кравцов А.В., Ушева Н.В., Кузьменко Е.А., Федоров А.Ф. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие: учебное пособие. – Томский политехнический университет. – 4-е изд. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 136 с.
42. Perry, Robert H., and Don W. Green. Perry's chemical engineers' handbook. New York: McGraw-Hill, 2008.
43. Чижиумов С. Д. Основы гидродинамики: Учебное пособие / С. Д. Чижиумов. – Комсомольск-на-Амуре: ГОУВПО «КнАГТУ», 2007. – 106 с

44. Liolios Glenn. Acid runaways in sulfuric acid alkylation units [Электронный ресурс] 2001
45. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико - технологических процессов. М.: ИКЦ "Академкнига", 2006. 416 с.
46. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.
47. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Часть II. С.-Пб.: ООО "НПО "Профессионал", 2009. 916 с.
48. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. [Электронный ресурс] http://www.kirensky.ru/books/book/Program%20HyperChem/chapter_06_2.htm
49. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: СОЛОН-Пресс, 2005. 536 с.

Приложение А.

Таблица А1 – Покомпонентный состав установки сернокислотного

Поток	Компонент	Концентрация
ББФ	Сумма C2	0,00–1,50
	Пропан	0,20–1,30
	Пропилен	0,17–0,70
	Пропан+пропилен	1,00–1,60
	Изобутан	38,00–43,00
	н-Бутан	6,80– 7,50
	Бутилен	15,50–16,50
	изобутилен	5,50–8,00
	транс-бутилен	16,50–17,90
	цис-бутилен	11,00–12,00
	дивинил	0,2–0,3
	Сумма C5+	0,00–0,18
Изобутан циркулирующий	Сумма C2	0,00
	Пропан+пропилен	2,30–3,20
	Изобутан	83,00-85,00
	н-бутан	10,20–13,60
	Сумма бутиленов	0,00
	Сумма C5	0,30–0,50

Приложение Б. Рисунок Б1 – Формализованная схема превращений веществ в процессе серноокислотного алкилирования изобутана олефинами: k_i – константа скорости соответствующей реакции

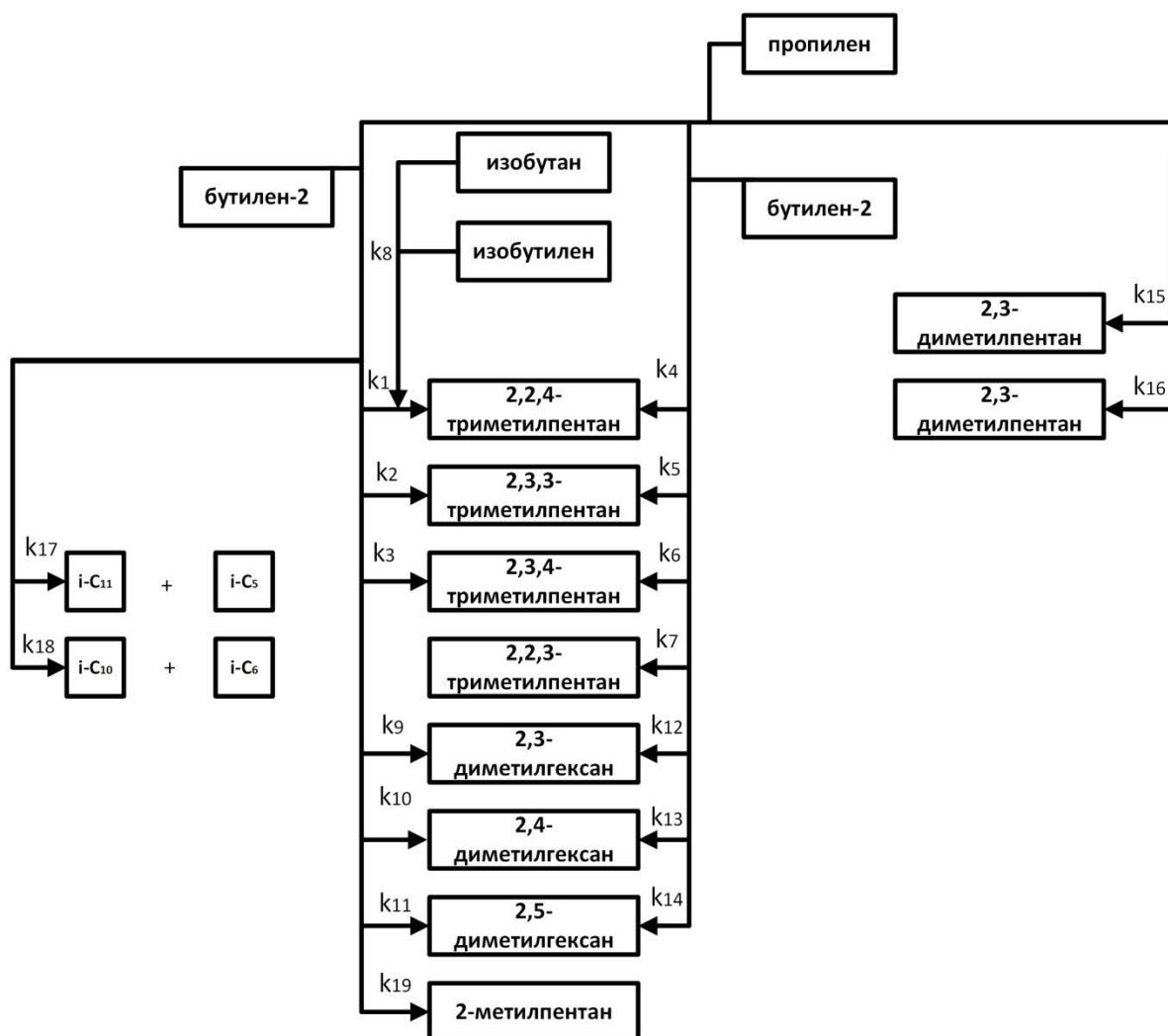


Таблица Б1 – Кинетические параметры основных реакций процесса алкилирования.

№	Химическая реакция	Е _а реакции, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, с ⁻¹
1	Изобутан + Бутилен-1 → 2,2,4-триметилпентан	67,03	2,09·10 ¹²
2	Изобутан + Бутилен-1 → 2,3,3-триметилпентан	64,50	1,25·10 ¹²
3	Изобутан + Бутилен-1 → 2,3,4-триметилпентан	63,28	1,38·10 ¹²
4	Изобутан + Бутилен-2 → 2,2,4-триметилпентан	63,92	2,09·10 ¹²
5	Изобутан + Бутилен-2 → 2,3,3-триметилпентан	61,39	1,25·10 ¹²
6	Изобутан + Бутилен-2 → 2,3,4-триметилпентан	60,17	1,38·10 ¹²
7	Изобутан + Бутилен-2 → 2,2,3-триметилпентан	62,78	4,56·10 ⁴
8	Изобутан + Изобутилен → 2,2,4-триметилпентан	63,38	1,10·10 ¹²
9	Изобутан + Бутилен-1 → 2,3- диметилгексан	66,17	7,74·10 ¹¹
10	Изобутан + Бутилен-1 → 2,4- диметилгексан	67,35	8,04·10 ¹¹
11	Изобутан + Бутилен-1 → 2,5- диметилгексан	68,36	8,04·10 ¹¹
12	Изобутан + Бутилен-2 → 2,3- диметилгексан	63,06	7,74·10 ¹¹
13	Изобутан + Бутилен-2 → 2,4- диметилгексан	64,24	8,04·10 ¹¹
14	Изобутан + Бутилен-2 → 2,5- диметилгексан	65,25	8,04·10 ¹¹
15	Изобутан+ Пропилен → 2,3-диметилпентан	66,91	6,02·10 ¹¹
16	Изобутан+ Пропилен → 2,4-диметилпентан	69,41	8,29·10 ¹¹
17	2Изобутан + 2Бутилен-1 → 2-метилдекан (и-С11) + и-С5	87,13	1,46·10 ³
18	2Изобутан + 2Бутилен-1 → 2,7-диметилоктан (и-С10) + 2-метилпентан (и-С6)	87,11	2,05·10 ³
19	Изобутан+Бутилен-1 → 2-метилгептан (и-С8)	67,62	6,11·10 ⁴

Таблица Б2 – Термодинамические характеристики основных реакций процесса алкилирования.

№	Химическая реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К	ΔG , кДж/моль
1	Изобутан + Бутилен-1 → 2,2,4-триметилпентан	-75,71	-178,65	-25,15
2	Изобутан + Бутилен-1 → 2,3,3-триметилпентан	-65,58	-174,18	-16,29
3	Изобутан + Бутилен-1 → 2,3,4-триметилпентан	-60,73	-168,43	-13,07
4	Изобутан + Бутилен-2 → 2,2,4-триметилпентан	-63,27	-173,61	-14,14
5	Изобутан + Бутилен-2 → 2,3,3-триметилпентан	-53,14	-169,13	-5,28
6	Изобутан + Бутилен-2 → 2,3,4-триметилпентан	-48,29	-163,39	-2,05
7	Изобутан + Бутилен-2 → 2,2,3-триметилпентан	-58,73	-173,79	-9,54
8	Изобутан + Изобутилен → 2,2,4-триметилпентан	-61,11	-176,95	-11,04
9	Изобутан + Бутилен-1 → 2,3-диметилгексан	-72,28	-160,60	-26,83
10	Изобутан + Бутилен-1 → 2,4-диметилгексан	-76,99	-163,88	-30,61
11	Изобутан + Бутилен-1 → 2,5-диметилгексан	-81,05	-162,26	-35,13
12	Изобутан + Бутилен-2 → 2,3-диметилгексан	-59,83	-155,56	-15,81
13	Изобутан + Бутилен-2 → 2,4-диметилгексан	-64,55	-158,84	-19,60
14	Изобутан + Бутилен-2 → 2,5-диметилгексан	-68,61	-157,22	-24,11

15	Изобутан+ Пропилен → 2,3-диметилпентан	-75,26	-153,17	-31,91
16	Изобутан+ Пропилен → 2,4-диметилпентан	-85,25	-156,75	-40,89
17	2Изобутан + 2Бутилен-1 → 2-метилдекан (и-С11) + и-С5	-156,14	-321,02	-65,29
18	2Изобутан + 2Бутилен-1 → 2,7-диметилоктан (и-С10) + 2-метилпентан (и-С6)	-156,06	-318,39	-65,95
19	Изобутан+Бутилен-1 → 2-метилгептан (и-С8)	-78,08	-158,50	-33,22

Рисунок Б2 – Рабочее окно программы Alkylation.

Программа расчета установки серноокислотного алкилирования v1.0

Файл Сервис Справка

Температура в контакторах, С

R-311A	R-311B		
11,148	11,807	566	
R-311C	R-311D		
11,807	11,148	582	

Плотность изобутана кг/м3

Соотношение изобут./олефины

R-311A	R-311B		
8,61	8,78		
R-311C	R-311D		
8,61	8,61		

Объемная скорость реакции, ч⁻¹

R-311A	R-311B		
0,078	0,066		
R-311C	R-311D		
0,07	0,078		

Концентрация воды, %

4	3,65		
Альфа (для воды)	Бета (для кислоты)		
-0,0518	0,033		

Концентрация ASD, %

Состав сырья и продуктов, %мас.

Изобутан ББФ

Материальный баланс

Компонент	Входной поток	Выходной поток
ППФ т/ч	3,44	3,43
ББФ т/ч	190,84	154,78
Алкилбензин т	0	36,07
Итого	194,28	194,28

Фр. Бутановая Фр. Пропановая

Состав алкилата

Общий поток										И1	И7	И10	И8	И9	ОЧИ(Q-Dis)	ОЧМ(Q-Dis)	ОЧИ	ОЧМ	
2,3,3-тримет	2,3,4-тримет	2,2,3-тримет	2,3-диметил	2,4-диметил	2,5-диметил	2,2-диметил	2,3-диметил	2,4-диметил	2,2,3,3-тетра										
17,011	14,925	6,414	3,714	3,944	4,826	0,000	1,467	1,865	0,000	4,726	0,000	0,304	2,237	2,500	Едi50	Едi48	95,99	92,03	

Таблица Б3 - Конечный расчет погрешности эксперимента

Дата	ОЧМ (эксперимент)	ОЧИ (эксперимент)	ОЧМ (расчет)	ОЧИ (расчет)	Погрешность ОЧИ, %	Погрешность ОЧМ, %
01.01.2017	92,1	95,5	91,6	96,23	0,54	-0,76
02.01.2017	92,2	95,6	91,57	96,2	0,68	-0,63
03.01.2017	92,1	95,5	91,71	96,31	0,42	-0,85
04.01.2017	92,1	95,5	91,63	96,09	0,51	-0,62
05.01.2017	92,0	95,4	91,54	96,04	0,50	-0,67
06.01.2017	92,1	95,5	91,51	95,99	0,64	-0,51
07.01.2017	92,2	95,6	91,37	95,93	0,90	-0,35
08.01.2017	91,6	94,7	92,64	96,43	-1,14	-1,83
09.01.2017	92,2	95,6	91,83	95,85	0,40	-0,26
10.01.2017	92,1	95,4	91,17	95,26	1,01	0,15
11.01.2017	92,4	96,0	91,19	95,34	1,31	0,69
12.01.2017	92,1	95,5	91,36	95,7	0,80	-0,21
13.01.2017	92,2	95,6	91,38	95,97	0,89	-0,39
14.01.2017	92,2	95,6	91,93	96,25	0,29	-0,68
15.01.2017	92,1	95,4	91,27	95,75	0,90	-0,37
16.01.2017	92,2	95,5	91,14	95,3	1,15	0,21
17.01.2017	92,3	95,7	91,03	95,12	1,38	0,61
18.01.2017	92,4	95,9	91,97	96,31	0,47	-0,43
19.01.2017	92,5	96,0	92,78	96,84	-0,30	-0,88
20.01.2017	92,3	95,7	91,98	96,1	0,35	-0,42
21.01.2017	92,2	95,6	91,82	96,23	0,41	-0,66
22.01.2017	92,0	95,4	91,31	95,88	0,75	-0,50
23.01.2017	92,1	95,4	91,28	95,84	0,89	-0,46
24.01.2017	92,1	95,5	91,28	95,84	0,89	-0,36
25.01.2017	92,1	95,5	91,38	95,89	0,78	-0,41

Приложение В. Рисунок В1 - Технологическая схема установки алкилирования

