

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

Школа Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

| Тема работы |
|--|
| Моделирование процесса получения линейных алкилбензолов |

УДК 665.632:519.876

Студент

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|------------------------------|---------|------|
| 2ДМ72 | Ямщикова Екатерина Андреевна | | |

Руководитель

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|--|------------------------------|---------------------------|---------|------|
| Доцент отделения химической инженерии | Долганов Игорь Михайлович | К.Т.Н. | | |

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|---|-----------------------------|---------------------------|---------|------|
| Доцент отделения социально- гуманитарных наук | Креницына Зоя Васильевна | К.Т.Н. | | |

По разделу «Социальная ответственность»

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|---------|------|
| Старший преподава- тель ООД | Атепаева Наталья Александровна | - | | |

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

| Руководитель ООП | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|--|----------------------------|---------------------------|---------|------|
| Доцент отделения химической инженерии | Юрьев Егор Михай- лович | К.Т.Н. | | |

Томск – 2019 г.

Планируемые результаты обучения (ООП 18.04.01)

| Код результата | Результат обучения (выпускник должен быть готов) |
|--|--|
| <i>Профессиональные компетенции</i> | |
| P1 | Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные знания для создания <i>новых</i> материалов |
| P2 | Применять <i>глубокие</i> знания в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач |
| P3 | Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии |
| P4 | Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке |
| P5 | Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий |
| P6 | Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды |
| <i>Универсальные компетенции</i> | |
| P7 | Использовать <i>глубокие</i> знания по <i>проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности |
| P8 | <i>Активно</i> владеть <i>иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности |
| P9 | Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации |
| P10 | Демонстрировать <i>глубокие</i> знания <i>социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i> |
| P11 | <i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности |

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

Школа Инженерная школа природных ресурсов

Направление подготовки (специальность) 18.04.01 «Химическая технология» (Химическая технология топлива и газа)

Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии (ОХИ)

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

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

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

| |
|--|
| Магистерской диссертации |
| (бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации) |

Студенту:

| | |
|---------------|--------------------------------------|
| Группа | ФИО |
| 2ДМ72 | Ямщиковой Екатерине Андреевне |

Тема работы:

| | |
|--|---------------------------------|
| Моделирование процесса получения линейных алкилбензолов | |
| Утверждена приказом директора (дата, номер) | от 21.03.2019 г. №2190/с |

| | |
|--|--------------------|
| Срок сдачи студентом выполненной работы: | 24.05.19 г. |
|--|--------------------|

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

| | |
|--|---|
| <p>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></p> | <p>Объект исследования – реактор алкилирования бензола высшими олефинами на HF– катализаторе. Сырье – бензол, олефины C₁₀-C₁₃. Режим работы – непрерывный. Продукт процесса – линейный алкилбензол. Для расчетов используются данные полученные с установки алкилирования.</p> |
| <p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <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> | <ol style="list-style-type: none"> 1. Обзор литературы по процессам алкилирования бензола 2. Объект и методы исследования процесса 3. Экспериментальная часть. Результаты исследования влияния основных управляющих параметров технологического процесса на показатели качества продукта. 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 5. Социальная ответственность <p>Заключение</p> |
| <p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p> | <p>Технологическая схема получения алкилбензола, графики по результатам расчетов на модели</p> |

| Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i> | |
|--|--|
| Раздел | Консультант |
| «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» | Креницына Зоя Васильевна, к.т.н., доцент отделения социально-гуманитарных наук |
| «Социальная ответственность» | Атепаева Наталья Александровна, старший преподаватель ООД |
| Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках: | |
| Разделы на русском языке: | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Обзор литературы • Объект и методы исследования • Расчеты и аналитика • Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение • Социальная ответственность | |
| Разделы на иностранном языке: | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Обзор литературы | |

| | |
|---|-------------|
| Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику | 14.01.19 г. |
|---|-------------|

Задание выдал руководитель:

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------------|---------------|------------------------|---------|-------------|
| Доцент ОХИ ИШПР | Долганов И.М. | к.т.н. | | 14.01.19 г. |

Задание принял к исполнению студент:

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|---------------|---------|-------------|
| 2ДМ72 | Ямщикова Е.А. | | 14.01.19 г. |

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСО-
СБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

| | |
|---------------|-------------------------------|
| Группа | ФИО |
| 2ДМ72 | Ямщиковой Екатерине Андреевне |

| | | | |
|---------------------|--------------|------------------------------|----------------------------------|
| Школа | ИШПР | Отделение школы (НОЦ) | ОХИ |
| Уровень образования | Магистратура | Направление/специальность | 18.04.01 «Химическая технология» |

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

| | |
|--|---|
| 1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих | Работа с информацией, представленной в российских и зарубежных научных публикациях, аналитических материалах, статистических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах. |
| 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 и инновационного потенциала НТИ | Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Анализ причин и следствия проблем, оценка коммерциализации проекта. |
| 2. Разработка устава научно-технического проекта | Устав проекта, организационная структура проекта, ограничения и допущения проекта. |
| 3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок | Разработка графика проведения научного исследования. Определение бюджета научно-технического исследования. |
| 4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности | Проведение оценки экономической эффективности исследования. |

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

| |
|---|
| 1. Диаграмма Исикавы |
| 2. Сегментирование рынка |
| 3. Оценка конкурентоспособности технических решений |
| 4. Матрица SWOT |
| 5. График проведения и бюджет НТИ |
| 6. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ |
| 7. Потенциальные риски |

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

Задание выдал консультант:

| | | | | |
|-------------|--------------------------|------------------------|---------|------|
| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
| Доцент ОСГН | Креницына Зоя Васильевна | к.т.н. | | |

Задание принял к исполнению студент:

| | | | |
|--------|------------------------------|---------|------|
| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
| 2ДМ72 | Ямщикова Екатерина Андреевна | | |

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

| | |
|-----------------|--------------------------------------|
| Группа 2ДМ72 | ФИО Ямщиковой Екатерине Андреевне |
|-----------------|--------------------------------------|

| | | | |
|---------------------|--------------|---------------------------|----------------------------------|
| Школа | ИШПР | Отделение школы (НОЦ) | ОХИ |
| Уровень образования | Магистратура | Направление/специальность | 18.04.01 «Химическая технология» |

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

| | |
|---|--|
| 1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения. | Объект исследования – Установка алкилирования бензола высшими олефинами Область применения – нефтехимия. Рабочее место – компьютерный класс ОХИ ТПУ. |
|---|--|

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

| | |
|---|---|
| 1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. | Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 01.04.2019). |
| 2. Производственная безопасность: 2.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов. 2.2 Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на исследователя (работающего). | – вещества, обладающие острой токсичностью по воздействию на организм (ядовитые вещества/химикаты/химическая продукция); – повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может пройти через тело человека; – отклонение показателей микроклимата; – превышение уровня шума; – недостаточная освещенность рабочей зоны; |
| 3. Экологическая безопасность. | – влияние утилизации отходов; – разработаны решения по обеспечению экологической безопасности |
| 4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. | – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – пожар, взрыв, выброс токсичных веществ в атмосферу. – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. |

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

| | | | | |
|---------------------------|--------------------------------|------------------------|---------|------|
| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
| Старший преподаватель ООД | Атепаева Наталья Александровна | - | | |

Задание принял к исполнению студент:

| | | | |
|-----------------|-------------------------------------|---------|------|
| Группа 2ДМ72 | ФИО Ямщикова Екатерина Андреевна | Подпись | Дата |
|-----------------|-------------------------------------|---------|------|

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 110 стр., 33 рис., 32 табл., 46 источников литературы, 3 прил.

Ключевые слова: алкилирование, линейный алкилбензол, технологические параметры, математическая модель, бензол, олефины.

Объектом исследования является технология и реактор алкилирования бензола высшими олефинами.

Цель работы – оптимизация процесса алкилирования бензола высшими олефинами с применением математической модели.

В работе проведены численные расчеты на математической модели, позволяющие определить характер влияния основных технологических параметров процесса на выход продукта. Определены оптимальные параметры процесса.

Основной метод, применяемый в работе – метод математического моделирования.

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

Область применения: нефтехимическая промышленность.

В работе были рассмотрены основные промышленные технологии алкилирования бензола олефинами, катализаторы, применяемые в этих процессах, способы регенерации некоторых катализаторов, был произведен обзор рынка линейного алкилбензола.

В практической части было изучено влияние основных технологических параметров процесса алкилирования бензола олефинами C10-C13 на качество продукции и работу катализатора.

Выработаны рекомендации относительно состава сырья, температуры проведения процесса, расхода сырьевых потоков исходя из соображений поддержания оптимальных условий проведения процесса

Оглавление

| | |
|---|----|
| Список сокращений | 10 |
| Введение..... | 11 |
| 1 Обзор литературы | 13 |
| 1.1 Технологии алкилирования бензола | 13 |
| 1.1.1 Алкилирование бензола высшими олефинами | 14 |
| 1.1.2 Алкилирование бензола этиленом..... | 17 |
| 1.1.3 Алкилирование бензола пропиленом..... | 21 |
| 1.2 Катализаторы алкилирования | 23 |
| 1.2.1 Гомогенные катализаторы алкилирования бензола высшими олефинами | 23 |
| 1.2.2 Гетерогенные катализаторы алкилирования бензола высшими олефинами..... | 24 |
| 1.2.3 Обзор технологий регенерации HF–катализатора..... | 26 |
| 1.3 Основные типы реакторов процесса алкилирования бензола..... | 27 |
| 1.4 Химизм процесса алкилирования бензола высшими олефинами..... | 31 |
| 1.5 Обзор рынка линейного алкилбензола | 32 |
| 2 Объект и методы исследования | 35 |
| 2.1 Характеристика производственного объекта..... | 35 |
| 2.2 Описание технологической схемы | 35 |
| 2.3 Узел алкилирования..... | 38 |
| 2.4 Узел регенерации HF–катализатора..... | 38 |
| 3 Влияние технологических параметров и состава сырья на процесс алкилирования бензола высшими олефинами | 41 |
| 3.1 Влияние состава сырья на работу катализатора | 41 |
| 3.1.1 Варьирование соотношения олефинов C_{10-11}/C_{12-13} | 41 |
| 3.1.2 Влияние содержания диолефинов в сырье | 45 |
| 3.1.3 Влияние содержания тяжелых ароматических соединений в сырье | 47 |
| 3.2 Расчет зависимости выхода ЛАБ и ТА от расхода катализатора | 49 |
| 3.3 Влияние температуры на параметры процесса..... | 50 |
| 3.4 Влияние соотношения бензол/олефины в сырье | 52 |
| 4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение..... | 54 |
| 4.1 Предпроектный анализ | 54 |
| 4.1.1 Потенциальный потребитель результатов исследования..... | 54 |
| 4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения..... | 55 |
| 4.1.3 Диаграмма Исикавы..... | 57 |
| 4.1.4 SWOT–анализ | 57 |
| 4.1.5 Оценка готовности проекта к коммерциализации..... | 59 |
| 4.1.6 Методы коммерциализации результатов научно–технического исследования..... | 60 |
| 4.2 Инициация проекта | 61 |
| 4.2.1 Цели и результат проекта | 61 |
| 4.2.2 Организационная структура проекта | 61 |
| 4.2.3 Ограничения и допущения проекта..... | 62 |

| | |
|---|----|
| 4.3 Планирование управления научно–техническим проектом | 50 |
| 4.3.1 Иерархическая структура работ проекта | 50 |
| 4.3.2 Контрольные события проекта | 50 |
| 4.3.3 План проекта..... | 51 |
| 4.3.4 Бюджет научного исследования | 54 |
| 4.3.5 Организационная структура проекта | 58 |
| 4.3.6 . Реестр рисков проекта | 58 |
| 4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования..... | 59 |
| 4.4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования..... | 59 |
| 5 Социальная ответственность | 63 |
| 5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности | 63 |
| 5.2 Производственная безопасность..... | 64 |
| 5.3 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования..... | 66 |
| 5.3.1 Вещества, обладающие острой токсичностью по воздействию на организм (ядовитые вещества/химикаты/химическая продукция)..... | 66 |
| 5.3.2 Отклонение показателей микроклимата | 67 |
| 5.3.3 Превышение уровня шума | 68 |
| 5.3.4 Недостаточная освещенность рабочей зоны | 69 |
| 5.3.5 Обоснование мероприятий по снижению воздействия вредных и опасных факторов | 70 |
| 5.4 Экологическая безопасность..... | 71 |
| 5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях..... | 72 |
| 5.6 Пожаровзрывобезопасность..... | 73 |
| Заключение | 75 |
| Список использованных источников | 77 |
| Приложение А | 82 |
| Приложение Б..... | 95 |
| Приложение В..... | 96 |

Список сокращений

ЛАБ – линейные алкилбензолы;

ЛАБС – линейные алкилбензосульфонаты;

ПАВ – поверхностно-активные вещества;

СМС – синтетические моющие средства;

ТА – тяжелый алкилат;

ТАР – тяжелая ароматика (высокомолекулярные ароматические соединения).

Введение

Линейный алкилбензол (ЛАБ) является сырьем для производства линейных алкилбензолсульфонатов (ЛАБС) – поверхностно–активных веществ, являющихся основной составляющей многих синтетических моющих средств (СМС).

ЛАБ представляет собой смесь углеводородов ароматического ряда, получаемую путем алкилирования бензола моноолефинами C_{10} – C_{14} нормального строения.

Мировое производство ЛАБ на данный момент оценивается в 3 млн. тонн. в год [1].

Причиной столь масштабного использования ЛАБ является то, что моющие средства, произведенные на его основе, обладают удовлетворительной скоростью биохимического разложения в сточных водах. Высокую активность и низкую себестоимость так же можно отнести к преимуществам ЛАБ.

Промышленное производство ЛАБ основано на выделении линейных парафинов из гидроочищенного керосина. Линейные парафины подвергаются дегидрированию, в результате чего образуются *n*-моноолефины и *n*-алканы. Далее смесь алканов и олефинов используется для алкилирования бензола в присутствии плавиковой кислоты (HF) в качестве катализатора. В результате реакции образуются линейные алкилбензолы. Помимо линейных алкилбензолов образуются побочные соединения — нелинейные алкилбензолы, ди- и триалкилбензолы, непредельные алкилбензолы [2].

В числе наиболее важных задач любого предприятия находится повышение ресурсоэффективности. Одним из путей повышения эффективности потребления ресурсов является интеграция заводского и вычислительного эксперимента. Внедренные на предприятия прикладные математические модели позволяют решать задачи, связанные с мониторингом, прогнозированием и оптимизацией работы промышленных установок.

Целью данной работы является проведение расчетов на математической модели, направленных на повышение эффективности процесса алкилирования бензола высшими олефинами.

В качестве экспериментальных использовались данные мониторинга блока алкилирования с российского нефтехимического предприятия ООО «Киришинефтеоргсинтез».

1 Обзор литературы

1.1 Технологии алкилирования бензола

Алкилирование бензола олефинами является одним из приоритетных направлений в процессах основного органического и нефтехимического синтеза ввиду высокой потребности в продуктах, получаемых на основе алкилароматических углеводородов. Промышленные процессы алкилирования бензола можно разделить на три основные группы:

- алкилирование бензола высшими олефинами;
- алкилирование бензола этиленом;
- алкилирование бензола пропиленом.

В таблице 1 можно ознакомиться с основными характеристиками указанных процессов, далее они будут рассмотрены более подробно.

Таблица 1 – Основные характеристики промышленных процессов алкилирования бензола

| Тип процесса | Алкилирование бензола этиленом | Алкилирование бензола пропиленом | Алкилирование бензола высшими олефинами |
|---|--|--|---|
| Назначение процесса | получение этилбензола и диэтилбензола для производства стирола и дивинилбензолов | получение кумола для производства фенола и ацетона | получение алкилбензолов для последующего сульфирования с целью получения компонентов моющих средств |
| Сырье процесса | этилен, бензол | пропан–пропиленовая фракция, бензол | парафины C ₁₀ –C ₁₃ , бензол |
| Применяемые катализаторы | цеолиты, комплексы типа AlCl ₃ ·HCl | | фтороводород, AlCl ₃ , катионообменные смолы, цеолитные катализаторы, суперкислотные катализаторы. |
| Предприятия–производители и разработчики процесса | «Lummus Crest Inc.», «UOP», «The Badger Co., Inc.», «ABB Lummus Global», | «UOP», «CDTECH», «MobilBadger» | «UOP», «CEPSA», «Sasol», «Wibarco» (BASF), «Shell», «Karbochem» |

1.1.1 Алкилирование бензола высшими олефинами

Основными методами производства сырья для получения детергентов – ЛАБ, используемыми в настоящее время в промышленности, являются:

- хлорирование *n*-парафинов с последующим алкилированием бензола хлорпарафинами в присутствии $AlCl_3$;

- хлорирование *n*-парафинов с последующим дегидрохлорированием и алкилированием бензола полученными олефинами в присутствии катализатора – $AlCl_3$;

- дегидрирование *n*-парафинов до олефинов с последующим алкилированием ими бензола в присутствии катализатора – HF [3].

- дегидрирование *n*-парафинов до олефинов с последующим алкилированием ими бензола в присутствии гетерогенных катализаторов.

Около 80% ЛАБ, производимых в мире, получают по технологии фирмы UOP, где в процессе «Пакол» дегидрируют фракцию *n*-парафинов C_{10} – C_{13} и затем подвергают бензол фтористоводородному алкилированию полученным дегидрогенизатором, который содержит олефины с внутренними двойными связями. Еще 11% от мирового производства ЛАБ получают в процессе «Детал» на гетерогенных катализаторах. Синтезируемые в этом процессе фракции ЛАБ содержат повышенное содержание 2-фенилалканов, обеспечивающих высокую растворимость сульфированных продуктов в воде [4].

В комплексе получения ЛАБ есть два основных блока: производство нормальных парафинов и производство ЛАБ из нормальных парафинов.

Первым этапом производства ЛАБ по технологии UOP является процесс «Парекс», предназначенный для выделения нормальных парафинов из прямогонного керосинового дистиллята. Сырье установки «Парекс» подвергается предварительной гидроочистке от серы, азота, олефинов и кислородсодержащих соединений.

Далее широкая фракция парафинов C_9 – C_{20} поступает на установку предфракционирования, где получают фракцию C_{10} – C_{13} , которую направляют на следующую стадию – «Пакол–Дефайн».

В процессе «Пакол» нормальные парафины дегидрируются в парофазной реакции на платиносодержащем катализаторе до соответствующих моноолефинов.

Процесс «Дефайн» представляет собой жидкофазный процесс селективного гидрирования диолефинов до соответствующих моноолефинов над слоем катализатора.

После селективной очистки продуктов процесса «Пакол–Дефайн» от ароматических веществ, поток направляется на стадию алкилирования с использованием HF в качестве катализатора [5].

С 1996 г. в промышленности освоен альтернативный метод проведения стадии алкилирования, именуемый «Детал». Основным отличием данного метода является использование неподвижного твердого слоя катализатора, вместо катализатора HF. Процесс совместно разработан Repesa (Испания) и UOP в 1991 году и активно внедряется на новых установках для получения линейного алкилбензола.

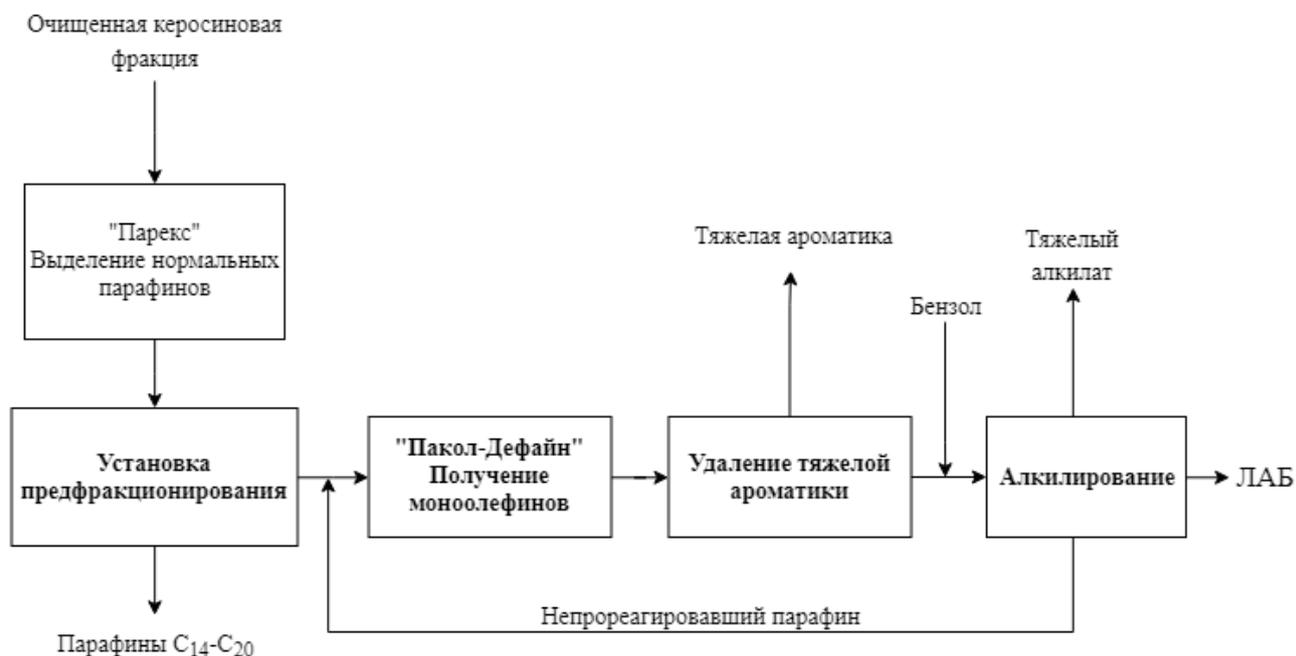


Рисунок 1 – Интегрированный комплекс производства ЛАБ

Также, известна технология хлорирования *n*-парафинов с получением монохлорпарафинов для дальнейшего алкилирования бензола с использованием хлорида алюминия в качестве катализатора. Эта технология в настоя-

ший момент реализуется только двумя производителями — Sasol и Wirbaco (BASF) на двух заводах в мире [1].

Изобретение [6] представляет способ получения моноалкилбензола путем алкилирования бензола хлорпарафином с катализатором Фриделя — Крафтса.

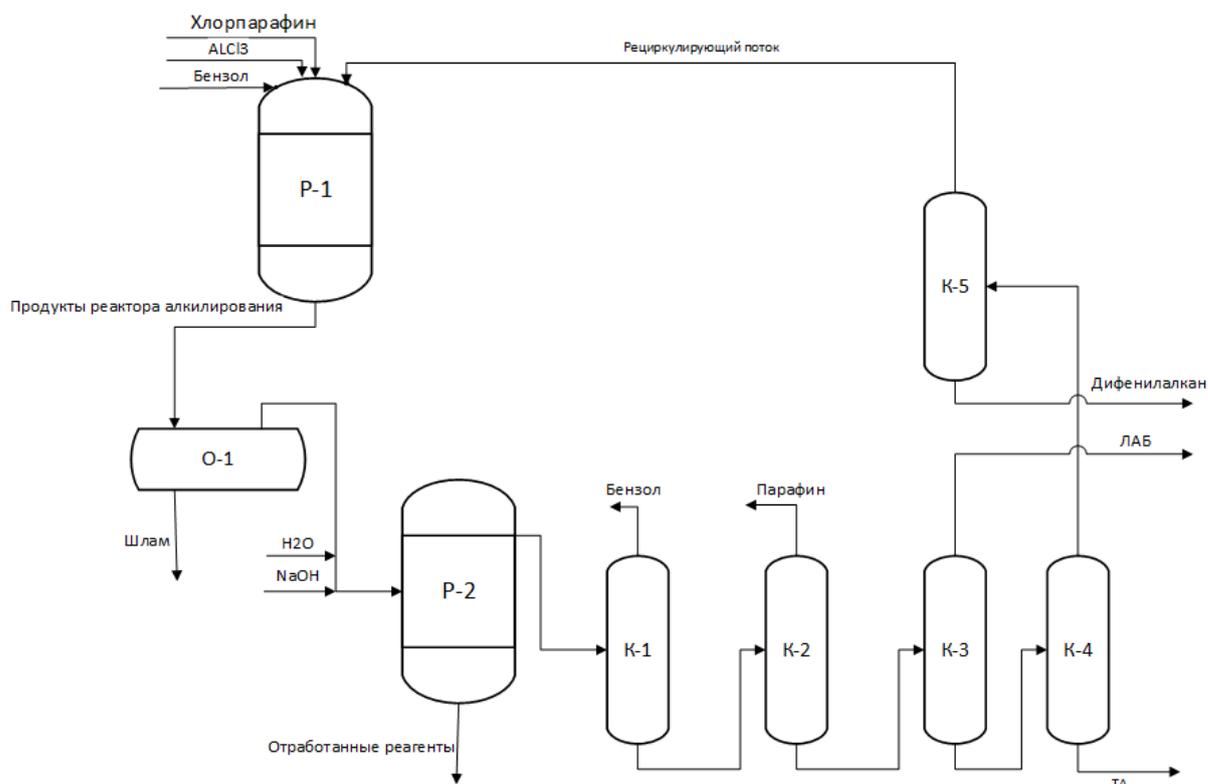


Рисунок 2 – Схема получения ЛАБ на $AlCl_3$ катализаторе

На рисунке 2: P-1 – реактор алкилирования, P-2 – реактор нейтрализации, O-1 – отстойник для отделения продуктов алкилирования от твердых остатков катализатора, K-1 – колонна выделения непрореагировавшего бензола, K-2 – колонна выделения непрореагировавшего парафина, K-3 – колонна выделения продукта (ЛАБ), K-4 – колонна выделения высококипящих продуктов, K-5 – колонна разделения дифенилалкана и моноалкильных соединений.

Непрореагировавшие ароматические соединения и парафины удаляют из продуктового потока для получения неочищенного продукта, содержащего моноалкилароматические соединения, а также диалкилароматические и более тяжелые побочные продукты. Усовершенствование данного способа

состоит в том, чтобы отделить практически весь моноалкилбензол от тяжелой фракции с получением рециркулирующего потока, который возвращают на стадию алкилирования [6].

1.1.2 Алкилирование бензола этиленом

Примерно до 1980 года работа большинства установок получения этилбензола была основана на гомогенном катализе с применением хлорида алюминия. Процесс был успешным, но имел недостаток в виде высокой коррозионной активности жидкой системы, требующей дорогостоящих реакторов. Отработанный катализатор необходимо очистить и нейтрализовать, затем утилизировать, что делает процесс еще более дорогостоящим. Данная ситуация послужила толчком к активной разработке некоррозионных каталитических систем с участием твердых катализаторов. Так, ни одной новой установки на основе $AlCl_3$ не было построено с 1990 г. [7].

Цеолитная технология, включающая в себя стадии алкилирования бензола этиленом и трансалкилирования полиэтилбензола до моноэтилбензола, является наиболее современным способом получения этилбензола.

Alkar – процесс – первая технология с использованием твердого катализатора, разработанная еще в 1959 г. В ней использовался катализатор, состоящий из оксида алюминия с трифторидом бора, адсорбированным на его поверхности в относительно небольших количествах. Эта система не была коррозионной, но даже небольшое количество воды в сырье смывало BF_3 с поверхности катализатора и создавало коррозионную смесь. Катализатор восприимчив к отравлению CO , соединениями серы, кислородсодержащими веществами и водой. Таким образом, требовалась очистка этилена от нежелательных компонентов. Способ оказался выгодным для случаев использования разбавленных нефтеперерабатывающих потоков (8–10% этилена), позволяя достичь конверсии этилена 100% и выхода 99%.

Использовался многотрубный реактор с теплообменной рубашкой. Предварительно обезвоженный поток бензола объединялся с этиленсодер-

жащим паром и BF_3 , непрерывно поступающим от катализатора. В секции извлечения из продукта удалялся остаточный BF_3 . Часть отделяемого бензола поступал обратно в реактор, другая в качестве сырья для реактора трансалкилирования. Выход был в диапазоне 99%+, и чистота продукта обычно составляла 99,95 этилбензола [5].

Последняя производственная площадка, использующая данную технологию, была построена в 1979 году, а некоторые из ранее построенных были обновлены с использованием других процессов.

Технология EBOne впервые была использована в промышленном масштабе в 1990 году. Этот процесс был первым жидкофазным процессом на основе цеолита. Первоначально использовался цеолит типа USY, со временем нашел применение цеолит типа Beta, обладающий большей селективностью по отношению к целевому продукту [7].

Процесс EBOne основан на жидкофазном проведении процесса алкилирования и трансалкилирования. Принципиальная технологическая схема процесса по технологии EBOne приведена на рисунке 3. Жидкофазный адiabатический реактор алкилирования состоит из нескольких слоев гетерогенного катализатора. Температура в реакторе алкилирования 185–270°C, давление 30–40 атмосфер, мольное соотношение бензол/этилен 2:4. При этом используется избыток бензола и дробная подача этилена на каждый последующий слой катализатора для поддержания высокой селективности процесса и увеличения срока службы катализатора. Конверсия этилена близка к 100%.

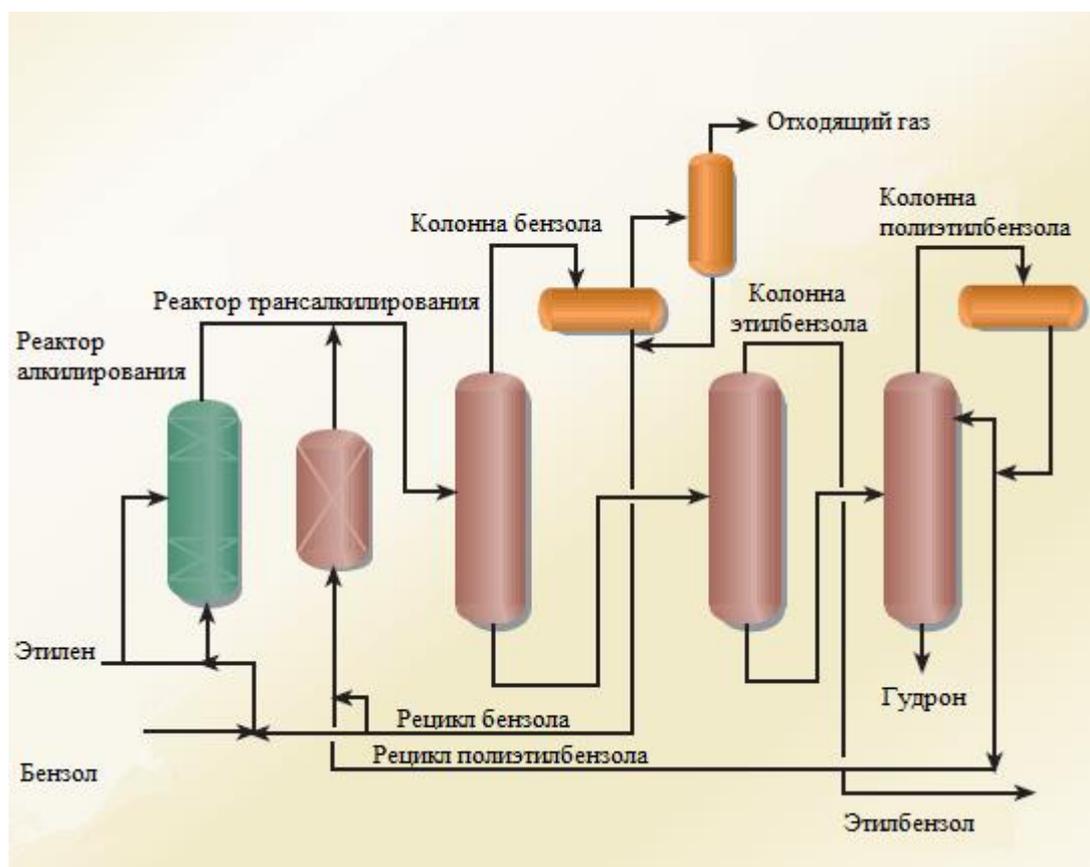


Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема процесса EVOne

Реактор трансалкилирования, по конструкции схожий с реактором алкилирования, также работает при параметрах, позволяющих поддерживать ароматические компоненты реакционной массы в жидком состоянии.

Выход продукта по технологии EVOne составляет около 99,6% масс. Стоит отметить, что данная технология характеризуется также малыми капитальными затратами, долгосрочной стабильностью катализатора, качеством получаемого продукта (99,5% масс. по этилбензолу) [8].

Особенность **CDTech EB процесса** заключается в использовании реакционно–ректификационной колонны в качестве реактора. Реакция алкилирования протекает изотермически и при низкой температуре. Продукты реакции непрерывно удаляются из каталитической части аппарата. Эти факторы ограничивают образование примесей побочных продуктов, повышают чистоту и выход продукта, что приводит к длительной работе реактора. Низкие рабочие температуры приводят к снижению конструктивного и рабочего давления оборудования, что способствует уменьшению капитальных вложений,

повышению безопасности эксплуатации и минимизации выбросов в атмосферу. Вся подача тепла, включая теплоту реакции, может быть восстановлена в виде полезного пара.

В качестве катализатора в данной технологии используют цеолит типа Beta [7]. Температура в реакторе 200–240°C, давление 20–25 атмосфер, мольное соотношение бензол/этилен 2:4 [9].

Технология CDTech EB может работать при различном качестве подаваемого на установку этилена. Продолжительное время эксплуатации (6 лет) реакторов процесса показала устойчивую активность катализатора за это время. При этом на всем протяжении пробега сохранялись высокий выход (99,7% масс.) и качество получаемого этилбензола (99,5% масс). Отличительной особенностью процесса компании CDTech является минимальные из предлагаемых на рынке технологий соотношение бензол/этилен и давление процесса. Малое соотношение компонентов сырья делает процесс привлекательным для реконструкции устаревших установок, в том числе с повышением мощности по выпуску этилбензола [10].

Лидером по количеству построенных заводов по лицензии в процессах алкилирования бензола этиленом является технология ExxonMobil/Badger EBMax. Промышленное применение данного процесса началось в 1995 году в Японии. Преимущество данного процесса заключается в использовании нового катализатора Mobil, названного Mobil MCM–22. Поскольку процесс работает в жидкой фазе, используются более низкие температуры, и печь предварительного нагрева не требуется. Этот уникальный катализатор обладает высокой активностью алкилирования, но не катализирует олигомеризацию и крекинг. Эти характеристики позволяют работать при более низком соотношении бензола и этилена, что позволяет снизить расходы на энергию и использовать оборудование меньших размеров.

Мольное отношение бензола к этилену составляет 3:5. Данный процесс способен работать как в газофазном, так и в смешанном режимах, на концен-

трированном и разбавленном сырье. По технологии EBMax в России работает ЗАО «Сибур–Химпром» [11].

Таблица 2 – Промышленные методы получения этилбензола

| Процесс | Alkar Process | EB One | CDTech EB | EBMax |
|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------|------------------|----------|
| Температура, °С | – | 185–270 | 200–240 | 240–270 |
| Катализатор | оксид алюминия с трифторидом бора | цеолит типа Beta | цеолит типа Beta | MCM–22 |
| Фаза | – | Жидкость | Жидкость–Пар | Жидкость |
| Мольное соотношение бензол:этилен | – | 2÷4 | 2÷4 | 3–5 |
| Выход этилбензола, % | 99 | 99,6 | 99,7 | 99,5 |

1.1.3 Алкилирование бензола пропиленом

Основными процессами получения кумола являются: MobilBadger, Q–Max UOP, Dow и CDCumene. В качестве катализатора в данных процессах используется цеолит.

Технология Mobil–Badger впервые была реализована компанией «Gulf Georgia» в 1994 году. Установка включает в себя блок алкилирования и трансалкилирования с неподвижными слоями катализаторов и сепарационный блок. На рисунке 4 представлена схема процесса. Свежий и рециркулированный бензол с жидким пропиленом подают в реактор алкилирования, где образуются полиизопробилбензолы, которые далее смешивают с бензолом и подают в блок трансалкилирования для получения дополнительного кумола, затем в блок депропанации для отгонки пропана. В следующей колонне отгоняется бензол. Далее на небольшой дистилляционной установке отгоняют кумол.

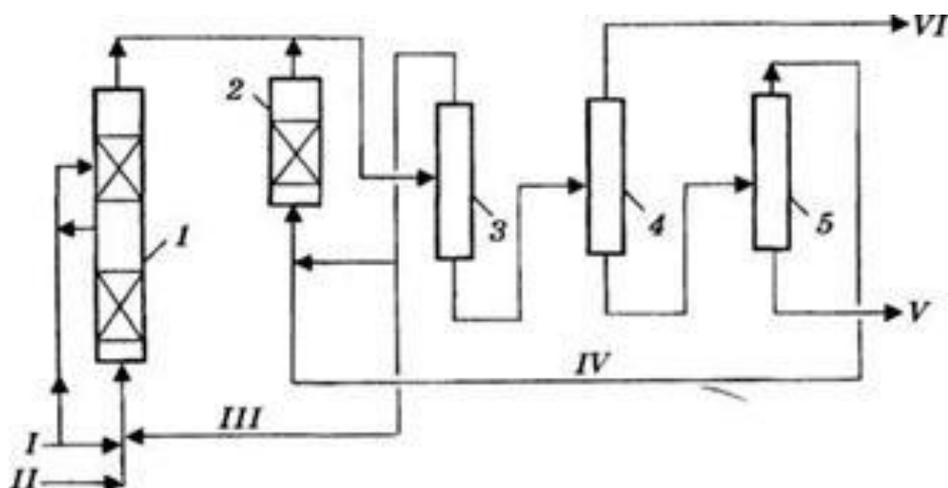


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема процесса Mobil–Badger

I – бензол; II – этилен; III – рециркулирующий бензол; IV – полиэтилбензолы; V – тяжелый остаток; VI

Общий выход кумола с данной установки составляет 99,97%. В качестве катализатора используют цеолит MCM–22 [9].

Процесс Q–Max компании UOP был впервые запущен на установке BTL Specialty в 1996 году для производства высококачественного кумола при работе в низких соотношениях бензол–пропилен. Данная технология характеризуется низкими капитальными и эксплуатационными затратами, малыми объемами твердых отходов и низкокоррозионной средой. Общий выход кумола не менее 99,7%, остальные 0,3% или менее составляют тяжелый ароматический побочный продукт.

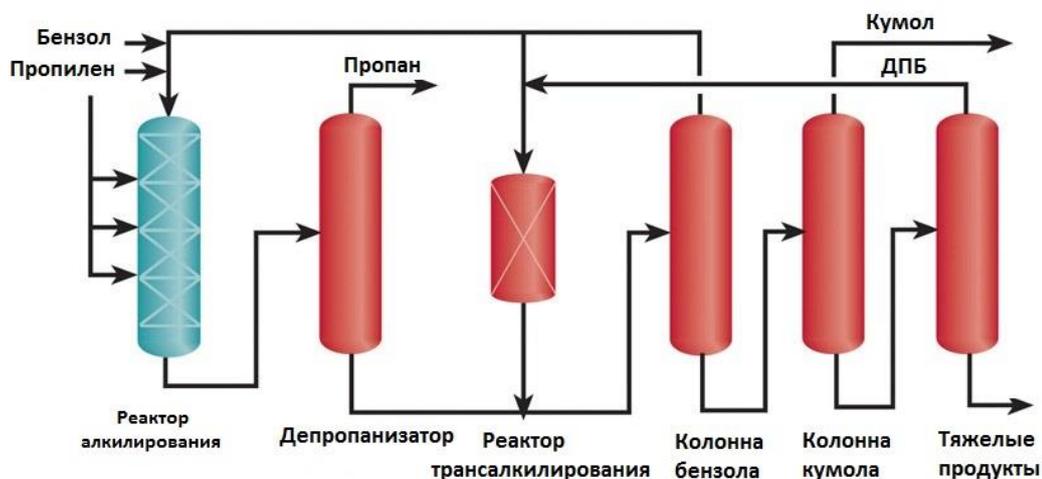


Рисунок 5 – Принципиальная технологическая схема процесса Q–Max

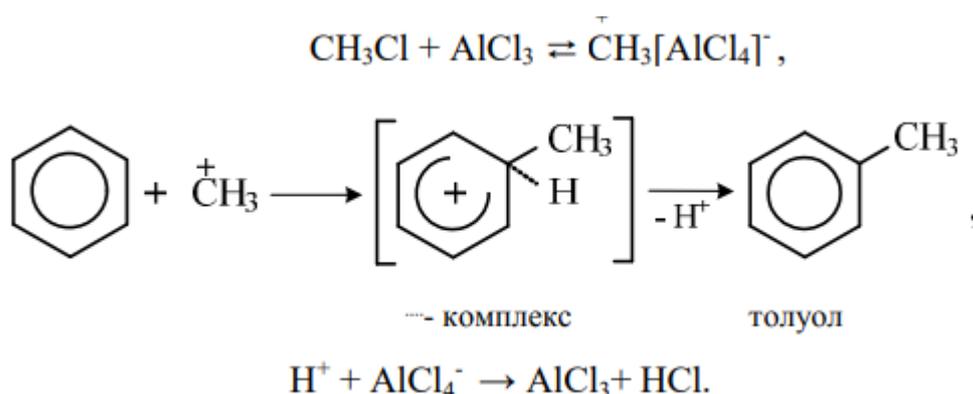
Сообщается, что UOP работает на регенерируемом катализаторе QZ-2500H, который проявляет высокую активность и селективность для кумола [10].

1.2 Катализаторы алкилирования

1.2.1 Гомогенные катализаторы алкилирования бензола высшими олефинами

Известна технология получения ЛАБ, включающая стадию хлорирования *n*-парафинов с получением монохлорпарафинов и стадию алкилирования бензола, где в качестве катализатора используют хлорид алюминия. Данная технология реализована и используется по сей день такими производителями, как Sasol и BASF [1].

Роль катализатора заключается в образовании карбкатиона, который электрофильно атакует бензольное кольцо:



Процессы на основе AlCl_3 имеют ряд недостатков, а именно: быстрая дезактивация катализатора, необходимость осушки сырья, кроме того, при промывке и нейтрализации алкилатов образуются хлоридные стоки (хлористый водород и алюминий). Помимо всего перечисленного существует необходимость в отделении продуктов реакции от кислотного катализатора [12].

Наиболее популярным катализатором в процессах гомогенного алкилирования бензола является плавиковая кислота.

Плавиковая кислота представляет собой водный раствор фтороводорода (HF). Промышленностью выпускается в виде 40%, а также 50% и 72% растворов.

Растворение фтористого водорода в воде сопровождается довольно значительным выделением тепла (59,1 кДж/моль). Для него характерно образование содержащей 38,6% HF и кипящей при 114 °С азеотропной смеси. Такая азеотропная смесь получается в конечном счёте при перегонке как концентрированной, так и разбавленной кислоты [13].

Таблица 3 – Предельно допустимая концентрация (ПДК) плавиковой кислоты

| Вид | ПДК максимально разовая (ПДК _{м.р.}) | ПДК среднесуточная (ПДК _{с.}) |
|--|--|---|
| ПДК в воздухе рабочей зоны мг/м ³ (в пересчёте на фтор) | 0,5 | 0,1 |
| ПДК в атмосферном воздухе, мг/м ³ (в пересчёте на фтор) | 0,02 | 0,005 |

Технологии алкилирования, основанные на использовании фтористого водорода, также имеют ряд недостатков, а именно: унос катализатора, необходимость его нейтрализации, обязательная утилизация образующихся органических и неорганических фторидов, применение дорогостоящих коррозионностойких материалов.

Строительство новых установок фторводородного алкилирования значительно сокращается с 1995 г. по причине запуска установки «Детал», где используют стационарный слой гетерогенного катализатора [3].

1.2.2 Гетерогенные катализаторы алкилирования бензола высшими олефинами

Использование нанесенных кислотных каталитических комплексов и твердых кислотных катализаторов является основой большей части всех современных процессов гетерогенного алкилирования, диспропорционирования и трансалкилирования ароматических соединений.

Однако при использовании гетерогенных катализаторов в процессах алкилирования бензола высшими олефинами стоит учитывать возможные стерические затруднения.

Еще в 40-х годах была установлена возможность алкилирования бензола на синтетических алюмосиликатах или активированной глине.

В патентах [14–16] в качестве катализаторов алкилирования бензола олефинами C_{10} – C_{14} использовались широкопористые цеолиты типа X, Y, морденит. Цеолиты были модифицированы ионами Al, Fe, Cr, Co, Ni, Cu и обработаны различными кислотами. Согласно работе [15] катализатор обеспечивает конверсию олефинов более 90%, селективность по линейным алкилбензолам составляет более 80%.

В патенте фирмы UOP представлен катализатор алкилирования бензола олефинами C_{10} – C_{14} на основе глины Filtrol, модифицированный нитратом церия (3% церия) и обработанный при 600°C. Катализатор был испытан под давлением 3,5 Мпа и температуре 150 °С. Конверсия олефинов составила 99% при выходе алкилата 91,35%, в том числе 95% линейных алкилбензолов [16].

Благодаря возможности получения достаточно высокой кислотности у кристаллических алюмосиликатов, возник интерес к исследованиям цеолитных катализаторов в процессах алкилирования бензола высшими олефинами.

В работе [17] представлены результаты исследований модифицированных образцов цеолита типа Y в реакции алкилирования бензола 1-додеценом. Давление азота при испытании составляло 1,0 МПа, время контакта порядка 3 ч.

Наилучшие результаты конверсии олефина и селективности по ЛАБ были получены на сильно деалюминизированном ($SiO_2/Al_2O_3=80$) цеолите USH-Y при температуре равной 180 °С. Конверсия олефина составила 97,8% при селективности ЛАБ – 99%.

Несмотря на высокую кислотность и активность цеолитных катализаторов, разработка и внедрение каталитических систем на основе цеолитов имеет определенные проблемы, связанные со структурой данного типа катализаторов.

Микропористость структуры является причиной диффузионных затруднений как при осуществлении алкилирования, так и десорбции тяжелых побочных продуктов в процессе регенерации катализатора растворителями.

1.2.3 Обзор технологий регенерации HF–катализатора

В реакторе алкилирования, помимо целевой реакции, протекают реакции образования высококипящих ненасыщенных веществ ароматического типа, именуемых ТАР. Данные вещества снижают активность катализатора, так как обладают высокой растворимостью в кислоте. Стоит отметить, что избыточное накопление ТАР в реакторе ведет к повышению бромного индекса, являющегося показателем качества целевого продукта, по этой причине данный индекс строго регламентирован.

Очевидно, что стадия регенерации катализатора является неотъемлемой частью технологии получения линейного алкилбензола.

Далее будут рассмотрены основные способы регенерации в процессах алкилирования на HF – катализаторе.

Работа [18] иллюстрирует способ регенерации ТАР–содержащего катализатора, который заключается в обработке кислоты водой. В результате образуется две фазы: органическая и фаза HF в смеси с водой. Проводят отделение ТАР и пропускают фазу, содержащую HF через псевдооживленный слой NaF, где образуется сложная соль $\text{NaF} \cdot n\text{HF}$. После того, как HF перестает определяться в потоке, безводный HF восстанавливают из соли и возвращают в процесс алкилирования.

Компанией UOP запатентовано несколько решений по способам регенерации HF–катализатора в стриппинг–колонне [19, 20], где происходит разделение HF–содержащей и органической фаз. Кислота выводится из верхней части колонны, ТАР из нижней части.

Для достижения более высокой степени извлечения катализатора в изобретении [21] предложена модификация технологии, описанной в [19, 20]. Данное изобретение предполагает две колонны фракционирования. основная

часть HF-катализатора подается в первую колонну, оставшаяся часть потока подают во вторую колонну, в нее же поступает верхний продукт предыдущей колонны в виде HF. Такой метод позволяет получить катализатор с более высокой степенью чистоты.

Известна технология разделения ТАР и HF-катализатора [22] с использованием гравитационного сепаратора. Разделение осуществляется за счет разности плотностей приведенных веществ. На первом этапе смесь разделяют при помощи сорбента, поглощающего HF, в результате чего поток, поступающий на гравитационный сепаратор, содержит менее 5% HF.

Таким образом можно выделить три основных способа регенерации катализатора алкилирования: разделение HF и ТАР в колонне, в гравитационном сепараторе, с помощью селективных сорбентов.

1.3 Основные типы реакторов процесса алкилирования бензола

Для проведения процесса алкилирования бензола олефинами в промышленности используют реакторы различных типов. Рассмотрим подробнее реакторы колонного типа, трубчатый каскад реакторов и реактор с движущимся слоем катализатора.

Реакторы **колонного типа** представляют собой вертикальные аппараты цилиндрической формы, в которых расположены различные теплообменные и распределительные устройства.

Реактор алкилирования бензола высшими олефинами на HF-катализаторе изготавливается в виде колонны, оснащенной ситчатыми тарелками, которые способствуют эффективному смешению фаз. Для поддержания жидкого состояния катализатора в реакторе поддерживают давление не менее 0,4–0,6 МПа. Реакционная смесь вводится в реактор при температуре не более 60 °С [23]. Принципиальное устройство реактора и тарелки представлено на рисунке 6.

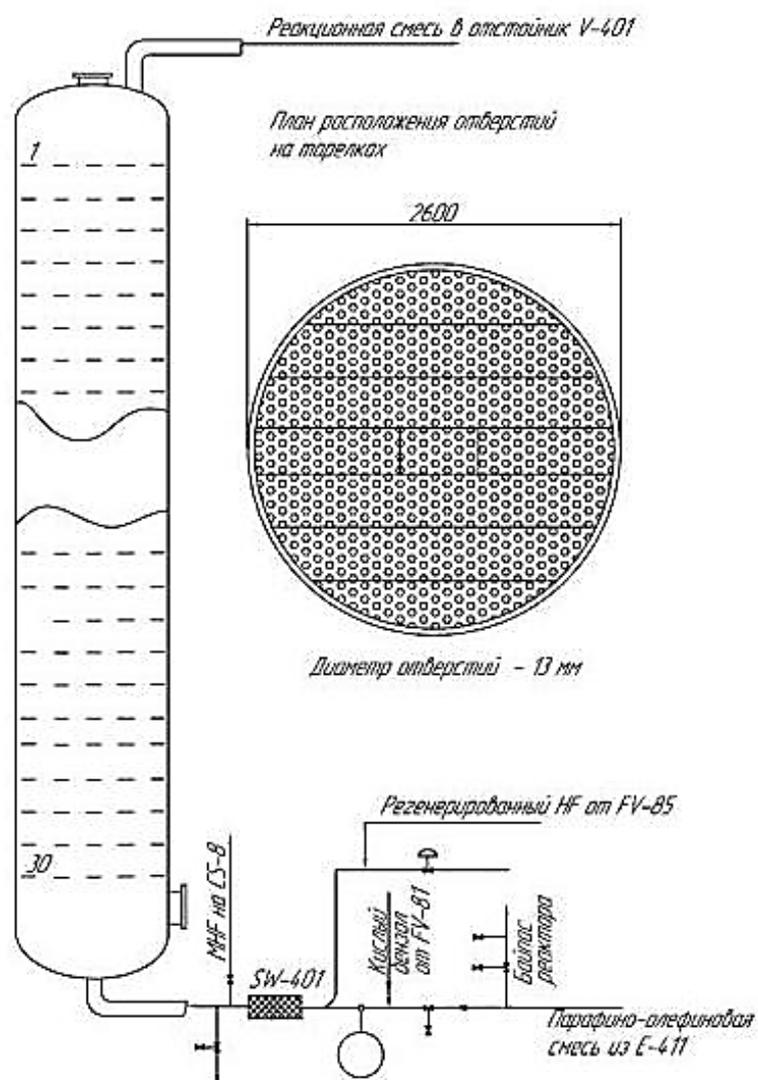


Рисунок 6 – Реактор колонного типа на HF-катализаторе

Трубчатый реактор широко распространен в химической промышленности для проведения процессов с большим тепловыделением. Трубчатые реакторы имеют сложную конструкцию и высокую стоимость. Трубчатые реакторы используются как для гомогенных, так и для гетерогенных процессов. На рисунке 6 приведена схема трубчатого реактора алкилирования бензола на $AlCl_3$ катализаторе.

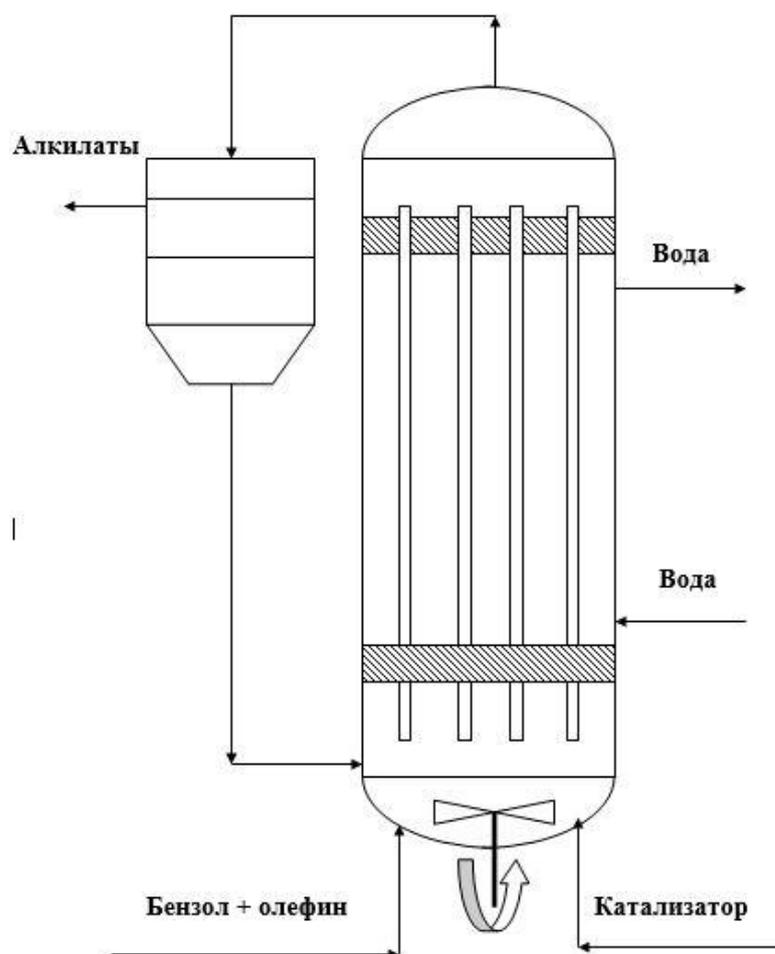


Рисунок 7 – Трубчатый реактор ($T=40 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Бензол с олефинами поступают нижней часть реактора, туда же подают и катализаторный комплекс. Смесь эмульгируется и поднимается вверх по трубам, охлаждаясь водой, которую подают в межтрубное пространство. Слой углеводородов отделяется от катализаторного комплекса в сепараторе на выходе из реактора [24].

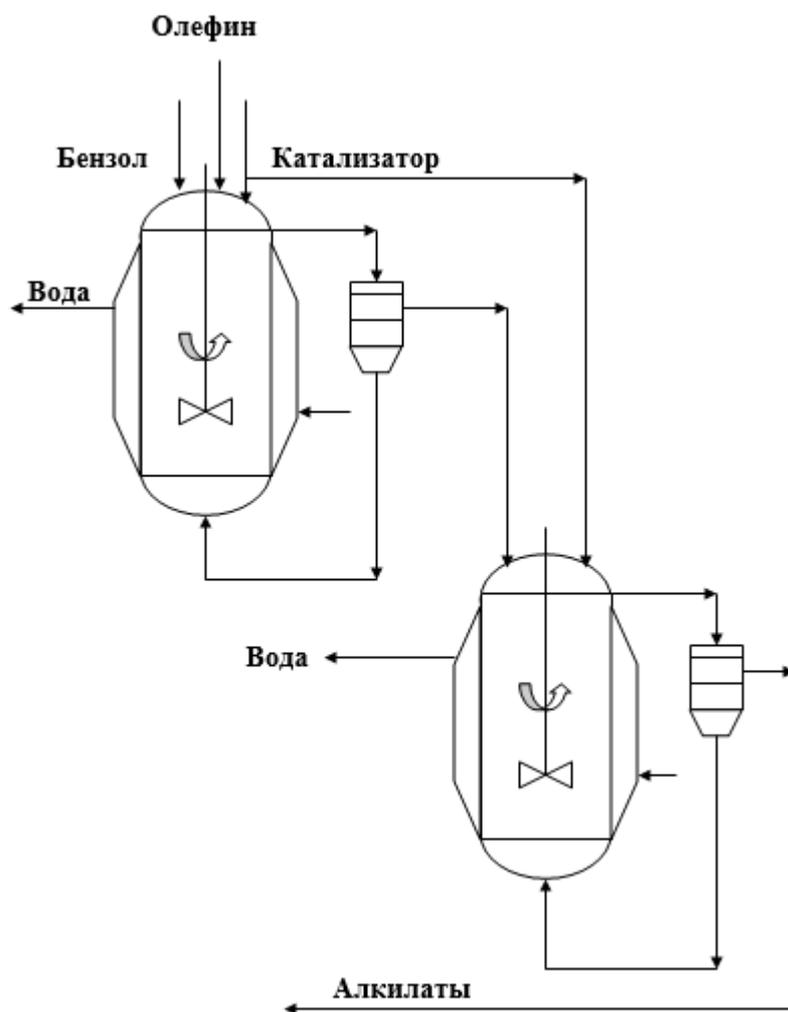


Рисунок 8 – Каскад реакторов ($T=40-60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Каскад представляет собой несколько последовательно соединенных реакторов идеального смешения. Такой тип реакторов используют для достижения высокой степени конверсии. В единичном реакторе идеального смешения скорость реакции при большой степени превращения невелика по причине мгновенного снижения концентрации реагентов. При использовании каскада концентрация исходного реагента снижается постепенно [25].

Реакционные узлы алкилирования бензола в гетерогенных процессах имеют значительные отличия в оформлении и конструкции.

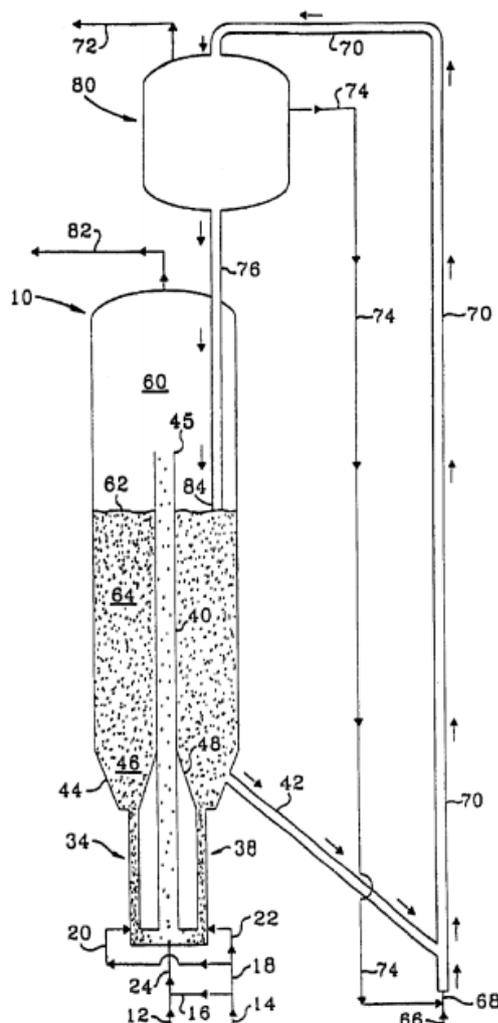
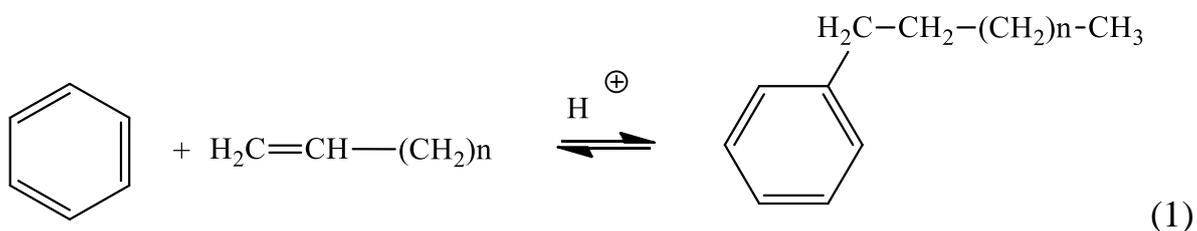


Рисунок 9 – Реактор с движущимся слоем катализатора

В работе [27] предложена конструкция с движущимся слоем катализатора. Выходящий поток из реактора направляют в зону разделения, в которой алкилат отделяется от частиц твердого катализатора. Частицы твердого катализатора рециркулируют из зоны разделения обратно в реактор через два или более рециркуляционных канала.

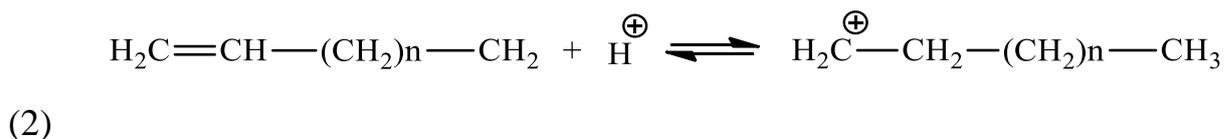
1.4 Химизм процесса алкилирования бензола высшими олефинами

Механизм кислотно-каталитического алкилирования бензола олефинами можно представить следующей схемой [24]:

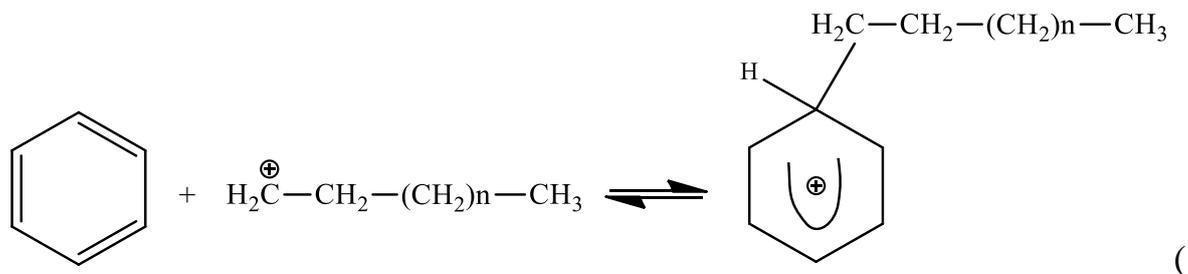


(1)

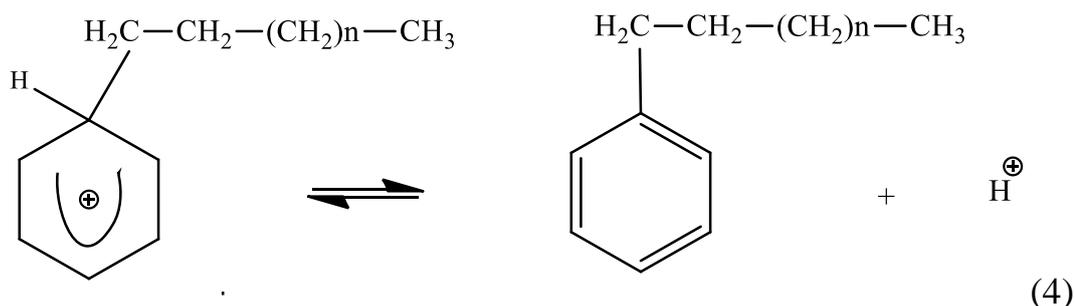
На первой стадии образуется карбокатион.



Далее происходит присоединение карбокатиона, полученного из олефина, к бензольному ядру с образованием сигма-комплекса.



Отщепление протона от комплекса приводит к образованию продуктов реакции.



Помимо основной реакции протекают и побочные. К ним относится образование фенилалканов с разветвленной боковой цепью, дизамещенных алкилбензолов (ТА), образование кислоторастворимых масел (ТАР).

1.5 Обзор рынка линейного алкилбензола

Объем мирового рынка линейного алкилбензола в 2016 году оценивался в 7,75 млрд долларов США. В статье Linear Alkyl Benzene Market журнала Grand view research опубликован прогноз на период 2012–2020 г, где сообщается, что показатель годового темпа роста составит 4,6%. Ожидается, что рост рынка будет стимулировать рост спроса на бытовые и промышленные чистящие средства.

Почти все произведенные ЛАБ сульфуруются для производства ЛАБС или напрямую поставляются в различные отрасли конечного использования.

Крупнейшими производителями являются Petresa, Sasol, Deten Quimica S.A., Huntsman, Isu Chemical Co., Ltd. и PT Unggul Indah Cahaya Tbk. Основными поставщиками керосина и бензола для производства линейного алкилбензола являются такие крупные нефтехимические компании, как ExxonMobil, Shell, Sasol и Chevron.

Спрос на линейный алкилбензол зависит от высокодинамичной отрасли товаров народного потребления. ЛАБ производится с использованием нефтехимических продуктов, следовательно, цена ЛАБ также напрямую связана с ценами на такие продукты, как бензол. [29].

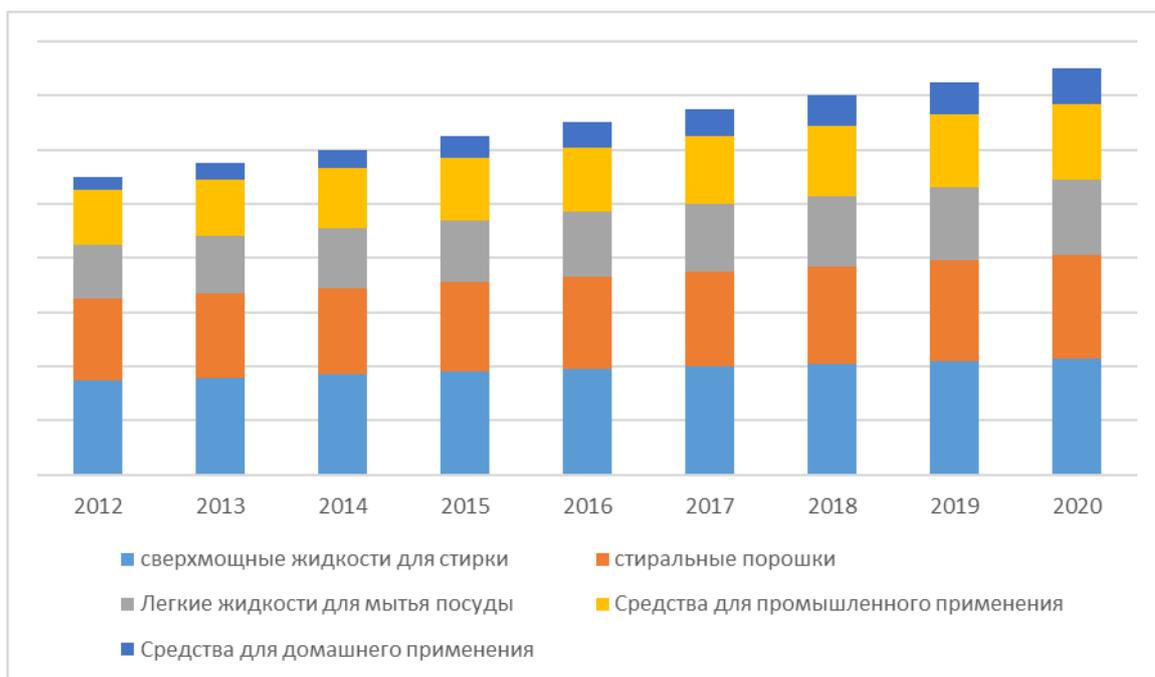


Рисунок 10 – Области применения ЛАБ в Северной Америке 2012–2020 (млн. долл)

По данным российского рынка моющих средств, общая производительность составляет около 1,2 млн. т/год. Для удовлетворения спроса необходимо производить около 100–120 тыс. тонн ЛАБ в год.

Единственным российским производителем ЛАБ является ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез». Производственные мощности данного предприя-

тия составляют не более 60 тыс. тонн в год. Объем производства ЛАБ обеспечивается стадией дегидрирования высших парафинов [30].

Поверхностно–активные вещества, синтезируемые из линейного алкилбензола, занимают лидирующие позиции, не смотря на высокие темпы роста потребления других типов ПАВ, например, катионных и неионогенных.

В связи с этим, очевидна острая необходимость в введении новых мощностей по производству ЛАБ и олефинов линейного строения.

Известно, что в Татарстане на одном из крупнейших нефтеперерабатывающих комплексов в РФ – АО «ТАНЕКО» запланировано строительство установок получения ЛАБ на 80 тыс./год. Ожидается, что таких мощностей хватит не только на экспорт, но и на снабжение сырьем действующих российских производств СМС [31].

2 Объект и методы исследования

2.1 Характеристика производственного объекта

Первое производство линейных алкилбензолов в России было введено в эксплуатацию в 1996 г. на предприятии ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез».

Производство ЛАБ на данном предприятии осуществляется по технологии UOP и включает в себя ряд технологически связанных блоков:

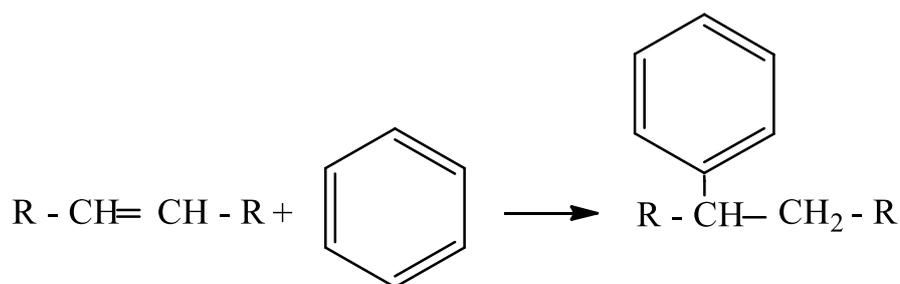
- предварительного фракционирования смеси *n*-парафинов с числом углеродных атомов в ней от 10 до 20. В данном блоке производится целевая фракция нормальных парафинов C₁₀–C₁₃;
- дегидрирования фракции C₁₀–C₁₃ в процессе Пакол и Дефайн, где получают смесь *n*-моноолефинов и *n*-алканов – сырье блока алкилирования;
- фтористоводородного алкилирования бензола моноолефинами с получением ЛАБ;
- сульфирования полученных в процессе алкилирования ЛАБ серным ангидридом с получением алкилбензосульфоновой кислоты и линейных алкилбензосульфонов

2.2 Описание технологической схемы

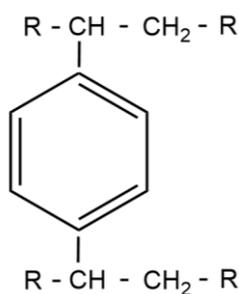
В данной работе было проведено исследование с целью оптимизации блока фторводородного алкилирования. Поэтому его необходимо рассмотреть более подробно.

Блок фтористоводородного алкилирования бензола олефинами предназначен для получения линейного алкилбензола.

Основная реакция, которая проводится при сравнительно невысокой температуре (до 50 °С) в присутствии плавиковый кислоты, идет по следующей схеме:



Одновременно в процессе фторводородного алкилирования бензола олефинами при определенных условиях возможно образование побочного продукта – диалкилбензола:



Возможно также образование в небольших количествах алкилфторидов, которые удаляются из продуктов очистки рециркулята окисью алюминия при нагреве в блоке Пакол–Дефайн.

Принципиальная технологическая схема установки алкилирования бензола высшими олефинами представлена в приложении Б.

Смесь олефинов, *n*-парафинов и остаточного количества диолефинов после гидрирования подается на 16-ю тарелку отпарной колонны для удаления растворенных газов и легких углеводородов. Верхний продукт этой колонны конденсируется и охлаждается в водяном холодильнике и собирается в рефлюксной емкости. Газовая фаза из этой емкости направляется на блок предфракционирования для сжигания, а жидкая часть насосом подается в качестве орошения колонны.

Балансовое количество жидкой фазы откачивается в соответствующие приемные резервуары, а оттуда – на компаундирование в товарно-транспортный цех. Подогрев низа колонны обеспечивается встроенным в колонну теплообменником посредством циркуляции через него горячего масла с блока предфракционирования.

Стабильный нижний продукт колонны К–1 через теплообменник откачивается насосом в блок алкилирования бензола моноолефинами с образованием линейного алкилбензола.

Реакционная смесь с верха реактора Р–1 выводится в отстойник, где производится сепарация HF– кислоты от углеводородов.

После отделения углеводороды направляются в отпарную колонну для удаления остатков кислоты. Кубовый продукт очищается от фторидов оксидом алюминия и направляется на ректификацию для отделения бензола. Далее ректификацией выделяются рециркулируемые на дегидрирование парафины, целевая фракция ЛАБ и тяжелый алкилат.

Кислотная фаза после отстойника направляется на циркуляцию в реактор, а часть ее – в колонну регенерации для удаления тяжелых ароматических продуктов с последующей их нейтрализацией.

Побочный продукт установки алкилирования – тяжелый алкилат, отправляется на склад. Основным продуктом, получаемым на выходе блока, является ЛАБ, который в дальнейшем отправляется в блок сульфирования с целью получения алкилбензосульфонов.

Требования к ЛАБ согласно ТУ 2414–028–05766480–2006 представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Требования к ЛАБ согласно ТУ 2414–028–05766480–2006

| № | Наименование показателя | Норма | |
|---|--|--|-------------|
| | | Марка А | Марка Б |
| 1 | Внешний вид | Прозрачный продукт, не содержащий взвешенных и осевших на дно посторонних примесей | |
| 2 | Плотность, г/см, в пределах: при 15 °С | 0,858–0,862 | – |
| | при 20 °С | – | 0,854–0,859 |
| 3 | Бромный индекс, мг /100 г продукта, не более | 15 | 20 |
| 4 | Массовая доля сульфируемых веществ,%, не менее | 98,0 | 98,0 |
| 5 | Средняя молекулярная масса, кг/кмоль, в пределах | 238–245 | 236–246 |
| 6 | Массовая доля воды, , не более | 300 | 500 |
| 7 | Цвет по шкале Сейболта, ед., не менее | +29 | +29 |
| 8 | Массовая доля линейных изомеров %: фенилы, не более | 1,0 | – |

| № | Наименование показателя | Норма | |
|----|--|-----------|---------|
| | | Марка А | Марка Б |
| | фенилы , не более | 15 | – |
| | сумма фенилов , в пределах | 30,0–55,0 | – |
| | сумма фенилов , не более | 30,0 | – |
| | фенилы , не более | 1,0 | – |
| 9 | Массовая доля 2-фенилалканов,%, не более | 20,0 | – |
| 10 | Массовая доля парафинов,%, не более | 0,3 | – |

Примечание:

1. Показатель 4 таблицы Технических требований гарантируется производством и определяется в партиях продукции периодически 1 раз в 10 дней.

2. Допускается применение методов анализа с метрологическими характеристиками не хуже, чем методы в графе "Методы анализа".

3. По согласованию с потребителем допускается изменение норм показателей качества [31].

2.3 Узел алкилирования

Смесь бензола с парафинами и олефинами охлаждается в холодильнике до 50–60 °С и, непосредственно перед вводом смеси углеводородов в смеситель, к ним подмешивается свежий и регенерированный HF. Количество подаваемого катализатора постоянно регулируется.

Поскольку основные реакции алкилирования происходят уже в смесителе с выделением тепла, на трубопроводе перед вводом в реактор осуществляется замер температуры реакционной смеси, которая не должна превышать 60 °С.

Реактор алкилирования оснащён ситчатыми тарелками, которые обеспечивают хорошее смешение фаз. Смесь в реакторе всегда должна быть под давлением не менее 0,4–0,6 Мпа для поддержания катализатора в жидком состоянии.

Реакционная смесь с верха реактора Р–1 выводится в отстойник, где производится сепарация HF– кислоты от углеводородов.

Принципиальная конструкция данного реактора изображена на рисунке 7[3].

2.4 Узел регенерации HF–катализатора

Часть кислоты из отстойника, следующего за реактором алкилирования, направляется на циркуляцию, а часть на регенерацию. Колонна – реге-

нератор служит для удаления тяжелых ароматических продуктов, накапливающихся в ходе процесса. Фторводородная кислота в колонну поступает двумя потоками: холодным – на верх колонны, и горячим – на 7 тарелку. Схема системы «реактор–регенератор» представлена на рисунке 12.

Тяжелые ароматические соединения накапливаются в нижней части колонны и удаляются по мере достижения определенного уровня, для контроля которого установлены уровнемеры, также в данных точках осуществляется контроль температуры.

При достижении верхнего уровня ТАР, начинается сброс в емкость узла нейтрализации. При достижении нижнего уровня сброс прекращается.

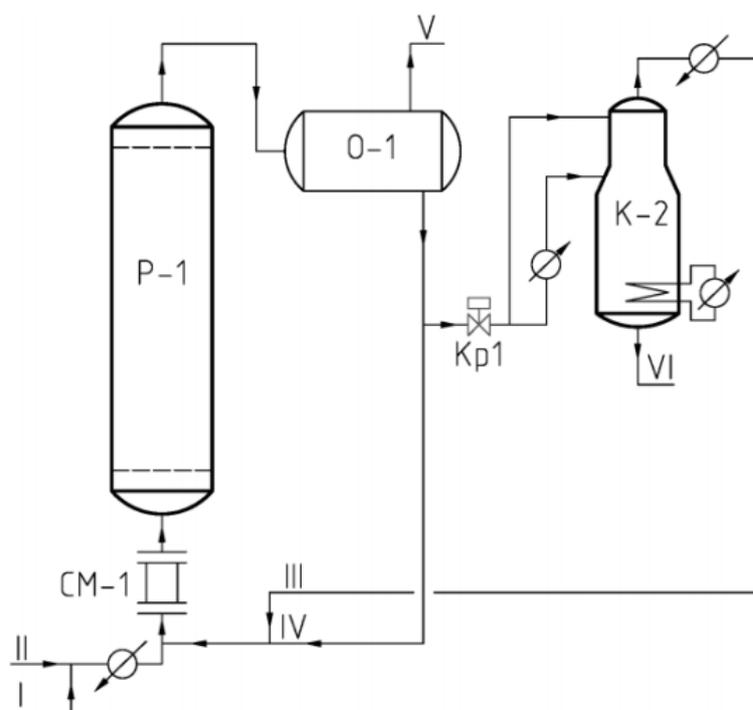


Рисунок 11 – Система «реактор–регенератор»

На рисунке 11: P-1 – реактор алкилирования; K-2 – колонна регенерации фтороводорода; CM-1 – смеситель; O1 – отстойник; Kp1 – регулирующий клапан. I – бензол; II – смесь парафинов, олефинов и диолефинов с установки гидрирования; III – фтороводород с регенерации; IV – рециркулирующий фтороводород; V – углеводороды из отстойника; VI – ТАР на нейтрализацию.

С верха колонны пары фторводородистой кислоты конденсируются в холодильнике и собираются в расходной емкости, откуда несконденсированные газы удаляются в систему кислого факела для нейтрализации. Жидкая часть откачивается насосом в отстойник для разделения на фазы: регенери-

рованная кислота и кислый бензол. Далее кислота смешивается с циркулирующим потоком катализатора и подается на стадию алкилирования.

3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

3.1 Предпроектный анализ

Нефтехимическая промышленность – важнейшая отрасль, формирующая экономику страны. Углеводороды нефти находят широкое применение в виде источника сырья для производства необходимых в хозяйстве веществ. Различными способами из них получают компоненты, необходимые для производства пластмасс, синтетического текстильного волокна, синтетического каучука, спиртов, кислот, синтетических моющих средств (СМС) и т.д.

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

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга) [34].

3.1.1 Потенциальный потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование рис. 30.

На отечественном рынке наиболее доступными пакетами моделирующих программ являются продукты иностранных фирм: Aspen Technologies, Chemstations, Invensys. В списке наиболее популярных программ числятся: CHEMCAD, Aspen Plus, Pro II и Hysys. Все они ориентированы на моделирование процессов не только промысловой подготовки нефти и газа, но и на процессы химической переработки. Данные пакеты предназначены в основном для проектирования новых промышленных объектов, а не для прогнозирования и оптимизации действующих. Также имеется возможность выполнять расчеты основных конструктивных характеристик, оценку стоимости оборудования, разрабатывать и отлаживать схемы регулирования процессов и т.д.

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

Рисунок 12 – Карта сегментирования рынка услуг

Aspen Tech.
 Chemstations
 Invensys

Тренажерная система, разработанная в программе для анализа отклонений в работе процесса получения линейного алкилбензола, и тестовые задания позволят расширить целевой рынок за счёт образовательных учреждений и НПЗ, которые уже имеют или только планируют построить установки алкилирования в будущем.

3.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов [34].

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

Был проведен сравнительный анализ различных программных обеспечений, позволяющих смоделировать процесс нефтепереработки.

Лидирующие позиции в настоящее время занимают продукты компаний – Aspen Technologies, Chemstations, Invensys. Программные продукты перечисленных компаний дают возможность выпол-

нять расчеты основных конструктивных характеристик, оценку стоимости оборудования, разрабатывать и отлаживать схемы регулирования процессов и т.д. Программы DESIGN II (WinSim), КОМФОРТ (ChemFort), GIBBS (ТопЭнеробизнес) предоставляют значительно меньше возможностей и позволяют рассчитывать лишь ограниченный круг задач инженера – технолога. Главным недостатком таких систем является то, что они лишены прогнозирующей способности, и не являются чувствительными к составу перерабатываемого сырья. А для моделирования процессов с участием химических превращений необходим набор кинетических параметров, которые определяются с использованием разрабатываемой системы. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений представлена в таблице 8.

Таблица 5 – 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. Выход продукта | 0,25 | 5 | 5 | 4 | 1,25 | 1,25 | 1,0 |
| 2. Энергоемкость процессов | 0,05 | 5 | 4 | 4 | 0,25 | 0,2 | 0,2 |
| 3. Качество продукта | 0,3 | 4 | 5 | 3 | 1,2 | 1,5 | 0,9 |
| Экономические критерии оценки эффективности | | | | | | | |
| 1. Цена | 0,2 | 5 | 3 | 4 | 1,0 | 0,6 | 0,8 |
| 2. Конкурентоспособность продукта | 0,1 | 4 | 4 | 3 | 0,4 | 0,4 | 0,3 |
| 3. Финансирование научной разработки | 0,1 | 2 | 5 | 4 | 0,2 | 0,5 | 0,4 |
| Итого | 1 | | | | 4,3 | 4,45 | 3,6 |

Б_ф – продукт проведенной исследовательской работы;
 Б_{к1} – DESIGN II;
 Б_{к2} – КОМФОРТ;

Оценочная карта позволяет сделать вывод, что продукт исследовательской работы относительно конкурентоспособен на российском рынке. Модель является чувствительной к составу сырья, адаптируется под изменение условий процесса. Цена на данный продукт значительно ниже цены, конкурентов. Однако, ее функциональность значительно ограничена, в то время как другие программные пакеты позволяют рассчитывать гораздо большее число процессов. Также не стоит забывать о высоком авторитете рассматриваемых компаний, который присутствуют на рынке не один год.

3.1.3 Диаграмма Исикавы

Диаграмма причины–следствия Исикавы (Cause–and–Effect–Diagram) – это графический метод анализа и формирования причинно–следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления.

Область применения диаграммы:

Выявление причин возникновения проблемы;

Анализ и структурирование процессов на предприятии;

Оценка причинно–следственных связей.

Диаграмма Исикавы представлен в приложении В.

3.1.4 SWOT–анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно – исследовательского проекта. SWOT– анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде [34].

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно–исследовательского проекта внешним условиям окружающей

среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

В рамках **третьего этапа** должна быть составлена итоговая матрица SWOT–анализа.

Таблица 6 – Матрица SWOT

| | Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Высокая точность математической модели С2. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими С3. Наличие бюджетного финансирования С4. Компьютерная реализация модели С5. Близость разработки к завершённости | Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с научной разработкой Сл2. Необходимость больших компьютерных ресурсов и времени для разработки модели |
|---|---|---|
| Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Возможность модернизации модели для перехода на новые технологии В3. Рост заинтересованности производителей в научно-технических разработках моделей различных процессов В4. Долгосрочная стратегия развития отрасли на государственном уровне | 1. Разработка математической модели процесса алкилирования бензола высшими олефинами с целью перехода к более совершенным технологиям, конструкция оборудования 2. Проведение экспериментов в лабораториях ТПУ для проверки модели на адекватность 3. Создание удобного интерфейса программы на основе модели | 1. Постепенный переход к новым технологиям 2. Повышение квалификации кадров у потребителя 3. Использование кластера кибер – центра ТПУ для снижения временных затрат на создание модели 4. Приобретение необходимого оборудования опытного образца |
| Угрозы: У1. Введения дополнительных государственных требований к сертификации продукции У2. Ограниченный рынок основного сырья (бензол) У4. Угроза снижения спроса на ЛАБ | 1. Продвижение новой технологии с целью появления спроса на усовершенствованную модель 2. Сокращение временных затрат на создание модели | 1. Разработка научного исследования 2. Повышение квалификации кадров у потребителя 3. Приобретение необходимого оборудования опытного образца 4. Продвижение новой технологии с целью появления спроса |

3.1.5 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации. Для этого необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта.

Таблица 7 – Оценка степени готовности научного проекта к коммерциализации

| № п/п | Наименование | Степень проработанности научного проекта | Уровень имеющихся знаний у разработчика |
|-------|---|--|---|
| 1. | Определен имеющийся научно–технический задел | 4 | 4 |
| 2. | Определены перспективные направления коммерциализации научно–технического задела | 4 | 4 |
| 3. | Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке | 5 | 5 |
| 4. | Определена товарная форма научно–технического задела для представления на рынок | 5 | 4 |
| 5. | Определены авторы и осуществлена охрана их прав | 3 | 3 |
| 6. | Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности | 3 | 3 |
| 7. | Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта | 4 | 4 |
| 8. | Разработан бизнес–план коммерциализации научной разработки | 3 | 3 |
| 9. | Определены пути продвижения научной разработки на рынок | 3 | 3 |
| 10. | Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки | 4 | 4 |
| 11. | Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок | 4 | 3 |
| 12. | Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот | 4 | 4 |
| 13. | Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки | 4 | 4 |
| 14. | Имеется команда для коммерциализации научной разработки | 4 | 4 |
| 15. | Проработан механизм реализации научного проекта | 5 | 4 |
| | ИТОГО БАЛЛОВ | 59 | 56 |

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (2)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ по обоим направлениям попало в интервал от 59 до 45, следовательно, данная разработка считается перспективной.

Успешное развитие производства линейного алкилбензола (ЛАБ) составит хорошую конкуренцию зарубежным разработкам. Для этого необходимо вкладывать большие ресурсы в проект.

3.1.6 Методы коммерциализации результатов научно–технического исследования

Рассмотрев все предложенные методы коммерциализации, наиболее эффективным для данной разработки является инжиниринг. Имеется предприятие по производству ЛАБ ООО «Киришинефтеоргсинтез» (КИНЕФ), заинтересованные в разработке новых технологий, а также усовершенствование технологического процесса.

Такой выбор связан с тем, что исследования проводятся на основе экспериментальных данных, взятых непосредственно с цеха предприятия. Поэтому разработка является актуальной лишь для одного определенного предприятия, что связано с различными условиями проведения процесса. Владелец предприятия и работники, выполняющие исследования, заранее договариваются о предоставлении последними услуг по повышению эффективности процесса, а производитель в свою очередь предоставляет данные для НТИ. Такой метод коммерциализации является единственным подходящим в данном случае.

3.2 Инициация проекта

Устав проекта документирует бизнес–потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать.

3.2.1 Цели и результат проекта

Целью данного проекта является установление влияния свойств сырья и технологических параметров процесса на выход и качество линейного алкилбензола. Информация по заинтересованным сторонам проекта представлена в таблице 11.

Таблица 8 – Заинтересованные стороны проекта

| Заинтересованные стороны проекта | Ожидания заинтересованных сторон |
|--|---|
| ООО «Киришинефтеоргсинтез» | Разработка рекомендаций по оптимизации блока алкилирования бензола высшими олефинами. |
| Национальный исследовательский Томский политехнический университет | Сотрудничество, развитие партнёрских отношений для достижения общих экономических и стратегических целей. |

Таблица 9 – Цели и результаты проекта

| | |
|--------------------------------------|---|
| Цели проекта: | Установление оптимальных параметров проведения процесса алкилирования бензола высшими олефинами. |
| Ожидаемые результаты проекта: | Повышение эффективности процесса на стадии алкилирования бензола, путем разработки рекомендаций по подаче сырья и катализатора. |
| Критерии приемки результата проекта: | Адекватность полученной математической модели (минимальное расхождение между расчетными и экспериментальными значениями) должна составлять не менее 90% |
| Требования к результату проекта: | Возможность внедрения модели на производство в виде технологической моделирующей системы. |

3.2.2 Организационная структура проекта

На данном этапе работы необходимо решить, кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также прописать функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте.

Таблица 10 – Рабочая группа проекта

| № п/п | ФИО, основное место работы, должность | Роль в проекте | Функции | Трудо-затраты, час. |
|--------|---|----------------------|--|---------------------|
| 1 | Долганов Игорь Михайлович, к.т.н., доцент | Руководитель проекта | Отвечает за реализацию проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координирует деятельность участников проекта. | 98 |
| 2 | Креницына Зоя Васильевна, к.т.н., доцент | Эксперт проекта | Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» | 2 |
| 3 | Атепаева Наталья Александровна, старший преподаватель ООД | Эксперт проекта | Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела «Социальная ответственность» | 2 |
| | Ямщикова Екатерина Андреевна, магистрант | Исполнитель проекта | Выполнение работ по проекту | 1386 |
| ИТОГО: | | | | 1488 |

3.2.3 Ограничения и допущения проекта

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а также «границы проекта» – параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта.

Таблица 11 – Ограничения проекта

| Фактор | Ограничения/ допущения |
|---|------------------------|
| 3.1. Бюджет проекта | 250000 руб. |
| 3.1.1. Источник финансирования | НИ ТПУ |
| 3.2. Сроки проекта: | март 2019 – май 2019 |
| 3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом | 28.03.2019 |
| 3.2.2. Дата завершения проекта | Май 2019 |

3.3 Планирование управления научно–техническим проектом

3.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта.

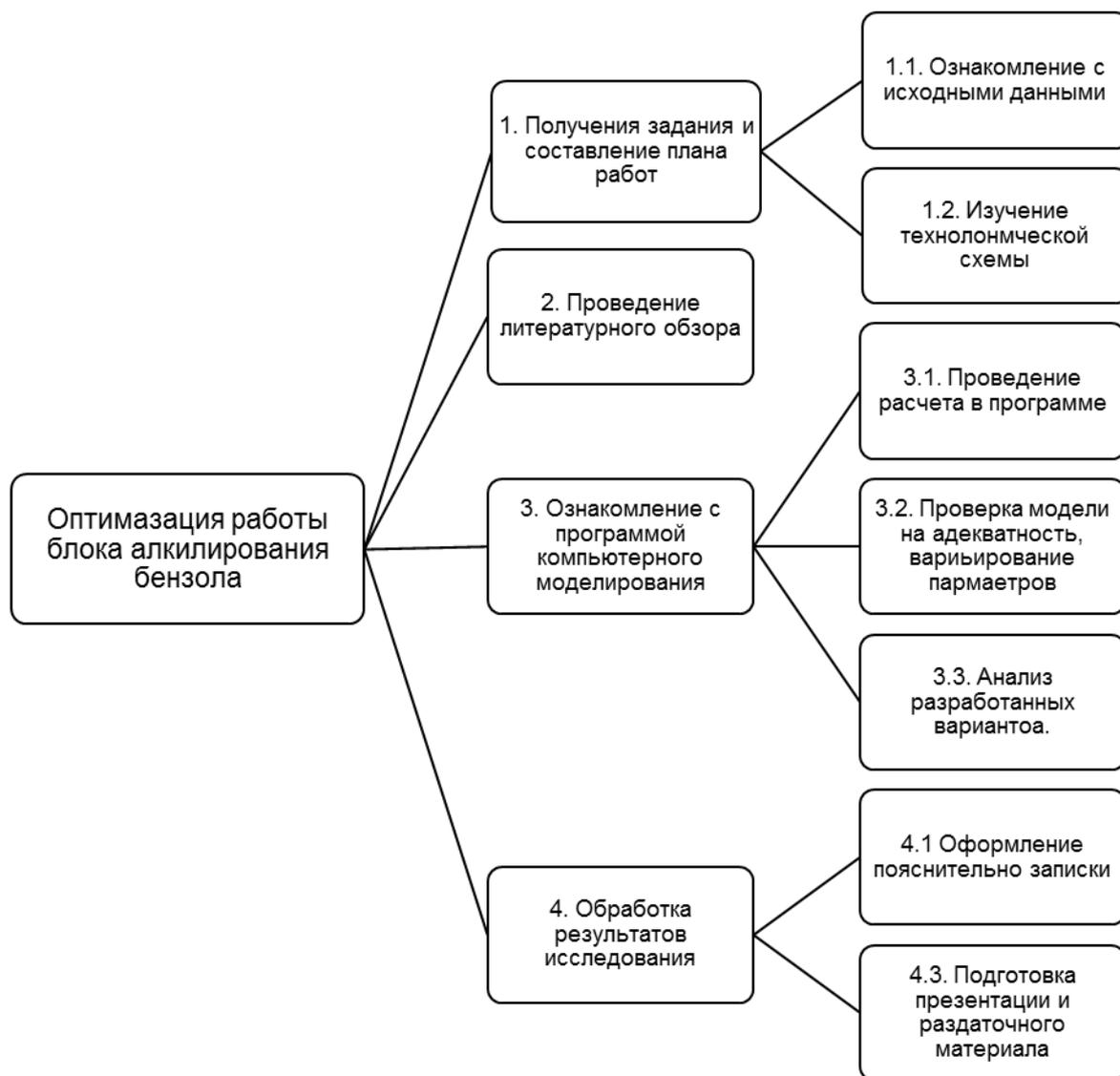


Рисунок 13 – Иерархическая структура работ по проекту

3.3.2 Контрольные события проекта

Список контрольных событий – список важных моментов или событий проекта.

Список контрольных событий проекта по датам представлен в таблице 15.

Таблица 12 – Контрольные события проекта

| № п/п | Контрольное событие | Дата | Результат (подтверждающий документ) |
|-------|---|------------------------|-------------------------------------|
| 1 | Получение задания и составление плана работ | 08.09.2019–08.09. 2019 | Отчет о плане работ |
| 2 | Ознакомление с экспериментальными данными | 9.09. 2019–18.09. 2019 | Отчет |
| 3 | Изучение теоретических материалов | 19.09.2019–27.10.2019 | Отчет |
| 4 | Работа с литературой | 28.10.2019–10.12.2019 | Литературный обзор |
| 5 | Расчёт параметров на моделирующей программе | 11.12.2019–1.02.2019 | Отчет |
| 6 | Обработка результатов | 2.02.2019–15.03.2019 | Отчет |
| 7 | Оформление таблиц данных, графиков | 16.03.2019–30.03–2019 | Отчет |
| 8 | Обсуждение результатов | 1.04.2019–6.04.2019 | Отчет о результатах НТИ |
| 9 | Оформление пояснительной записки | 6.04.2019–21.04.2019 | Пояснительная записка |
| 10 | Разработка презентации и раздаточного материала | 21.04.2019–20.05.2019 | Презентация, раздаточный материал |

3.3.3 План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта.

Таблица 13 – Календарный план проекта

| Код работы (из ИСР) | Название | Длительность, дни | Дата начала работ | Дата окончания работ | Состав участников (ФИО ответственных исполнителей) |
|---------------------|---|-------------------|-------------------|----------------------|--|
| 1 | Получение задания и составление плана работ | 1 | 08.09.2019 | 08.09. 2019 | Долганов И.М., Ямщикова Е.А. |
| 2 | Ознакомление с экспериментальными данными | 9 | 9.09. 2019 | 18.09. 2019 | Ямщикова Е.А. |
| 3 | Изучение теоретических материалов | 38 | 19.09.2019 | 27.10.2019 | Ямщикова Е.А. |
| 4 | Работа с литературой | 43 | 28.10.2019 | 10.12.2019 | Ямщикова Е.А. |
| 5 | Расчёт параметров на моделирующей программе | 50 | 11.12.2019 | 1.02.2019 | Ямщикова Е.А. |

| Код работы (из ИСР) | Название | Длительность, дни | Дата начала работ | Дата окончания работ | Состав участников (ФИО ответственных исполнителей) |
|---------------------|---|-------------------|-------------------|----------------------|--|
| 6 | Обработка результатов | 41 | 2.02.2019 | 15.03.2019 | Ямщикова Е.А. |
| 7 | Оформление таблиц данных, графиков | 14 | 16.03.2019 | 30.03.2019 | Ямщикова Е.А. |
| 8 | Обсуждение результатов | 5 | 1.04.2019 | 6.04.2019 | Долганов И.М., Ямщикова Е.А. |
| 9 | Оформление пояснительной записки | 15 | 6.04.2019 | 21.04.2019 | Ямщикова Е.А. |
| 10 | Разработка презентации и раздаточного материала | 29 | 21.04.2019 | 20.05.2019 | Ямщикова Е.А. |
| Итого | | 245 | | | |

3.3.4 Бюджет научного исследования

Расчёт стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно–заготовительные расходы (3–5% от цены). Результаты по данной статье занесём в таблицу 18

Таблица 15 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

| Наименование | Ед. Измерения | Кол–во | Цена за единицу, руб. | Сумма, руб. |
|--|---------------|--------|-----------------------|-------------|
| Бумага | пачка | 2 | 300 | 600 |
| Ручка | шт | 4 | 60 | 240 |
| Картридж для принтера | шт | 1 | 600 | 600 |
| Тетрадь для записей | шт | 2 | 50 | 100 |
| Транспортно–заготовительные расходы (3–5%) | | | | 77 |
| Итого: | | | | 1617 |

Для выполнения данного проекта необходимо приобретение персонального компьютера для двух участников проекта, ПО MicrosoftOffice 365 для создания документов, лицензионного программного пакета Delphi 7 для компьютерной реализации модели. Также необходимо иметь экспериментальные данные с завода, которые могут быть получены двумя способами: 1) запросить данные с лаборатории завода; 2) провести необходимые исследования в лаборатории кафедры.

Стоимость оборудования, используемого при выполнении конкретного научного проекта и имеющегося в данной научно–технической организации, учитывается в виде амортизационных отчислений. Так, стоимость персонального компьютера при сроке амортизации 25 месяцев и его использовании в течение 9 месяцев составит 18 тысяч рублей.

Таблица 16 – Затраты на оборудование

| № | Наименование оборудования | Кол-во ед. оборудования | Цена ед. оборудования, тыс. руб. | Общая стоимость оборудования |
|--------|--|-------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| 1 | Персональный компьютер | 2 | 18 | 36 |
| 2 | Принтер | 1 | 3 | 3 |
| 3 | Microsoft Office 2016 Home and Business RU x32/x64 | 2 | 10 | 20 |
| 4 | Лицензия на программный пакет Delphi 7 | 1 | 100 | 100 |
| Итого: | | | | 159 |

Основная заработная плата

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

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}$$

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

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) от **предприятия** (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (14)$$

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

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно–техническим работником, раб. дн. (табл. 19);

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (15)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5–дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6–дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно–технического персонала, раб. дн.

Таблица 17 – Баланс рабочего времени

| Показатели рабочего времени | Руководитель | Инженер |
|--|--------------|---------|
| Календарное число дней | 365 | 365 |
| Количество нерабочих дней | | |
| – выходные дни | 44 | 48 |
| – праздничные дни | 14 | 14 |
| Потери рабочего времени | | |
| – отпуск | 56 | 28 |
| – невыходы по болезни | 0 | 0 |
| Действительный годовой фонд рабочего времени | 251 | 275 |

$$Z_{\text{дн(рук.)}} = \frac{33664 \cdot 10,4}{251} = 1395 \text{ руб}$$

$$Z_{\text{дн(инж.)}} = \frac{26300 \cdot 10,4}{275} = 995 \text{ руб}$$

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b \cdot (k_{\text{пр}} + k_d) \cdot k_p$$

где Z_b – базовый оклад, руб.;

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

k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Таблица 18 – Расчет основной заработной платы

| Исполнители | Z_b , руб. | $k_{\text{пр}}$ | k_d | k_p | Z_m , руб. | $Z_{\text{дн}}$, руб. | T_r , раб. дн. | $Z_{\text{осн}}$, руб. |
|--------------|--------------|-----------------|-------|-------|--------------|------------------------|------------------|-------------------------|
| Руководитель | 33664 | 1,1 | – | 1,3 | 48139,5 | 1395 | 40 | 55800 |
| Инженер | 26300 | – | – | 1,3 | 34190 | 995 | 90 | 89550 |
| Итого: | | | | | | | | 145350 |

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10 – 15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} \quad (17)$$

где $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

В табл. 22 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 19 – Заработная плата исполнителей НТИ

| Заработная плата | Руководитель | Инженер |
|---------------------------------|---------------------|----------------|
| Основная зарплата | 55800 | 89550 |
| Дополнительная зарплата | 8328 | 13433 |
| Итого по статье $C_{\text{зп}}$ | 64128 | 102983 |

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (18)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Таблица 20 – Отчисления во внебюджетные фонды

| Исполнитель | Основная заработная плата, руб. | Дополнительная заработная плата, руб. |
|--|--|--|
| Руководитель проекта | 55800 | 8328 |
| Инженер | 89550 | 13433 |
| Коэффициент отчисления во внебюджетные фонды | 27,1% | |
| Отчисления, руб. | 17379 | 27908 |
| Итого | 45287,4 | |

Накладные расходы составляют 80–100% от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (19)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 0,8 \cdot 167111 = 133688,8 \text{ руб.}$$

Таблица 21 – Группировка по статьям

| | |
|---|----------|
| Вид работ | 1. |
| Сырье, материалы(за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты, руб. | 1617 |
| Специальное оборудование для научных работ, руб. | 159000 |
| Основная заработная плата, руб. | 145350 |
| Дополнительная заработная плата, руб. | 21760 |
| Отчисления на социальные нужды, руб. | 45287,4 |
| Накладные расходы, руб. | 133688,8 |
| Итоговая себестоимость, руб. | 506703,2 |

3.3.5 Организационная структура проекта

Наиболее подходящая организационная структура проекта имеет вид:

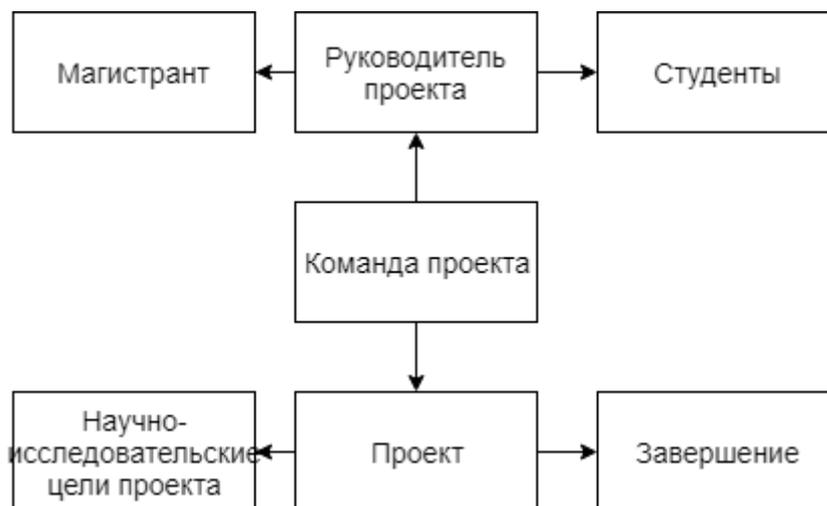


Рисунок 14 – Организационная структура проекта

3.3.6 . Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты.

Уровень риска может быть: высокий, средний или низкий в зависимости от вероятности наступления и степени влияния риска. Риски с наибольшей вероятностью наступления и высокой степенью влияния будут иметь

высокий уровень, риски же с наименьшей вероятностью наступления и низкой степенью влияния соответственно низкий уровень.

Таблица 22 – Реестр рисков

| № | Риск | Вероятность наступления (1–5) | Влияние риска (1–5) | Уровень риска* | Способы смягчения риска | Условия наступления |
|---|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------|----------------|-------------------------|--|
| 1 | Прекращение финансирования | 4 | 4 | Средний | Привлечение инвестиций | Отсутствие интереса со стороны потенциальных потребителей |
| 2 | Трудности внедрения продукта на рынок | 5 | 4 | Высокий | Провести анализ рынка | Отсутствие рекламы, высокая конкуренция в области моделирующих программ. |

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

Эффективность научного ресурсосберегающего проекта включает в себя социальную эффективность, экономическую и бюджетную эффективность. Показатели общественной эффективности учитывают социально-экономические последствия осуществления инвестиционного проекта как для общества в целом, в том числе непосредственные результаты и затраты проекта, так и затраты, и результаты в смежных секторах экономики, экологические, социальные и иные внеэкономические эффекты.

3.4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

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

Таблица 23 – Группировка затрат по статьям аналогов разработки

| Вид работ | Стоимость разработки | Аналог 1 | Аналог 2 |
|---|----------------------|----------|----------|
| Сырье, материалы(за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты, руб. | 1617 | 1817 | 2217 |
| Специальное оборудование для научных работ, руб. | 159000 | 159000 | 159000 |
| Основная заработная плата, руб. | 145350 | 145350 | 145350 |
| Дополнительная заработная плата, руб. | 21760 | 21760 | 21760 |
| Отчисления на социальные нужды, руб. | 45287,4 | 45287,4 | 45287,4 |
| Накладные расходы, руб. | 133688,8 | 133688,8 | 133688,8 |
| Итоговая себестоимость, руб. | 312013,5 | 312213,5 | 312613,5 |

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}} = \frac{312013,5}{312613,5} = 99,8$$

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}} = \frac{312213,5}{312613,5} = 99,9$$

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}} = \frac{312613,5}{312613,5} = 1$$

где I_{ϕ}^p – интегральный финансовый показатель разработки;

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

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

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

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (24)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Таблица 24 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

| Критерии | Весовой коэффициент параметра | Текущий проект | I_m^p | Аналог 1 | I_m^{a1} | Аналог 2 | I_m^{a2} |
|----------------------------|-------------------------------|----------------|---------|----------|------------|----------|------------|
| 1. Адекватность разработки | 0,4 | 5 | 2 | 4 | 1,6 | 4 | 1,6 |
| 2. Простота применения | 0,3 | 4 | 1,2 | 4 | 1,2 | 3 | 0,9 |
| 3. Универсальность | 0,3 | 3 | 0,9 | 4 | 1,2 | 4 | 1,2 |
| ИТОГО | 1 | 12 | 4,1 | 11 | 4,0 | 10 | 3,7 |

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^p$) и аналога ($I_{финр}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p} = \frac{4,1}{0,998} = 4,14$$

$$I_{финр}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_\phi^{a2}} = \frac{4,0}{0,999} = 4,01$$

$$I_{финр}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_\phi^{a2}} = \frac{3,7}{1} = 3,7$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a1}} = \frac{4,14}{4,01} = 1,03$$

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a2}} = \frac{4,14}{3,7} = 1,12$$

где \mathcal{E}_{cp} – сравнительная эффективность проекта; $I_{mэ}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{mэ}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 25 – Сравнительная эффективность разработки

| № п/п | Показатели | Разработка | Аналог 1 | Аналог 2 |
|-------|--|------------|----------|----------|
| 1 | Интегральный финансовый показатель разработки | 0,998 | 0,999 | 1 |
| 2 | Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки | 4,1 | 4,0 | 3,7 |
| 3 | Интегральный показатель эффективности | 4,14 | 4,01 | 3,7 |
| 4 | Сравнительная эффективность вариантов исполнения (разработка относительно аналога) | 1 | 1,03 | 1,12 |

Вывод: Сравнение значений интегральных показателей эффективности вариантов исполнения разработки показало, что наиболее эффективным вариантом решения технической задачи, поставленной в магистерской работе с позиции финансовой и ресурсной эффективности, является данная разработка.

4 Социальная ответственность

Введение

Объектом исследования данной выпускной квалификационной работы является установка алкилирования бензола высшими олефинами. Установка предназначена для получения линейного алкилбензола – одного из основных составляющих синтетических моющих средств.

Выполнение выпускной квалификационной работы осуществлялось в моделирующей данный процесс программе. Был проведен анализ влияния основных параметров на качество продукции. Выданы рекомендации по оптимизации процесса. Работа выполнялась в компьютерном классе отделения химической инженерии НИ ТПУ

Потенциальным пользователем данной разработки является нефтеперерабатывающий завод «Кинеша» в Киришах.

4.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

При выполнении научно–исследовательской работы необходимо следовать требованиям Трудового кодекса РФ. Согласно [35], необходимо проводить обязательные предварительные (при поступлении на работу) и периодические медицинские осмотры(обследования) работников, занятых на тяжелых работах и на работах с вредными и (или) опасными условиями труда.

В целях сохранения и повышения работоспособности, ускорения адаптации к действию неблагоприятных условий труда, профилактики заболеваний работающим в контакте с химическими веществами, следует 2 раза в год проводить витаминизацию.

Каждый работник операторной на предприятии должен быть обеспечен средствами индивидуальной защиты и смывающими веществами (в соответствии с нормами выдачи на 1 работника в месяц).

Согласно отраслевым нормам [36], обслуживающему персоналу должны быть предоставлены средства индивидуальной и групповой защиты.

– Костюм хлопчатобумажный

- Костюм из полимерных материалов
- Белье нательное
- Ботинки кожаные
- Сапоги резиновые
- Портянки х/б
- Перчатки из полимерных материалов
- Перчатки комбинированные
- Каска защитная
- Подшлемник под каску
- Противогаз
- Очки защитные
- спец. питание(молоком)
- моющие средства

Для исключения возможности несчастных случаев проводится обучение и проверка знаний работников о требованиях безопасности труда в соответствии с [37].

При работе оператор находится в кабинете, представляющем собой прямоугольное помещение со следующими размерами: длина помещения – 4,9 м, ширина – 3,7 м, высота – 2,7 м. В помещении размещены системы управления, персональный компьютер и принтер.

Рабочее оборудование питается от трехфазной сети с заземленной нейтралью. Напряжение питающей цепи при частоте 50Гц 220В.

4.2 Производственная безопасность.

В данном пункте анализируются вредные и опасные факторы, которые могут возникать при проведении исследований в лаборатории, при разработке или эксплуатации проектируемого решения.

Для идентификации потенциальных факторов был использован ГОСТ 12.0.003–2015 «Опасные и вредные производственные факторы».

Промышленное производство линейного алкилбензола на нефтеперерабатывающем предприятии включает стадии предварительного фракционирования смеси *n*-парафинов, дегидрирования фракции С10–С13 и фторводородного алкилирования. Данный блок является взрывопожароопасной установкой, вследствие работы с легковоспламеняющимися жидкостями под высоким давлением.

Основные факторы, характеризующими производство с точки зрения опасности при работе описаны в таблице 29.

Таблица 26 – Возможные опасные и вредные факторы

| Факторы (ГОСТ 12.0.003–2015) | Этапы работ | | | Нормативные документы |
|---|-------------|--------------|--------------|---|
| | Разработка | Изготовление | Эксплуатация | |
| 1. Вещества, обладающие острой токсичностью по воздействию на организм (ядовитые вещества / химикаты / химическая продукция); | – | + | + | 1. СанПиН 2.2.2.548–96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. 2. ГОСТ 12.1.003–2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности. 3. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий. 4. СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23–05–95* 5. ГОСТ 12.1.019–2017 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. |
| 1. Отклонение показателей микроклимата | – | – | + | |
| 2. Превышение уровня шума | | + | + | |
| 4. Недостаточная освещённость рабочей зоны | + | + | + | |
| 5. Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека | | + | + | |

4.3 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования

4.3.1 Вещества, обладающие острой токсичностью по воздействию на организм (ядовитые вещества/химикаты/химическая продукция)

Специфика производства предполагает работу с вредными для здоровья персонала веществами. В таблице 30 представлена информация об их химических свойствах и особенностях контакта с организмом человека. Наиболее токсичны при этом такие компоненты, как бензол, плавиковая кислота, алкилбензол.

Для уменьшения влияния на данного фактора организм человека предусмотрены такие средства и мероприятия коллективной защиты, как вытяжные шкафы, и регулярное проветривание помещений. К индивидуальным защитным средствам относятся: специальная одежда, обувь, средства индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), использование которых предотвращает вероятность вредного воздействия химических соединений на организм человека. Соблюдение предписанных требований безопасности и употребление спецодежды значительно снижает риск проявления токсичности данных веществ [38].

Таблица 27 – Характеристика токсичных свойств сырья, полупродуктов и готовой продукции производства [38]

| Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции | Класс опасности | Агрегатное состояние при нормальных условиях | ПДК в воздухе рабочей зоны производственных помещений средняя суточная мг/м ³ | Характеристика токсичности |
|--|-----------------|--|--|--|
| Бензол | 2 | жидкость | 0,1 | Оказывает наркотическое, судорожное действие, сильно раздражает кожу |
| Плавиковая кислота | 1 | жидкость | 0,1 | Обладает выраженным эффектом при вдыхании, раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки глаз (вызывает болезненные ожоги и изъязвления); кожно-резорбтивным, эмбриотропным, |

| | | | | |
|----------------------|---|----------|-----|--------------------------------------|
| | | | | мутагенным и кумулятивным действием. |
| Линейный алкилбензол | 4 | жидкость | 0,3 | Отравление |

4.3.2 Отклонение показателей микроклимата

Нормы производственного микроклимата установлены в [39]. Они едины для всех производств и всех климатических зон с некоторыми незначительными отступлениями.

В этих нормах отдельно нормируется каждый компонент микроклимата в рабочей зоне производственного помещения: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха в зависимости от способности организма человека к акклиматизации в разное время года, характера одежды, интенсивности производимой работы и характера тепловыделений в рабочем помещении.

Нормирование параметров микроклимата осуществляется для оптимальных и допустимых метеорологических условий.

Оптимальные микроклиматические условия определяются сочетанием параметров микроклимата, которые при длительном и систематическом воздействии на человека обеспечивают сохранение нормального функционального и теплового состояния организма без напряжения терморегуляции. Они создают ощущение теплового комфорта.

Допустимые микроклиматические условия определяются сочетанием параметров микроклимата, которые при длительном и систематическом воздействии на человека могут вызвать переходящие и быстро нормализующиеся изменения функционального и теплового состояния организма и напряжение реакций терморегуляции, не выходящие за пределы физиологических приспособительных возможностей. При этом не возникает повреждений или нарушений состояния здоровья, но могут наблюдаться дискомфортные теплоощущения, ухудшение здоровья, понижение работоспособности.

Измерение температуры воздуха производится ртутным или спиртовым термометром. Для текущей записи температуры воздуха используется термограф.

Определение влажности воздуха производится по показаниям стационарного или аспирационного психрометра.

Скорость движения воздуха измеряется механическими анемометрами (крыльчатými и чашечными) и термоанемометрами. В настоящее время стали применяться цифровые анемометры с диапазоном измерения скорости воздушного потока $0,3 \div 5,0$ м/с или $1,0 \div 20,0$ м/с.

Интенсивность теплового излучения измеряется актинометрами.

Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений для работ категории Па (175–232 Вт) по СанПиН 2.2.4.548–96 представлены в таблице 31.

Таблица 28 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений для работ категории Па

| Период года | Температура воздуха, °С | Температура поверхностей, °С | Относительная влажность воздуха, % | Скорость движения воздуха, м/с |
|-------------|-------------------------|------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Холодный | 19–21 | 18–22 | 60–40 | 0,2 |
| Теплый | 20–22 | 19–23 | 60–40 | 0,2 |

Контроль состояния воздушной среды. Для оценки состояния воздушной среды производственных помещений производится количественный анализ каждого из ее параметров и сравнивается с нормируемыми значениями.

4.3.3 Превышение уровня шума

Следующим важным вредным фактором, имеющим место на установке ЛАБ, является высокий уровень шумового загрязнения и вибрационного воздействия, являющийся следствием работы высокопроизводительного насосного оборудования.

Требования по допустимому уровню звукового давления, звука и эквивалентных уровней звука выполняются в соответствии с [40], согласно которому уровень звука на производстве не превышает 80 децибел. Вредное воздействие

шума проявляется в прогрессирующем понижении слуха, что приводит к профессиональной глухоте; появляются головные боли, повышенная утомляемость; также может понижаться иммунитет человека. В случае повышенного шумового фона (более 80 децибел) на установке алкилирования, где основным источником шума является насосное оборудование и узел смешения реагентов, рабочие, осуществляющие ремонт и обслуживание оборудования, должны работать в антифонах.

4.3.4 Недостаточная освещенность рабочей зоны

Еще одним вредным фактором является недостаточная освещенность рабочих мест. Специфика обеспечения надлежащей освещенности в помещениях заключается в том, что работы на станции смешения осуществляются круглосуточно, а значит, необходимо поддерживать баланс между естественным и искусственным освещением.

Требования к освещению рабочих мест зафиксированы в [41]. Естественная освещенность в дневное время суток в операторной составляет 1,5%, в насосной – 0,2%, поэтому установлены окна, которые обеспечивают необходимое освещение, и при этом устойчивые к вибрационному воздействию. Нормы искусственной освещенности в помещениях представлены в таблице 32.

Таблица 29 – Нормы искусственной освещенности в помещениях

| Источник света | Мощность источника света в помещении, лк | |
|----------------------|--|----------|
| | Операторная | Насосная |
| Лампы дневного света | 200 | 50 |
| Лампы накаливания | 150 | 20 |

Для осветительных установок общего освещения коэффициент запаса составляет 1,8 – 2,0. Коэффициент пульсации не превышает 5%.

Плохое и неравномерное освещение приводит к снижению зрительных функций, повышается уровень утомляемости, что отрицательно влияет на общую работоспособность персонала.

Для обеспечения нормируемых значений освещенности в рабочих помещениях проводится чистка стекол оконных рам и светильников два раза в год и своевременная замена перегоревших ламп.

4.3.5 Обоснование мероприятий по снижению воздействия вредных и опасных факторов

В целях обеспечения надежности и безопасности работы, предусматриваются меры безопасности при ведении технологического процесса.

Во взрывоопасных зонах помещений и наружной установки установлены датчики до взрывных концентраций паров углеводородов с выдачей светозвукового сигнала оператору и звукового сигнала по месту с фиксацией в АСУ ТП случаев загазованности.

При повышении предельно допустимых концентраций паров в воздухе рабочей зоны помещений насосных автоматически включается аварийная вентиляция

Рабочие, ведущие производственный процесс обязаны:

- соблюдать требования нормативных правовых актов и нормативных технических документов, устанавливающих правила ведения работ на производственном объекте и порядок действия в случае аварии или инцидента;
- проходить подготовку и аттестацию в области промышленной безопасности;
- незамедлительно ставить в известность своего непосредственного руководителя или в установленном порядке других должностных лиц об аварии или инциденте на производственном объекте;
- в установленном порядке приостанавливать работу в случае аварии или инцидента;
- в установленном порядке участвовать в проведении работ по локализации аварии.

Обслуживающий персонал должен носить защитную каску, специальную одежду и обувь, предусмотренную нормами, иметь при себе индивидуальные средства защиты, умело пользоваться ими при работе и ликвидации аварии.

Строго соблюдать нормы технологического режима. Своевременно по графику производить отбор анализов продуктов.

Все производственные помещения должны быть обеспечены в достаточном количестве необходимыми средствами газозащиты, пожаротушения и аварийным инструментом [42].

4.4 Экологическая безопасность

При эксплуатации объекта невозможно полностью исключить вероятность возникновения аварийных ситуаций. В связи с этим, на предприятии разрабатываются планы ликвидации аварий, а также планы ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов, в которых отражены порядок оповещения и сбора должностных лиц, организации и производства аварийных работ, перечень требуемых технических средств и аварийного запаса обеззараживающих реагентов, способ сбора и удаления загрязняющих веществ, режим водопользования в случае аварийного загрязнения водного объекта [43].

Для минимизации возможного ущерба окружающей среды в случае возникновения аварийных ситуаций предусмотрено следующие мероприятия:

- возврат факельного конденсата аварийного сброса осуществляется на установку производства алкилбензола.
- организации системы сбора дождевых и талых вод и проливов продуктов с отбортованных площадок наружной установки в подземную емкость с погружным насосом;
- обеспечение опорожнения, пропарки, продувки оборудования, трубопроводов перед вскрытием на ремонт;
- для опорожнения аварийных участков предусмотрена аварийная емкость;
- обеспечение всех площадных объектов оборудованием и транспортными средствами по локализации и ликвидации аварий, а также оперативной доставки персонала на любой участок
- Отходы производства регенерируются или передаются на полигон захоронения[42].

4.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Предприятия нефтепереработки и нефтехимии относятся к категории наиболее опасных производственных объектов. Аварии на таких предприятиях могут достигать настолько серьезных масштабов, что способны превратить регион в зону экономического бедствия.

К наиболее вероятным чрезвычайным ситуациям можно отнести пожары, сопровождающиеся выбросом вредных веществ в атмосферу.

Основная роль в обеспечении безопасности НПЗ принадлежит системам противоаварийной защиты (ПАЗ) Эти системы позволяют проводить постоянный мониторинг ключевых зон объекта, и выполнять необходимые действия для предотвращения серьезных последствий.

В целях обеспечения готовности к действиям по локализации и ликвидации последствий аварии организация, эксплуатирующая опасный производственный объект, обязана планировать и осуществлять мероприятия по локализации и ликвидации последствий аварий на опасном производственном объекте.

Предприятия нефтепереработки и нефтехимии, в технологических процессах которых обращается большое количество опасных веществ, не могут быть полностью защищены от возникновения чрезвычайных ситуаций, связанных с выбросами токсических веществ, взрывами или сгоранием паровых облаков. В целях минимизации возможного ущерба на предприятии должен быть разработан план локализации и ликвидации аварийных ситуаций. Общие требования к составу и содержанию плана:

1. План локализации и ликвидации аварийных ситуаций должен быть основан на прогнозировании и последовательном анализе возможных сценариев развития аварийных ситуаций;
2. Должна быть осуществлена оценка достаточности принятых или планируемых мер, которые рассматриваются, как препятствующие возникновению и развитию аварийных ситуаций;

3. Необходим анализ действий производственного персонала и аварийно–спасательных служб (формирований) по локализации и ликвидации аварийных ситуаций на соответствующих стадиях их развития.

Минимальное воздействие нефтеперерабатывающего производства на окружающую среду возможно при тщательном соблюдении технологий производства. Современные разработки позволяют рационально использовать природные ресурсы и предотвращать, и оперативно ликвидировать возникающие загрязнения.

Многие аварии происходят из–за того, что на НПЗ используются устаревшие технические решения, поэтому важным методом превентивной защиты является постоянный контроль над состоянием оборудования и использование новых технологий. Другая частая причина – человеческий фактор, поэтому обучение сотрудников и соблюдение техники безопасности становятся первоочередными мерами по охране окружающей среды.

Для того чтобы следить за состоянием окружающей среды, на заводах создают системы экологического мониторинга, оборудуя лаборатории современными приборами. Для оперативного устранения последствий аварий на НПЗ создаются специальные бригады специалистов, которые всегда готовы к локализации и ликвидации разливов нефти, а также к устранению последствий вредных выбросов [45].

4.6 Пожаровзрывобезопасность

В соответствии со ст. [46], все объекты относящиеся к схеме производства линейного алкилбензола относятся к категории А—повышенная взрывопожароопасность, так как к этой категории относятся помещения, в которых обращаются горючие газы и легковоспламеняющиеся жидкости в таком количестве, что могут образовывать взрывоопасные парогазовоздушные смеси.

Причинами возгорания в производственных помещениях могут являться: утечка и скопление пожаровзрывоопасных газов, нарушения электропроводки (оголенные части проводов или отсутствие изоляции), что может спровоциро-

вать возгорание; использование неисправного электрического оборудования, в том числе компьютеров.

Требования по предотвращению пожара.

Для исключения возможности возникновения пожара предусмотрены следующие мероприятия:

– технологический процесс осуществляется в герметичном оборудовании и трубопроводах, изолированных от окружающей среды;

– в объеме оборудования, трубопроводов исключено образование взрывоопасной концентрации паровоздушной смеси при нормальном режиме работы;

– управление технологическим процессом осуществляется с помощью АСУ ТП, регулирование рабочих параметров и сигнализация об их отклонениях выведены на дисплей оператора в центральном диспетчерском пункте;

– выполнена защита оборудования и трубопроводов от образования зарядов статического электричества;

– выполнена молниезащита зданий и сооружений в соответствии с нормами;

– предусмотрено ограничение массы горючих веществ при аварии, что достигается обеспечением аварийного слива жидкостей в заглубленную аварийную емкость, вмещающую объем наибольшего аппарата.

Вывод: Современное производство основного органического синтеза развивается в направлении создания многотоннажных безотходных производств. Безусловно, это рациональный и эффективный путь. Поэтому так важно внедрять и осуществлять меры по контролю ведения производственного процесса.

В данном разделе были рассмотрены вредные факторы производства, предложены меры по предотвращению или ограничению их влияния на человека и окружающую среду.

Заключение

В данной работе рассмотрены основные промышленные технологии алкилирования бензола олефинами включая катализаторы, применяемые в этих процессах, условия проведения процессов, перспективы развития тех или иных решений, был произведен обзор рынка линейного алкилбензола. Отчетливо наблюдается тенденция к переходу процессов алкилирования бензола высшими олефинами от гомогенного катализа к гетерогенному вслед за процессами алкилирования бензола легкими олефинами. Тем не менее, для производств, использующих гомогенный катализ, оптимизация процесса остаётся актуальной задачей.

В результате проделанной работы было установлено:

1. Основными управляющими технологическими параметрами процесса алкилирования бензола олефинами $C_{10}-C_{13}$ являются: соотношение «бензол/олефины», температура, расходы сырьевых потоков и потока катализатора.
2. Оптимальная активность катализатора и его оптимальный расход в колонну-регенератор зависят от состава сырья. Для обеспечения максимального выхода целевого продукта при преобладании легких олефинов в сырьевом потоке необходимо поддерживать более высокую активность катализатора при помощи повышенного расхода HF на стадию регенерации. Такая необходимость обусловлена низкой реакционной способностью олефинов $C_{10}+C_{11}$ по отношению к олефинам $C_{12}+C_{13}$.
3. Увеличение содержания диолефинов в сырьевом потоке негативно сказывается на выработке ЛАБ и закономерно ведет к увеличению количества ТАР, о чем свидетельствует рост бромного числа.
4. При увеличении содержания тяжелых ароматических соединений на 0,2%, оптимальный расход HF на регенерацию необходимо увеличивать на 3,2%.
5. Не рекомендуется проводить процесс при температуре выше 343–345 К ввиду увеличения количества тяжелой ароматики в продуктовом потоке и, как следствие, большего расхода кислоты на регенерацию.

6. Необходимо поддерживать соотношение бензол/олефин не выше 5 моль/моль для поддержания требуемого качества целевого продукта

Список использованных источников

1. Joseph A. Kocal, Vipin V. Vora, Tamotsu Imai Production of linear alkylbenzenes // Applied Catalysis. – 2001. – №221.
2. Аналитический портал химической промышленности [Электронный ресурс] / URL: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=1352, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус. Дата обращения: 5.04.2019 г.
3. П. Г. Баннов. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТ Энефтехим, 2001. – 625 с.
4. П.Н. Боруцкий, Е.Г. Козлова, Н.М. Подклетнова Алкилирование бензола высшими олефинами на гетерогенных катализаторах // НЕФТЕХИМИЯ. – 2007. – №47.
5. UOP LLC UOP Linear Alkylbenzene (LAB) Complex. – Des Plaines: 2007.
6. Kyle W. Resh. US Pat. 4691068, 1986.
7. Gianni Girotti, Franco Rivetti, Stefano Ramello, Lino Carnelli, Lummus/UOP EBOne™ Process, Applied Catalysis A: General, Volume 221, Issues 1–2, 30 November 2001, Pages 267–270.
8. M. Teresa Portilla, Francisco J. Llopisb, Cristina Martíneza, Susana Valenciaa, Avelino Corma, Structure–reactivity relationship for aromatics transalkylation and isomerization process with TNU–9, MCM–22 and ZSM–5 zeolites, and their industrial implications // Applied Catalysis . – Volume 393, Issues 1–2, 15 February 2011, Pages 257–268.
9. Thomas F. Degnan Jr.*, C. Morris Smith, Chaya R. Venkat, Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes // Applied Catalysis A: General, Volume 221, Issues 1–2, 30 November 2001, Pages 283–294.
10. Tseng–Chang Tsai, Shang–Bin Liu, Ikai Wang , Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts // Applied Catalysis A: General, Volume 181, 13 June 1998, pages 355–398.
11. Handbook of commercial catalyst / Howard F. Rase/ – Austin, Texas. : CRC PRESS, 2000. – 9–10.

12. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. Пер. с англ. под ред. А.М. Рубинштейна. Мир, 1973. – 385 с.
13. Википедия – свободная энциклопедия [Электронный ресурс] / URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/>, , свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус. Дата обращения: 10.03.2019.
14. Tejero B., Luis J., Danvila M. Pat. Espaniol 20007545, 1989
15. Berna T.J.L., Moreno D. A. US Pat. 5146026, 1992
16. Berna T.J.L., Moreno D. A. US Pat. 5157158, 1992
17. Pat. US 5003121, 1991.
18. Пат US5336832A США. Recovery of HF from hydrocarbon streams / Alfred E. Keller et al. № 5,336,832. Заявлено 9.10.1994. Оpubл. 11.11.1994.
19. Пат US4467128 A США. Integrated HF regeneration in aromatic hydrocarbon alkylation process / Vipin V. Vora et al. № 4,467,128. Заявлено 22.09.1983. Оpubл. 21.08.1984.
20. Пат US. HF regeneration in aromatic hydrocarbon alkylation process / James F. Himes et al.; № 4,503,277. Заявлено 30.11.1983. Оpubл. 5.03.1985.
21. Пат EP 0136072 B1 США. Alkylation process with improved linear alkylbenzene recovery / Joel B. Spinner et al. № C07C7/04. Заявлено 23.08.1984. Оpubл. 8.06.1988.
22. Пат US005264651A США. Method for regenerating HF/sulfolane alkylation catalyst / Michael A. Better et al. № 5,264,651. Заявлено 17.10.1992. Оpubл. 23.11.1993.
23. П. Г. Баннов. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТ Энефтехим, 2001. –625 с.
24. Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса / Под ред. Олбрайта Л. Ф., Голдсби А.Р – Пер.с англ./ Под ред. Липович В. Г.– М.: Химия,1982, – 336 с.
25. Хаджиев С.Н, Алкилирование изопарафиновых и ароматических углеводородов: сборник науч. трудов, Москва, 1980.

26. Wang D., Lee C.W., Cai T.-X., Park S.-E // Bull. Korean Chem. Soc. 2001. V. 22. № 9. P. 1056
27. William H. Radcliffe., Wesley L. Kiel., Christopher D. Gosling. US Pat. 6814943, 2004.
28. Б.Р. Серебрянников, Р.М. Масагутов, В. Г. Правдин. Под ред. С. П. Черных. Новые процессы органического синтеза. – М.: Химия, 1989, – 145 с.
29. Linear Alkyl Benzene Market // Grandviewresearch URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/linear-alkyl-benzene-market> (дата обращения: 24.01.2019).
30. Кинэф [Электронный ресурс] / URL: https://www.kinef.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=59 , свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус. Дата обращения: 20.03.2019 г.
31. Багаманов Х.А. Инновационный потенциал комплекса нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов АОА «ТАНЕКО». – «Вестник Казанского технологического университета». – 2009. – №5. – 158–163 с.
32. ТУ 2414–028–05766480–2006
33. Фетисова В.А., Шнидорова И.О., Шнидорова Н.О., Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В Исследование кинетических закономерностей процесса алкилирования бензола олефинами с использованием методов квантовой химии: Бутлеровские сообщения, 2010. Т.23.
34. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно–методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев; Томский политехнический университет. – Томск: Изд–во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.
35. Приказ Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации от 12 апреля 2011 г. N 302н. Об утверждении перечней вредных и (или) опасных производственных факторов и работ, при выполнении которых проводятся обязательные предварительные и периодические медицинские осмотры (обследования), и Порядка проведения обязательных предварительных и периодических медицинских осмотров (об-

- следований) работников, занятых на тяжелых работах и на работах с вредными и (или) опасными условиями труда (с изменениями на 6 февраля 2018 года [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <http://www.rg.ru/2011/10/28/medosmotr-dok.html>., свободный. – Дата обращения: 10.04.2019г.
36. ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация. М.: Стандартинформ, 2007. – 10 с.
37. ГОСТ 12.0.004–2015. Организация обучения безопасности труда. – М.: Стандартинформ, 2010. – 16 с.
38. ГОСТ 12.1.005–88. Общие санитарно–гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М.:Стандартинформ, 2008. – 49 с.
39. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений» и ССБТ ГОСТ 12.1.005–88 «Общие санитарно–гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <http://www.npmaap.ru/possnips/standpr/gost30494.html>., свободный. – Дата обращения: 10.04.2019г.
40. ГОСТ 12.1.003–2014. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности. – М.: Стандартинформ, 2008. – 13 с.
41. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <http://www.complexdoc.ru/ntdtext/579059>., свободный. – Дата обращения: 10.04.2019г.
42. Технологический регламент установки Пакол–Дифайн ООО «КИНЕФ». – Кириши, 2005 – 513с
43. ГОСТ 17.1.3.13–86. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнений.

44. ГОСТ 12.1.010–76. Взрывобезопасность. Общие требования. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 7 с.
45. ГОСТ Р 22.0.01–2016. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения. – М.: Издательство стандартов, 1994. – 11 с.
46. Федеральный закон от 22 июля 2008 г. N123–ФЗ Технический регламент о требованиях пожарной безопасности инструмента [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_148963/, свободный. – Дата обращения: 10.04.2019 г.

Приложение А

Раздел, выполненный на иностранном языке

Literature review

Студент

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|------------------------------|---------|------|
| 2ДМ72 | Ямщикова Екатерина Андреевна | | |

Руководитель ВКР

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|---------------------------------------|---------------------------|------------------------|---------|------|
| Доцент отделения химической инженерии | Долганов Игорь Михайлович | К.Т.Н. | | |

Консультант–лингвист

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|--|--------------------------|------------------------|---------|------|
| Старший преподаватель отделения иностранных языков | Ляхотюк Любовь Андреевна | — | | |

1 Literature review

1.1 Benzene Alkylation Technologies

The demand for products derived from alkyl aromatic hydrocarbons is very high. Therefore, their production has been growing.

Alkylation of benzene with olefins is one of the priorities in the processes of basic organic and petrochemical synthesis. The following are typical industrial solutions for the alkylation of benzene with higher olefins, ethylene and propylene.

1.1.1 Benzene alkylation with higher olefins

Alkylbenzene sulfonates are generally used in the manufacture of detergents and surfactants. The main production methods of raw materials to manufacture detergents – LAB that are currently used in industry are:

- alkylation of benzene with chloroparaffin in the presence of AlCl_3 ;
- dehydrochlorination of chloroparaffins and alkylation of benzene with olefins in the presence of a catalyst – AlCl_3 ;
- dehydrogenation of n–paraffins to olefins and alkylation of benzene in the presence of a catalyst – HF [3].
- dehydrogenation of n–paraffins to olefins and alkylation of benzene in the presence of heterogeneous catalysts.

About 80% of LAB produced in the world is produced using the technology of the company UOP. In the process of "Pacol" fraction of n–paraffins C_{10} – C_{13} is dehydrated. At the next stage, alkylation of benzene with olefins is carried out onto catalyst HF. Another 11% of the world production of LAB is produced in the "Detal" process on heterogeneous catalysts. The LAB fractions synthesized in this process contain a high content of 2–phenyl–alkanes, which provide the highest solubility of sulfonated products in water [4].

There are two main blocks in the LAB production complex: the production of normal paraffins and the production of LAB from normal paraffins.

The first stage of LAB production according to the UOP technology is the "Parex" process, designed to separate normal paraffins from straight–run kerosene

distillate. The raw materials of the Parex plant are pre-hydrotreated from sulfur, nitrogen, olefins and oxygen-containing compounds.

Next, a wide fraction of liquid paraffins C9 – C20 enters the pre-fractionation unit, where the C10 – C13 fraction is recovered, which is sent to the next stage, Pacol-Define.

In the Pacol process, normal paraffins are dehydrated in a vapor-phase reaction on a platinum-containing catalyst to monoolefins.

The Define process is a liquid-phase process for the selective hydrogenation of diolefins to monoolefins over a catalyst bed.

After selective purification of the products of the Pacol-Define process from aromatics, the flow is directed to the alkylation stage, where HF is used as a catalyst [5].

Since 1996 the industry has been using an alternative method for the alkylation of benzene called "Detal". The main difference of this method is the use of a fixed bed solid catalyst instead of HF catalyst. The process has jointly been developed by Petpesa (Spain) and UOP in 1991 and is being actively implemented in new plants to produce linear alkyl benzene.

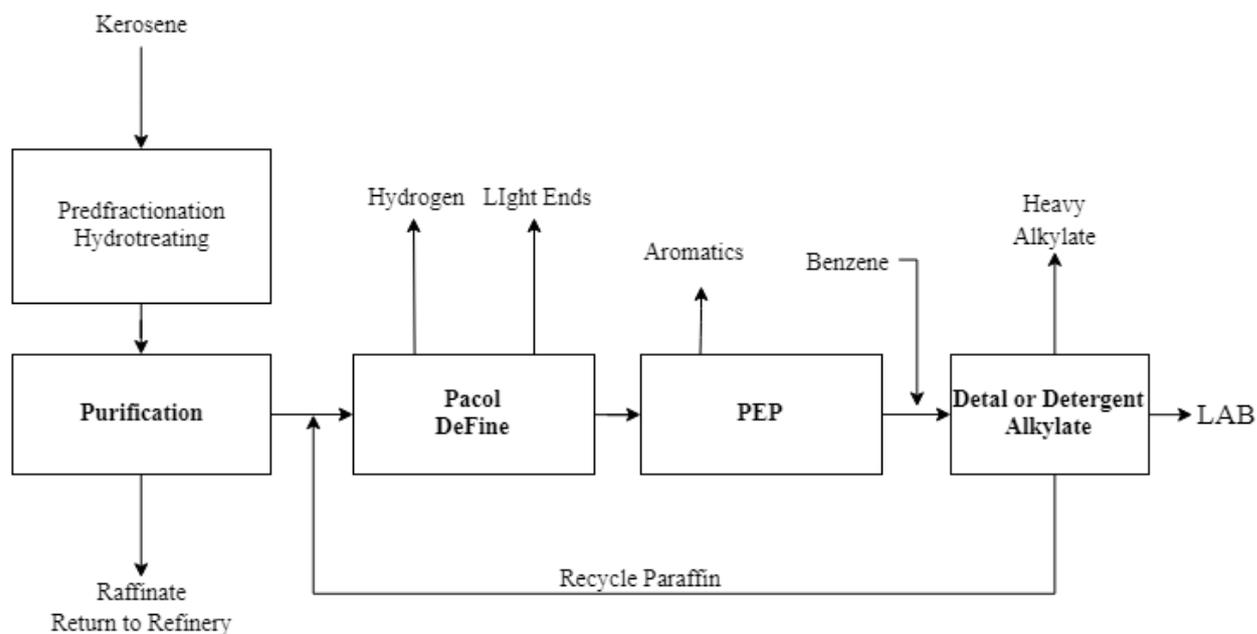


Figure 1 – Integrated LAB Complex

Also, the technology for the chlorination of n-paraffins to produce monochloro paraffins for the further alkylation of benzene using aluminum chloride as a catalyst

is known. This technology is currently being implemented by only two manufacturers – Sasol and Wirbaco (BASF), the two plants in the world [1].

The invention [6] represents a method for producing a monoalkyl aromatic compound in which an aromatic compound, for example, benzene and an alkylating agent, for example, a halogen paraffin, react under suitable conditions for the alkylation reaction with a Friedel–Crafts catalyst.

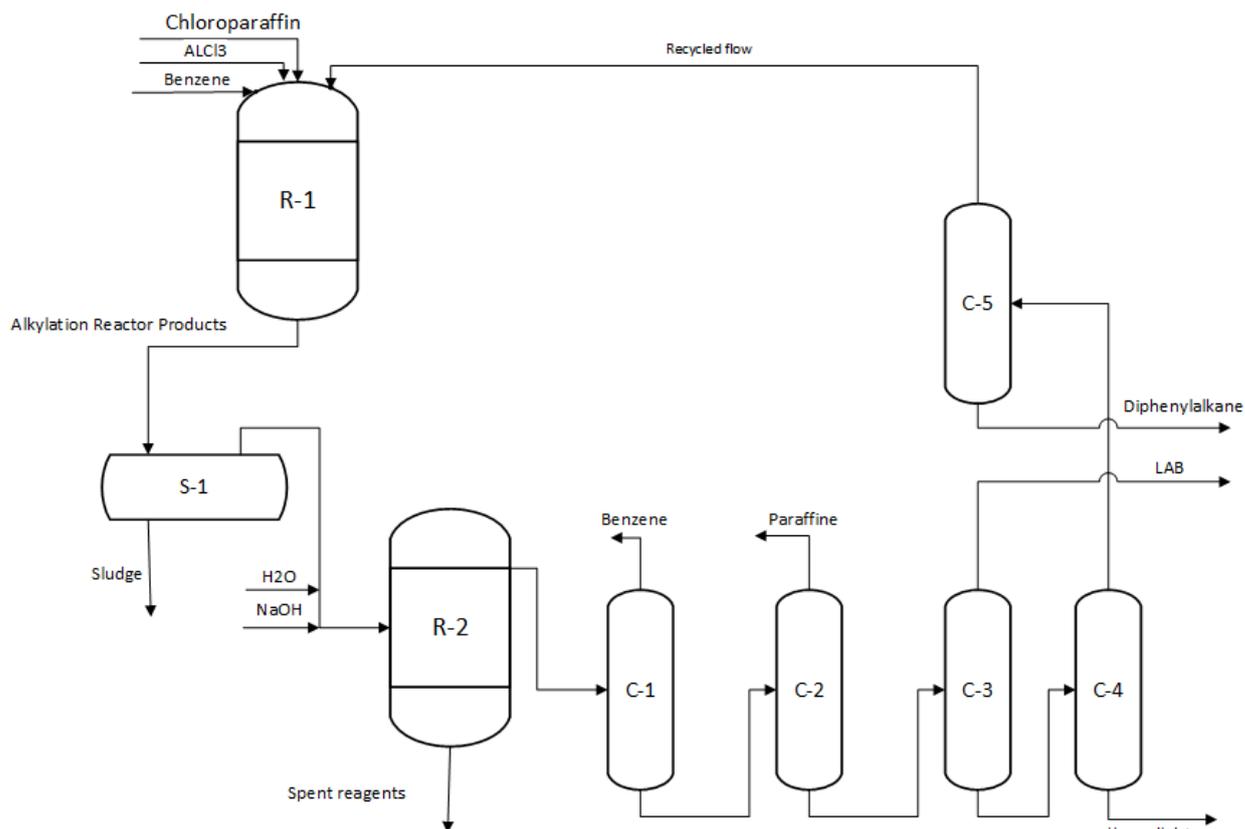


Figure 2 – Scheme of providing LAB on AlCl₃ catalyst

R-1 – alkylation reactor, R-2 – neutralization reactor, S-1 – settling tank for separating alkylation products from solid catalyst residues, C-1 – column for recovering unreacted benzene, C-2 is a column for recovering unreacted paraffin, C-3 is the product recovery column (LAB), C-4 – the column for the recovering of high-boiling products, C-5 – the column for the separation of diphenylene alkane and monoalkyl compounds.

Unreacted aromatics and paraffin are removed from the product stream to obtain a crude product containing monoalkyl aromatic, dialkyl aromatic and heavier by-products. The improvement of this method is to separate almost the entire monoal-

kylbenzene from the heavy boiling fraction to obtain a recycle stream that is returned to the alkylation step [6].

1.1.2 Benzene alkylation with ethylene

Until 1980, most of the units for producing ethylbenzene were based on homogeneous catalysis of aluminum chloride. The process was successful, but it had high corrosivity, which required expensive reactors. The spent catalyst must be cleaned and neutralized, then disposed of, which makes the process even more costly. This situation was the impetus for the active development of non-corrosive catalytic systems with the participation of solid catalysts. No new installation based on AlCl_3 has been built since 1990 [7].

Zeolitic technology, which includes the stages of alkylation of benzene with ethylene and the transalkylation of polyethyl benzene to monoethyl benzene, is the most modern method of producing ethyl benzene.

Alkar Process is the first technology based on the use of a solid catalyst was developed in 1959. It used a catalyst consisting of aluminum oxide with boron trifluoride adsorbed on its surface in relatively small amounts. This system was not corrosive, but even a small amount of water in the feedstock was flushing the catalyst surface with BF_3 and creating a corrosive mixture. The catalyst is susceptible to poisoning with CO, sulfur compounds, oxygen-containing substances and water. Thus, the removal of ethylene from unwanted components was required. The method proved to be beneficial for the use of diluted refining streams (8–10% ethylene), reaching an ethylene conversion of 100% and a yield of 99%.

A multi-tubular reactor with a heat exchange jacket was used. The pre-dehydrated benzene stream was combined with ethylene-containing steam and BF_3 continuously fed from the catalyst. In the recovery section, residual BF_3 was removed from the reactor product. Part of the separated benzene is fed back into the reactor, the other as feedstock for the transalkylation reactor. The yield was in the range of 99% +, and the purity of the product was usually 99.95 ethylbenzene [5].

The last production site using this technology was built in 1979, and some were updated using other processes.

The EBOne technology was first used on an industrial scale in the 1990–s. This process was the first liquid phase process based on zeolite. Initially, a USY–type zeolite was used, and over time, a Beta–type zeolite with a higher selectivity to the prime product was used [7].

The EBOne process is based on liquid phase alkylation and transalkylation. A schematic flow diagram of the EBOne process is shown in Figure 3. The liquid adiabatic alkylation reactor consists of several bed of a heterogeneous catalyst. The temperature in the alkylation reactor is 185–270 °C, the pressure is 30–40 bar, the ratio of benzene / ethylene is 2 ÷ 4 mol. It uses an excess of benzene and fractional feeding of ethylene to each subsequent bed of catalyst to maintain a high selectivity of the process and increase the service life of the catalyst. The ethylene conversion is close to 100%.

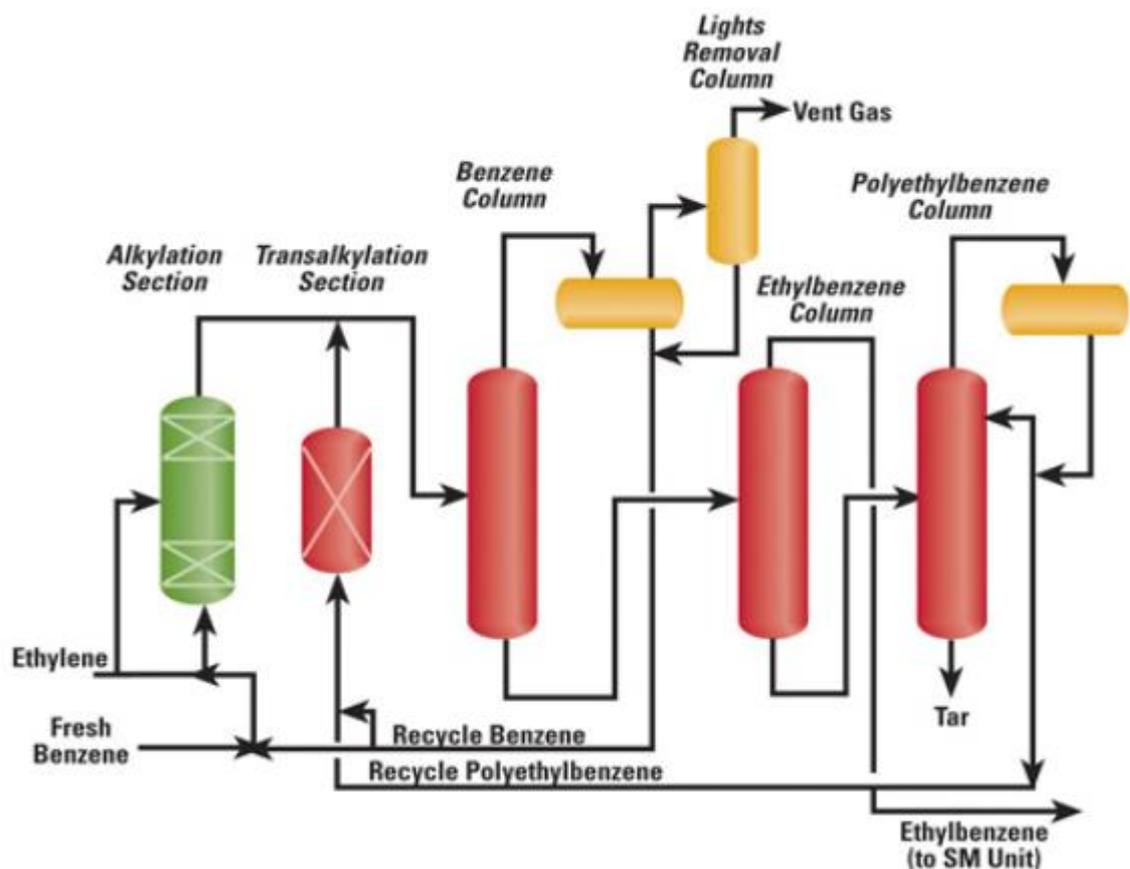


Figure 3 – process flow diagram of EBOne

The transalkylation reactor, which is structurally similar to the alkylation reactor, also works with parameters that allow the aromatic components of the reaction mass to be kept in the liquid phase.

The yield of the product according to EBOne technology is about 99.6% of the mass. It should be noted that this technology is also characterized by low capital costs for construction, long-term stability of the catalyst, the quality of the product obtained (99.5% by weight of ethylbenzene) [8].

CDTech EB technology differs from other technologies in that the reactor distillation column plays the role of a reactor.

The alkylation reaction proceeds isothermally and at low temperature. The reaction products are continuously removed from the catalytic part of the apparatus. These factors limit the formation of impurities of by-products, increase the purity and yield of the product, which leads to long-term operation of the reactor. Low operating temperatures lead to a decrease in the design and operating pressure of the equipment, which contributes to a reduction in capital investment, increases operational safety and minimizes emissions to the atmosphere. The entire supply of heat, including the heat of reaction, can be restored in the form of useful steam.

Beta type zeolite is used as a catalyst in this technology [7]. The temperature in the reactor 200–240 °C, pressure 20–25 bar, the ratio of benzene / ethylene 2 ÷ 4 mol [9].

CDTech EB technology can work with different quality of ethylene supplied to the unit. A long period of operation (6 years) of the process reactors has shown steady catalyst activity during this time. At the same time, a high yield (99.7% by weight) and the quality of ethylbenzene (99.5% by weight) were maintained throughout the run. A distinctive feature of the CDTech process is that the benzene / ethylene ratio and the process pressure is the minimal among all technologies available on the market. The low ratio of raw materials' components makes the process attractive for the reconstruction of obsolete facilities, including the increase in ethylbenzene production capacity [10].

The industrial implementation of the **EBMax process** began in 1995 in Japan. The advantage of this process is the use of a new Mobil catalyst named Mobil MCM–22. Since the process operates in the liquid phase, lower temperatures are used, and a preheating oven is not required. This unique catalyst has a high alkylation activity, but does not catalyze oligomerization and cracking. These characteristics allow working with a lower ratio of benzene and ethylene, which, in turn, allows reducing energy costs and using smaller equipment.

The ratio of benzene to ethylene is 3–5 mol. This process is able to work both in gas–phase and mixed modes, on concentrated and diluted raw materials. The EB–Max technology is currently the leader (in terms of the number of plants built under license) in the process of alkylation of benzene with ethylene. According to EBMax technology, Sibur–Khimprom operates in Russia [11].

Table 1 – Industrial methods for producing ethylbenzene

| Process | Alkar Process | EB One | CDTech EB | EBMax |
|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------|-------------------|---------|
| Temperature °C | – | 185–270 | 200–240 | 240–270 |
| Catalysts | aluminum oxide with boron trifluoride | zeolite type Beta | zeolite type Beta | MCM–22 |
| Phase | – | liquid | liquid –vapor | liquid |
| Molar ratio benzene: ethylene | – | 2÷4 | 2÷4 | 3–5 |
| ethylbenzene yield,% | 99 | 99,6 | 99,7 | 99,5 |

1.1.3 Benzene alkylation with propylene

The main processes for producing cumene are: MobilBadger, Q–Max UOP, Dow and CDCumene. Zeolite is used as a catalyst in these processes.

Mobil–Badger technology was first implemented by Gulf Georgia in 1994. The unit includes an alkylation and transalkylation unit with fixed catalyst beds and a separation unit. Figure 4 shows the process flow. Fresh and recycled benzene with liquid propylene is fed to the alkylation reactor, where polyisopropylbenzenes are formed, which is then mixed with benzene and fed to the transalkylation unit to obtain additional cumene, then to the depropanization unit to distill propane. In the next column, benzene is distilled. Next, in a small distillation unit, cumene is distilled off.

The total yield of cumene from this setup is 99.97%. Zeolite MSM-22 is used as a catalyst.

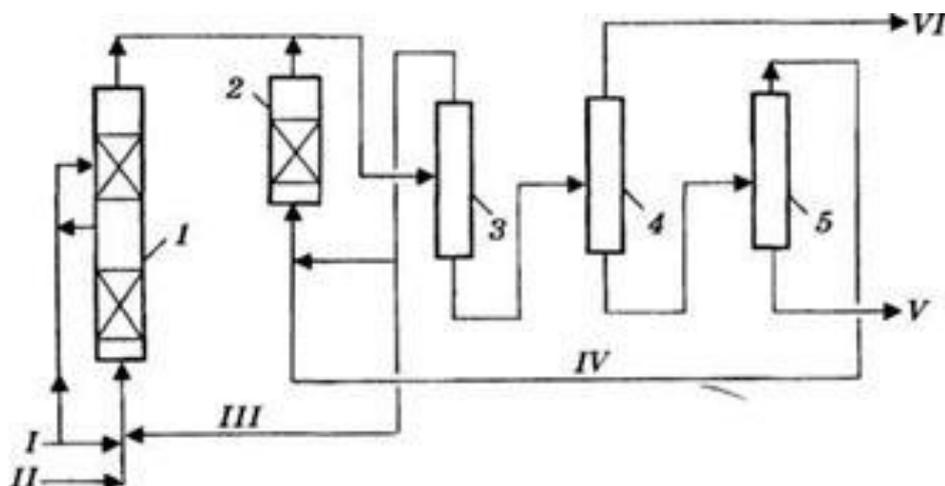


Figure 4 – process flow diagram of EBOne of Mobil-Badger

I – benzene; II – ethylene; III – recycled benzene; IV – polyethylbenzenes; V – heavy residue.

The total yield of cumene from this setup is 99.97%. Zeolite MSM-22 is used as a catalyst [9].

UOP's Q-Max process was first launched on the BTL Specialty unit in 1996 to produce high-quality cumene when operating in low benzene-propylene ratios. This technology is characterized by low capital and operating costs, small volumes of solid waste and a low corrosive environment. The total yield of cumene is not less than 99.7%, the remaining 0.3% or less constitutes a heavy aromatic by-product.

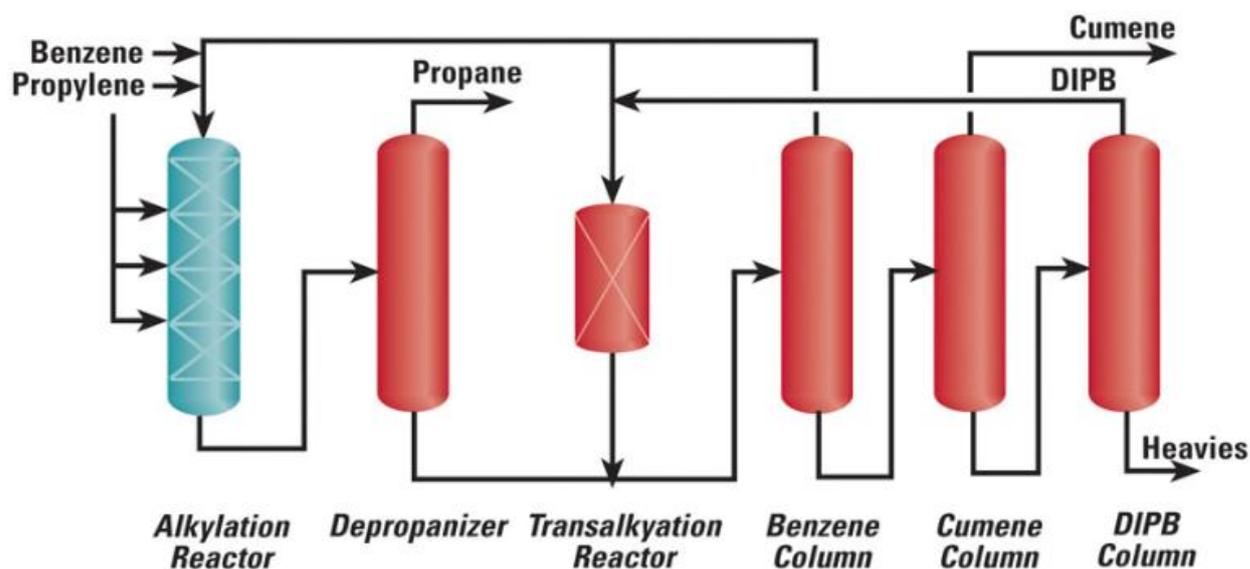


Figure 5 – process flow diagram of EBOne of Q-Max

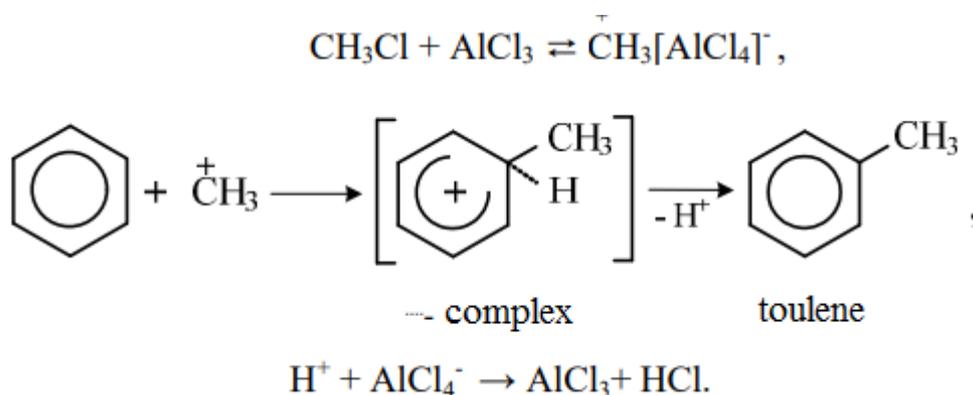
It is reported that UOP operates on a regenerative catalyst QZ-2500H, which has high activity and selectivity for cumene [10].

1.2 Alkylation catalysts

1.2.1 Homogeneous catalysts for benzene alkylation process

The known technology for producing LAB includes a stage of chlorination of n-paraffins to produce monochloro paraffins and a stage of alkylation of benzene, where aluminum chloride is used as a catalyst. This technology is implemented and used up to this day by manufacturers such as Sasol and BASF [1].

The role of the catalyst is to form a positively charged carbocation that electrophilically attacks the benzene ring:



Processes based on AlCl_3 have a number of disadvantages, and namely: rapid deactivation of the catalyst, the need to dry the raw materials, chloride wastes (hydrogen chloride and aluminum) are formed when washing and neutralizing alkylates. In addition to all of the above, there is a need to separate the reaction products from the acid catalyst [12].

Hydrofluoric acid is the most popular catalyst in the process of homogeneous alkylation of benzene.

Hydrofluoric acid is an aqueous solution of hydrogen fluoride (HF). Industry manufactures it in the form of 40%, as well as 50% and 72% solutions.

The dissolution of hydrogen fluoride in water is accompanied by a rather significant heat release (59.1 kJ / mol). It is characterized by the formation of azeotropic mixture containing 38.6% HF and boiling at 114 ° C. Such an azeotropic mixture is ultimately obtained by distilling both concentrated and dilute acid [13].

Table 2 – Maximal permissible concentration (MPC) of hydrogen fluoride

| Type | MPC maximum one-time | MPC average daily |
|---|----------------------|-------------------|
| MPC in the air of the working area mg / m ³ (in terms of fluorine) | 0,5 | 0,1 |
| MPC in atmospheric air, mg / m ³ (in terms of fluorine) | 0,02 | 0,005 |

Alkylation technologies based on the use of hydrogen fluoride also have a number of disadvantages: ablation of the catalyst, the need for its neutralization, the need to utilize organic and inorganic fluorides, the use of expensive corrosion-resistant materials.

The construction of new hydrogen fluoride alkylation plants has been significantly reduced since 1995 due to the launch of the Detal plant, where a stationary bed of a heterogeneous catalyst is used [3].

1.2.2 Heterogeneous catalysts alkylation of benzene with higher olefins

The use of supported acidic catalytic complexes and solid acidic catalysts is the basis for most of all modern processes of heterogeneous alkylation, disproportionation, and transalkylation of aromatic compounds.

However, the use of heterogeneous catalysts in the alkylation of benzene with higher olefins should take into account possible steric difficulties.

Already in the 40-s, the possibility of alkylation of benzene on synthetic aluminosilicates or activated clay was established.

In patents [14–16], wide porous type zeolites X, Y, morendite were used as catalysts for the alkylation of benzene with C10–C14 olefins. Zeolites were modified by Al, Fe, Cr, Co, Ni, Cu ions and treated with various acids. According to [15], the catalyst provides for the conversion of olefins more than 90%, the selectivity for linear alkyl benzenes is more than 80%.

UOP patent presents a catalyst for the alkylation of benzene with C10–C14 olefins based on Filtrol clay, modified with cerium nitrate (3 wt.% Cerium) and treated at 600 ° C. The catalyst was tested under a pressure of 3.5 MPa and a temperature of

150 °C. The conversion of olefins was 99% with an alkylate yield of 91.35%, including 95% of linear alkyl benzenes [16].

Due to the possibility of obtaining sufficiently high acidity in crystalline aluminosilicates, interest has arisen in researching zeolite catalysts in the alkylation of benzene with higher olefins.

In [17], the results of research of modified Y-type zeolite samples in the alkylation of benzene with 1-dodecene are presented. The nitrogen pressure in the test was 1.0 MPa, the contact time of about 3 hours.

The best results of olefin conversion and LAB selectivity were obtained on strongly dealuminized ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 80$) USH-Y zeolite at a temperature of 180 °C. Olefin conversion of 97.8% with LAB selectivity of 99%.

Despite the high acidity and activity of zeolite catalysts, the development and implementation of catalytic systems based on zeolites has certain problems associated with the structure of this type of catalysts.

The microporosity of the structure causes diffusion difficulties both in the implementation of alkylation and desorption of heavy by-products in the process of regeneration by solvents.

1.2.3 Overview of Alkylation Catalyst Regeneration Technologies

In addition to the main reaction, reactions of formation of high-boiling unsaturated aromatic substances, proceed in the alkylation reactor. These substances reduce the activity of the catalyst because they have a high solubility in acid. It is worth noting that excessive accumulation of these substances in the reactor leads to an increase in the bromine index, which is an indicator of the quality of the main product, for this reason this index is strictly regulated.

It is obvious that the stage of catalyst regeneration is an important part of the technology for producing linear alkyl benzene.

Next, we consider the main methods of regeneration in the processes of alkylation on the HF – catalyst.

Work [18] illustrates a method for regenerating a heavy aromatic –containing catalyst, which consists in treating an acid with water. As a result, two phases are

formed: organic and HF phase mixed with water. Heavy aromatic is separated and the phase containing HF is passed through a fluidized bed of NaF, where the complex salt $\text{NaF} \cdot n\text{HF}$ is formed. After HF ceases to be determined in the stream, anhydrous HF is reduced from the salt and returned to the alkylation process.

UOP has patented several solutions on how to regenerate an HF catalyst in a stripping column [19, 20], where the HF-containing and organic phases are separated. Acid is withdrawn from the top of the column, heavy aromatic from the bottom.

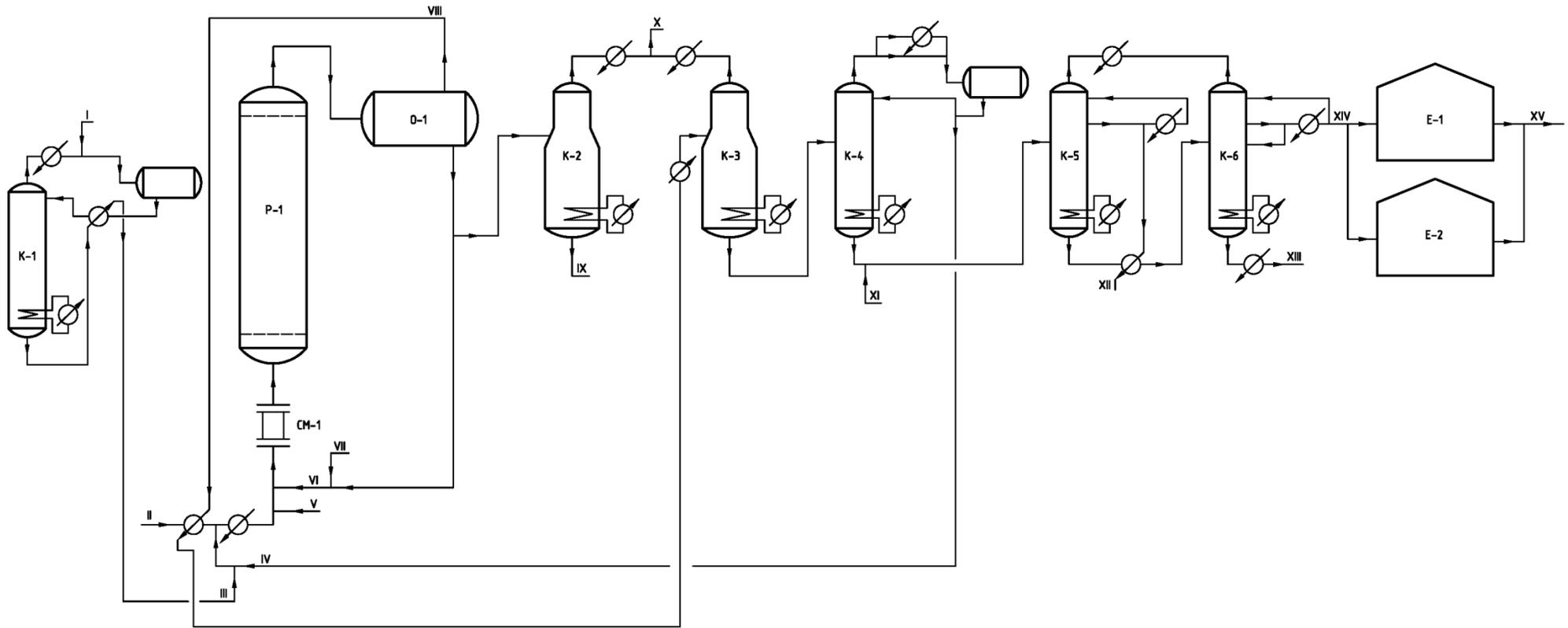
To increase the degree of extraction of the catalyst in the invention [21] proposed a modification of the technology described in [19, 20]. This invention involves two fractionation columns: the main part of the HF catalyst is fed to the first column, the remaining part of the stream is fed to the second column, and the top product of the previous column is supplied in the form of HF. This method allows obtaining a catalyst with a higher degree of purity.

A technology for the separation of heavy aromatic and HF-catalyst [22] using a gravity separator is known. Separation is carried out due to the difference in densities of the above substances. At the first stage, the mixture is separated with the help of a sorbent that absorbs HF, as a result of which the flow entering the gravity separator contains less than 5% mass HF.

Thus, there are three main ways to regenerate an alkylation catalyst: separation of HF and heavy aromatic in a column, in a gravity separator, using selective sorbents.

Приложение Б

Принципиальная технологическая схема установки алкилирования бензола высшими олефинами



I – бензол из парка; *II* – смесь парафинов, олефинов и диолефинов с установки гидрирования; *III* – осушенный бензол; *IV* – рециркулирующий бензол; *V* – кислый бензол; *VI* – рециркулирующий фтороводород; *VII* – фтороводород с регенерации; *VIII* – углеводороды из отстойника; *IX* – ТАР на нейтрализацию; *X* – фтороводород на рецикл; *XI* – некондичия; *XII* – рециркулирующие парафины на установку дегидрирования; *XIII* – тяжелый алкилат на склад; *XIV* – ЛАБ в парк; *XV* – ЛАБ на установку сульфирования

Приложение В

Причинно-следственная диаграмма

