

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа природных ресурсов
Направление 18.04.01 Химическая технология
Отделение химической инженерии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Прогнозирование работы промышленной установки сернокислотного алкилирования изобутана олефинами

УДК 661.716.1.4.095.253

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ02	Александров Артем Олегович		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Ивашкина Елена Николаевна	Д. Т. Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

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

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Сечин Андрей Александрович	К. Т. Н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Ивашкина Елена Николаевна	Д. Т. Н.		

Запланированные результаты обучения
по образовательной программе «Химическая технология топлива и газа»
(направление подготовки 18.04.01 «Химическая технология»)

Код компетенции СУОС	Наименование компетенции СУОС (самостоятельно устанавливаемого образовательного стандарта)
Общекультурные (универсальные) компетенции	
УК(У)-1	Способность осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действия
УК(У)-2	Способность управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла
УК(У)-3	Способность организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели
УК(У)-4	Способность применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном(ых) языке(ах), для академического и профессионального взаимодействия
УК(У)-5	Способность анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
УК(У)-6	Способность определять и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	Готовность к коммуникации в устной и письменной формах на русском и иностранном языках для решения задач профессиональной деятельности
ОПК(У)-2	Готовность руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия
ОПК(У)-3	Способность к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов в соответствии с направлением и профилем подготовки
ОПК(У)-4	Готовность к использованию методов математического моделирования материалов и технологических процессов, к теоретическому анализу и экспериментальной проверке теоретических гипотез
ОПК(У)-5	Готовность к защите объектов интеллектуальной собственности и коммерциализации прав на объекты интеллектуальной собственности
Профессиональные компетенции	
ПК(У)-1	Способность организовывать самостоятельную и коллективную научно-исследовательскую работу, разрабатывать планы и программы проведения научных исследований и технических разработок, разрабатывать задания для исполнителей
ПК(У)-2	Готовность к поиску, обработке, анализу и систематизации научно-технической информации по теме исследования, выбору методик и средств решения задачи

ПК(У)-3	Способность использовать современные приборы и методики, организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты
Дополнительные профессиональные компетенции (профессиональные компетенции, установленные университетом)	
ДПК(У)-1	Готовность к решению профессиональных производственных задач – контролю технологического процесса, разработке параметров проведения технологического процесса, разработке технологических расходных коэффициентов сырья и материалов, энергоресурсов, к выбору основного и вспомогательного оборудования
ДПК(У)-2	Способность использовать математические модели и пакеты прикладных программ для описания и прогнозирования различных явлений
ДПК(У)-3	Способность проводить технологические и технические расчеты по проектам, технико-экономический анализ проекта
ДПК(У)-4	Способность разрабатывать учебно-методической документации для реализации образовательных программ

ПРИКАЗ

Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП/ОПОП
 _____ Ивашкина Е. Н.
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ02	Александров Артем Олегович

Тема работы:

Прогнозирование работы промышленной установки сернокислотного алкилирования изобутана олефинами	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	От 28.01.2022 г. № 28-93/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	09.06.2022 г.
--	---------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Объект исследования – установка сернокислотного алкилирования изобутана олефинами. Математическая модель процесса алкилирования.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Современные тенденции развития процесса алкилирования, твердые кислоты, сульфатированные оксиды, цеолиты, ионные жидкости, технологии алкилирования, жидкофазные катализаторы, сернокислое алкилирование, фтористоводородное алкилирование, ионные жидкости, твердофазные катализаторы, механизм реакции алкилирования

	термодинамика процесса алкилирования, характеристика сырья, мониторинг работы промышленной установки алкилирования в период ее стабильной работы, анализ полученных алкилатов, описание математической модели для проведения исследования, верификация модели, оптимизация процесса сернокислотного алкилирования с использованием модели
Перечень графического материала	

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Рыжакина Татьяна Гавриловна
Социальная ответственность	Сечин Андрей Александрович

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	01.02.2022 г.
---	---------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Ивашкина Елена Николаевна	д. т. н.		01.02.2022 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ02	Александров Артем Олегович		01.02.2022 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа природных ресурсов

Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология

Уровень образования магистратура

Отделение химической инженерии

Период выполнения Весенний семестр 2021/2022 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Обучающегося:

Группа	ФИО
2ДМ02	Александров Артем Олегович

Тема работы:

Прогнозирование работы промышленной установки сернокислотного алкилирования изобутана олефинами

Срок сдачи студентом выполненной работы:

09.06.2022 г.

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
27.09.2021 г.	Введение	10
16.10.2021 г.	Технология процесса жидкофазного алкилирования. Процесс алкилирования на твердых катализаторах. Характеристика объекта исследования. Кинетическая модель алкилирования. Термодинамические параметры процесса	10
13.12.2021 г.	Цель и задачи исследования. Функционирование установки сернокислотного алкилирования. Сравнение технологий алкилирования. Химизм процесса. Гетерогенные кислотные катализаторы процесса алкилирования.	20
09.03.2022 г.	Результаты проведенного исследования. Анализ экспериментальных данных технологического режима. Оценка влияния технологических параметров. Рекомендации по ведению технологического режима. Влияние режима работы установки на качество продуктового алкилата. Выявление зависимостей характеристик алкилата от технологических параметров, неконтролируемых в процессе технологической деятельности.	50
17.05.2022 г.	Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение». Раздел «Социальная ответственность». Заключение.	10

СОСТАВИЛ:**Руководитель ВКР**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Ивашкина Елена Николаевна	Д. Т. Н.		01.02.2022 г.

СОГЛАСОВАНО:**Обучающийся**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ02	Александров Артем Олегович		01.02.2022 г.

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

Обучающемуся:

Группа	ФИО
2ДМ02	Александров Артем Олегович

Школа	ИШПР	Отделение школы (НОЦ)	Отделение химической инженерии
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

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

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

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта.
2. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НТИ.
3. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	Проведение оценки экономической эффективности исследования.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

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

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.02.2022 г.
---	---------------

Задание выдал:

Руководитель ООП, должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	к. э. н.		01.02.2022 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ02	Александров Артем Олегович		01.02.2022 г.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Обучающемуся:

Группа	ФИО
2ДМ02	Александров Артем Олегович

Школа	ИШПР	Отделение (НОЦ)	Отделение химической инженерии
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 сернокислотного алкилирования Область применения: нефтеперерабатывающая промышленность
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	– Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 01.04.2019) – ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ сидя. – ГОСТ 12.4.011-89 (ССБТ). Средства защиты работающих. Общие требования и классификация
2. Производственная безопасность:	1. Отклонение показателей микроклимата; 2. Повышенный уровень шума; 3. Электрический ток; 4. Утечка вредных веществ; 5. Недостаточная освещенность рабочей зоны.
3. Экологическая безопасность:	Загрязнители атмосферы в процессе алкилирования: – сернистая кислота; – азота двуокись; – углеводороды непредельные C ₄ ; – изобутан; – гидроксид натрия; Загрязнители литосферы: – отработанная серная кислота; – смолы. Загрязнители гидросферы: – вода после промывки аппаратов; – бытовые стоки операторской.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	Перечень возможных ЧС: – взрыв парогазового облака, образованного при разгерметизации оборудования; – пожар в форме огненного шара при мгновенном разрушении технологического аппарата, содержащего углеводороды в

	<p>перегретом состоянии; – пожар пролива при разгерметизации аппарата, содержащего жидкие углеводородные фракции. Наиболее типичная ЧС: – разлив нефтепродуктов с загазованностью и последующим взрывом.</p>
--	---

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.02.2022 г.
--	---------------

Задание выдал:

Руководитель ООП, должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сечин Андрей Александрович	к. т. н.		01.02.2022 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ02	Александров Артем Олегович		01.02.2022 г.

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 135 с., 58 рис., 37 табл., 44 источника, 4 прил.

В ходе работы выполнено прогнозирование работы промышленной установки сернокислотного алкилирования изобутана олефинами при переработке сырья различного состава с использованием разработанной в ТПУ модели.

Предметом исследований являются физико-химические закономерности процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами.

Цель работы – прогнозирование работы промышленной установки сернокислотного алкилирования изобутана олефинами с использованием разработанной в ТПУ математической модели.

Актуальность работы обусловлена значительной потребностью рынка в качественных моторных топливах, в частности, высокооктановых компонентах автобензинах. Технология алкилирования позволяет получать компоненты экологически безопасные моторные топлива с высокими значениями октановых характеристик. Вместе с тем, для повышения выхода и качества получаемого алкилата требуется оптимизация параметров работы установки сернокислотного алкилирования, которая может быть выполнена с использованием метода математического моделирования.

Ключевые слова: алкилирование, моделирование, изобутан, бутан-бутиленовая фракция, алкилат, моделирование, прогнозирование.

Определения, обозначения, сокращения

ОЧИ – октановое число, рассчитанное исследовательским методом

ББФ – бутан-бутиленовая фракция

ОЧМ – октановое число, рассчитанное моторным методом

ППФ – пропан-пропиленовая фракция

Содержание

Введение.....	15
1 Литературный обзор	17
1.1 Современные тенденции развития процесса алкилирования.....	18
1.1.1 Твердые кислоты.....	19
1.1.2 Сульфатированные оксиды.....	19
1.1.3 Цеолиты.....	20
1.1.4 Ионные жидкости.....	21
1.2 Технологии алкилирования.....	22
1.2.1 Жидкофазные катализаторы	22
1.2.1.1 Серноокислое алкилирование.....	23
1.2.1.2 Фтористоводородное алкилирование	28
1.2.1.3 Ионные жидкости	31
1.2.2 Твердофазные катализаторы.....	35
2 Характеристика объекта исследования.....	37
2.1 Механизм реакции алкилирования	37
2.2 Термодинамика процесса алкилирования	41
2.3 Характеристика сырья	44
3 Экспериментальная часть.....	46
3.1 Мониторинг работы промышленной установки алкилирования в период ее стабильной работы	46
3.2 Анализ полученных алкилатов	55
3.3 Описание математической модели для проведения исследования	58
3.3.1 Верификация модели	63
3.3.2 Исследование влияния температуры	64
3.3.3 Влияние расхода сырья	69
3.3.4 Влияние расхода рециркулирующего изобутана.....	70
3.4 Прогнозирование работы промышленной установки серноокислотного алкилирования изобутана олефинами.....	71

4	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	75
4.1	Потенциальные потребители результатов исследования	75
4.2	Анализ конкурентных технических решений	75
4.3	SWOT-анализ.....	77
4.4	Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	81
4.5	Инициация проекта	82
4.6	Планирование управления научно-исследовательских работ.....	84
4.7	Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	87
4.8	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	92
5	Социальная ответственность.....	98
5.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	98
5.1.1	Специальные правовые нормы трудового законодательства.....	98
5.2	Производственная безопасность.....	99
5.2.1	Анализ выявленных вредных факторов при разработке, изготовлении и эксплуатации установки алкилирования	100
5.2.2	Расчет искусственного освещения	104
5.3	Экологическая безопасность	106
5.4	Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	108
	Заключение	110
	Список литературы	112
	Приложение А	117
	Приложение Б.....	130
	Приложение В.....	131
	Приложение Г	135

Введение

Современные технологии алкилирования представлены широким классом различных промышленных процессов, которые, несмотря на все различия, имеют принципиальный общий механизм. Среди проблем, общих для всех процессов алкилирования (получение компонентов бензина, этилбензола, кумола, линейных алкилбензолов), можно отметить наличие сопутствующих побочных реакций, что приводит к снижению селективности процесса и ухудшению качества продукции. Реконструкция существующих заводов на современные твердые катализаторы часто экономически нецелесообразна в связи с большими затратами на реконструкцию производства [39-41]. Поэтому в настоящее время нефтехимическая и нефтеперерабатывающие заводы столкнулись с проблемой повышения эффективности производства алкилатов. Эта сложная многокритериальная задача может быть решена с помощью метода математического моделирования [38].

Свыше 35% потребляемой продукции, поставляемой от нефтегазовой промышленности, на Российском потребительском рынке приходится на долю товарных бензинов. Суровые экологические требования к топливам увеличивают спрос на бензины с высоким значением октанового числа, что, в свою очередь, увеличивает спрос на алкилат [42].

Объектом исследования является установка сернокислотного алкилирования, результатом работы которой является высокооктановое топливо, не содержащее углеводородов ароматического и нафтенового строения. Основным компонентом алкилата является высокоразветвлённый изомер C_8 – 2,2,4-триметилпентан.

Для проведения исследований процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами и работы установки алкилирования использована математическая модель ТПУ, которая позволяет рассчитать выход и октановое число алкилата при различных технологических условиях процесса и

переменном составе олефиновой и изобутановой фракций. Для проведения исследований необходимо выполнить следующие задачи:

- 1) Выполнить анализ данных промышленных и лабораторных испытаний проб сырья и продуктов установки алкилирования, технологических режимов работы основных аппаратов;
- 2) Выявить закономерности влияния технологических параметров процесса на качество получаемой продукции;
- 3) Выполнить прогнозные расчеты показателей процесса алкилирования с использованием математической модели и сделать рекомендации по повышению эффективности работы промышленной установки.

Целью работы является прогнозирование работы промышленной установки сернокислотного алкилирования изобутана олефинами с использованием разработанной в ТПУ математической модели.

Математическая модель процесса сернокислого алкилирования изобутана олефинами позволяет повысить эффективность управления процессом, снизить риски производства и увеличить экономические показатели.

1 Литературный обзор

В нефтепереработке процесс алкилирования активно используется для получения бензинов с высоким значением октанового числа из непредельных углеводородных газов. В основе данной технологии лежит реакция присоединения к алкену алкана с получением углеводородов изо-строения с высоким значением октанового числа. Необходимо отметить, что самое большее распространение в данной сфере в качестве сырья получила ББФ, получаемая в каталитическом крекинге.

Открытие процесса алкилирования произошло в 1932 году в Государственном институте высоких давлений. Ипатьев В. Н. и Гроссе А. В. взяли в качестве примера реакцию алкилирования гексанов этеном. Изначально роль катализаторов исполняли вариации кислоты Льюиса с алюминием или бором, промотируемые хлорной кислотой. Однако вскоре они были вытеснены серной кислотой, которая стала активно применяться на промышленных установках алкилирования уже в конце тридцатых годов, а первый процесс промышленного масштаба был запущен в 1938 году [1]. В 1942 году благодаря Филлипсу в эксплуатацию была введена установка с использованием фтористого водорода в качестве катализатора [2].

Преимуществом фтористого водорода перед серной кислотой в качестве катализатора процесса алкилирования является более глубокое растворение алкана, вследствие чего увеличивается скорость реакции и отношение алкан:алкен, а также снижается количество побочных реакций. Также необходимо учитывать высокий расход серной кислоты во время реакции, который составляет от 5 до 7 килограмм на 100 литров алкилата. Такое большое значение расхода катализатора обычно объясняют протекающей побочной реакцией, вызывающей восстановление сульфатов с выделением воды, которая разбавляет серную кислоту [3]. На некоторых установках объемное соотношение катализатор (серная кислота): углеводороды принимается равным 1:1.

В общих чертах, фтористоводородное алкилирование отличается от сернокислого по двум основным критериям: температура реакции (выше при использовании плавиковой кислоты в качестве катализатора) и содержание катализатора в алкилате (объясняется летучей способностью фтористоводородной кислоты).

Однако стоит отметить, что существенным недостатком фтористого водорода по сравнению с серной кислотой является большая, чем у серной кислоты, токсичность, а также высокая коррозионная активность.

И для серной кислоты, и для фтористого водорода важно отметить и другие недостатки:

1. Необходимость в отмыве алкилата после проведения реакции.
2. Требования к экологически правильной нейтрализации «кислых» газов и «кислых» стоков.
3. Утилизация отработанной кислоты.
4. Опасность из-за высоких показателей токсичности и коррозионной агрессивности для сосудов, трубопроводов и т.п.
5. Экологическая напряженность, вредный и опасный фактор условий труда.

Для сравнения в таблице 1 приведены значения октановых чисел алкилата в зависимости от катализатора, а также от состава исходного олефина [4].

Таблица 1 – Октановые числа алкилата

Олефин	ОЧИ		ОЧМ	
	HF	H ₂ SO ₄	HF	H ₂ SO ₄
Пропен	91-93	91-92	89-91	90-92
Бутен-1	90-91	97-98	88-89	93-94
Бутен-2	96-97	97-98	91-92	93-94
Изобутен	94-95	94-95	91-92	92-93
Пентены	90-92	89-92	88-89	88-90

1.1 Современные тенденции развития процесса алкилирования

Указанные недостатки формируют интерес к разработке более простой и чистой технологии алкилирования.

Одним из подобных решений стала разработка твердокислотных катализаторов. Важным преимуществом данных катализаторов являются их низкие коррозионная активность и токсичность. С использованием кислот Льюиса была открыта реакция алкилирования. Роли других твердокислотных катализаторов могут выполнять цеолиты [8], сульфатированный диоксид циркония [9], смешанные оксиды и гетерополикислоты [10], кислотные смолы [11].

Для сравнения кислотности по Брэнстеду в неводных средах ученые Хамметт и Дейруп разработали концепцию кислотности Гаммета H_0 (pK_{BH^+} при бесконечном разбавлении), в которой наиболее отрицательное число указывает на более высокую кислотность с использованием экспоненциальной шкалы \log_{10} [22].

1.1.1 Твердые кислоты

Самым известным гетерогенным катализатором реакции алкилирования является хлорид алюминия. Высокая активность данного катализатора нивелируется низкой селективностью из-за преобладания в процессе реакций диспропорционирования, изомеризации, крекинга [30]. В ходе процесса алкилирования с использованием данного катализатора выход изооктановых молекул различного строения составляет максимум 30 процентов.

1.1.2 Сульфатированные оксиды

Данный вид катализатора получается путем обработки соответствующего оксида металла с помощью серной кислоты, сульфата аммония, а также оксидами серы IV и VI. Такие катализаторы обладают высокой активностью и устойчивостью к дезактивации.

Сульфатированный диоксид циркония проявляет сильнейшую кислотную активность по функции кислотности Гаммета ($H_0 \leq -16,04$), но по сравнению с сульфитированным оксидом алюминия ($H_0 \leq -14,5$) является менее жаростойким, более дорогим и менее устойчивым к фазовому переходу во время

подготовки к реакции. В свою очередь, оксид алюминия показывает меньшие значения кислотной активности. Также диоксид циркония проявляет гораздо более высокую активность и стабильность при конверсии, нежели цеолитные катализаторы [12]. В сульфитированных оксидах высокое значение играет количество серы. Наилучшие показатели достигаются при монослойном покрытии поверхности, дальнейшее увеличение количества серы вызывает накопление сульфат-ионов на поверхности и соответственно снижение каталитической активности и более быстрой дезактивации. В таблице 2 указаны показатели активности различных типов катализатора.

Таблица 2 – Сравнение активностей сульфитированных катализаторов [31]

Образец	Конверсия изобутена, % объем.		Селективность, % объем.	
	После 0,5 ч.	После 1 ч.	C ₅ – C ₈	C ₉₊
AlS-Zr-4	90,46	89,79	49,45	50,55
Al-ZrO ₂ -2	98,74	98,92	10,56	89,44
Al-ZrS	98,32	97,80	43,51	56,49

1.1.3 Цеолиты

Наибольшей эффективностью среди различных твердокислотных катализаторов алкилирования обладают цеолиты. Принято считать, что высокая эффективность исходит из большого размера пор [13]. Цеолит катализирует основную стадию процесса алкилирования (рис. 6), но подвергается достаточно скорой дезактивации. Замедлить данный негативный процесс позволяет использование металл-замещенного Y-цеолита с алкилхлоридом в качестве инициатора карбокатиона, так как катион металла играет роль кислотного центра Льюиса и образует галогенид металла в присутствии аналогичного галогенида алкила (рис. 6). Полученный алкоксид, связанный с каркасом цеолита, действует как катион и способен принимать участие в реакции [14].

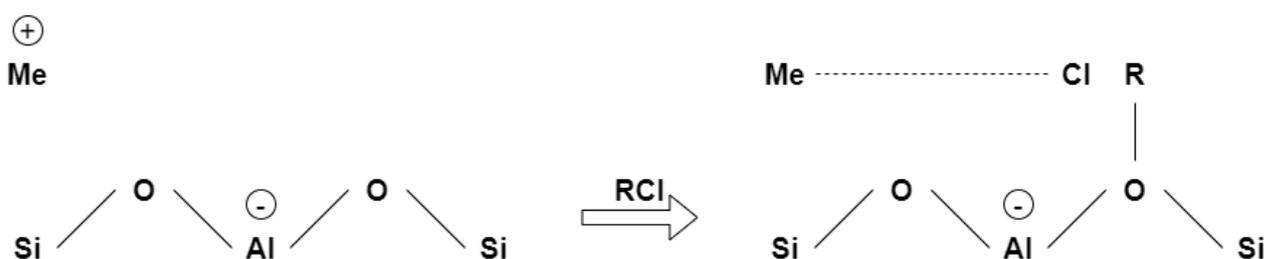


Рисунок 1 – Образование алкоксида

1.1.4 Ионные жидкости

Существуют жидкофазные катализаторы с более высокими показателями кислотности, нежели традиционные серная и фтористоводородная кислоты. В технологии ISOALKY используется современная ионная жидкость на основе хлоралюмината.

В 2005 году компания Honeywell UOP начала исследовательские работы по ионно-жидкостным катализаторам. В 2009 году была запущена программа разработок катализатора для процесса алкилирования с последующим строительством пилотной установки. Демонстрационная установка была показана в 2014 году. Альянс UOP и фирмы Chevron был образован в марте 2016 года с целью лицензирования данной технологии. Уже в сентябре было принято решение перестроить существующую установку HF-алкилирования с мощностью 5000 баррелей/сутки в НПЗ мощностью 53000 барреля/сутки в городе Солт-Лейк-Сити, штат Юта. Проект начался в 2018 году. Построенный завод будет крупнейшим применением ионных жидкостей в промышленности.

Катализатор ионно-жидкостного алкилирования может быть охарактеризован общей формулой Q^+A^- , где Q^+ является аммоний или фосфоний катионом, а A^- является отрицательно заряженным ионом, например: $[AlCl_4]^-$, $[Al_2Cl_7]^-$, $[GaCl_4]^-$, $[Ga_2Cl_7]^-$ или $[Ga_3Cl_{10}]^-$ (рис. 2).

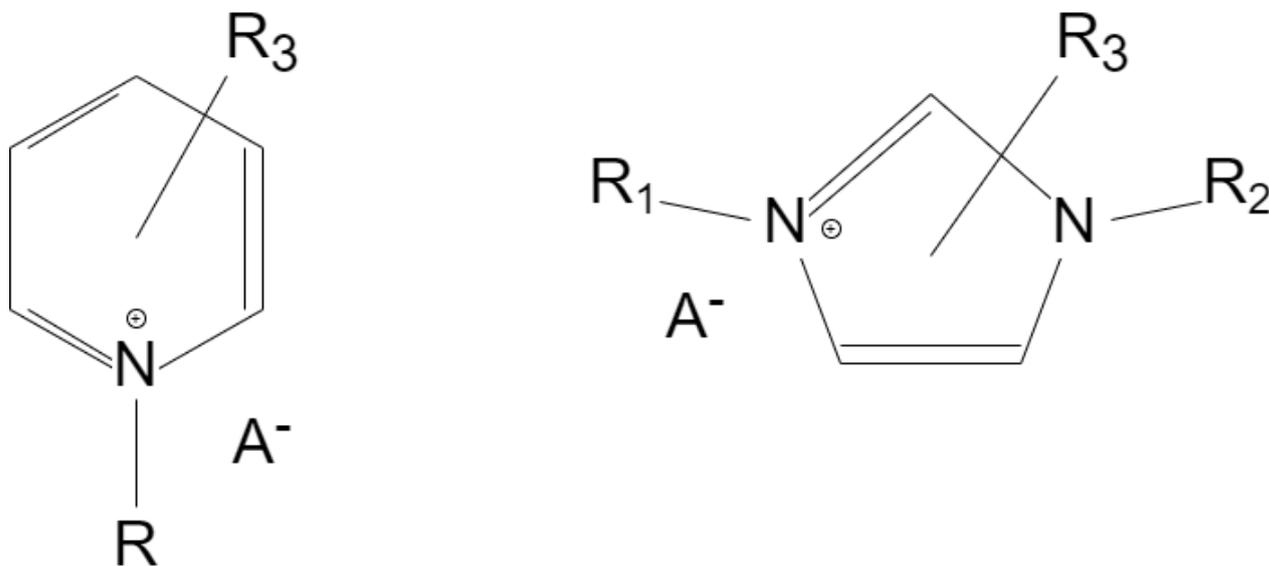
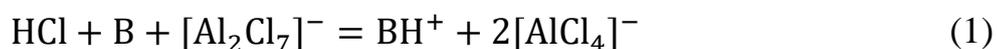


Рисунок 2 – Структуры ионных жидких катализаторов

В общем смысле ионно-жидкостный катализатор представляет собой жидкую соль (состоящую только из положительных и отрицательных ионов) при температуре окружающей среды. Для него характерны типичные свойства соли: отсутствие измеримого давления пара, стабильность при длительном хранении, низкая растворимость в углеводороде, высокая гидролизуемость в присутствии воды.

Незначительное количество безводного HCl сокатализатора помещают на месте путем добавления небольшого количества органического хлорида. Такая система в общем случае описывается как безводный, основанный на хлориде алюминия катализатор, промотированный безводной кислотой HCl по Брэнстеду. В совокупности данная каталитическая система может проявлять характеристик суперкислоты.

Следы HCl приводят к координации HCl с $[Al_2Cl_7]^-$ -анионами и к образованию свободных суперкислых протонов, где В – основание либо акцептор протона, который может быть олефиновым для процесса алкилирования.



Ученые Смит, Ма, Джонсон измеряли кислотность протонов по Гаммету в ионных жидкостях этилметилмидазольных комплексов хлоралюмината с $AlCl_3$ в концентрации 0,55 моль [23]. Джонсон утверждает, что кислотность данной системы имеет $H_0 = -14$, тогда как Смит сообщает о результатах измерения кислотности, равных $H_0 = -18$. Учитывая, что серная и фтористоводородная кислота имеют -10,6 и -10,7 соответственно, существуют основания утверждать, что HCl, растворенная в ионной жидкости, имеет кислотность как минимум на три порядка выше, нежели традиционные катализаторы алкилирования.

1.2 Технологии алкилирования

1.2.1 Жидкофазные катализаторы

На сегодняшний день установок с использованием серной кислоты примерно в два раза больше аналогичных установок, но с использованием в

качестве катализатора фтористого водорода [5]. Однако процессы, использующие серную кислоту в качестве катализатора, составляют около 45 процентов от общемировой мощности. Оставшиеся 55 процентов приходятся на алкилирование с использованием фтористоводородной кислоты (таблица 3) [7].

Таблица 3 – Основные промышленные процессы алкилирования

Лицензиары	Катализатор
Philips Petroleum Co.	HF
UOP	HF
Stratco Inc	H ₂ SO ₄
Kellogg	H ₂ SO ₄
Exxon-Mobil	H ₂ SO ₄

В российской нефтеперерабатывающей промышленности используется 8 установок алкилирования алканов на серной кислоте и всего одна – на фтористоводородной [6]. Это связано с уже описанными ранее более высокими рисками эксплуатации фтористоводородной кислоты.

1.2.1.1 Сернокислородное алкилирование

Перед началом реакции алкилирования сырье предварительно очищается от следов влаги, а после смешивается с циркулирующим изобутаном. Очищенное и охлажденное сырье поступает в реактор с последующим смешиванием с серной кислотой с образованием эмульсии углеводородов и серной кислоты, которая непрерывно циркулирует в реакторе с высокой скоростью. Рециркуляция позволяет снизить интенсивность нежелательных реакций, например, полимеризации, путем поддержания реакции между олефинами и изобутаном, при этом повышая качество алкилбензина и снижая расход серной кислоты.

Часть эмульсии выводится в сепаратор с целью отделения от нее углеводородной фазы. Кислота, оставшаяся после отделения, возвращается в реактор. Для поддержания требуемой концентрации серной кислоты часть возвращаемой кислоты выводится из цикла, а в реактор подается свежая серная кислота по объему равная количеству выведенной. Отработанная серная кислота удаляется в отстойник, который обеспечивает полное разделение кислоты и

углеводородов. Далее кислота направляется на регенерацию. Нейтрализация сопутствующих кислых газов происходит при их контакте с циркулирующим щелочным раствором в нейтрализаторе. Различные стоки с установки, кислые стоки и стоки воды перед сливом их в канализацию требуют регуляции их pH. Регуляция осуществляется подачей либо щелочи, либо кислоты в общую емкость.

Требуемый съем теплоты реакции обеспечивается удержанием углеводородов в жидкой фазе. В результате данных действий обеспечивается постоянная концентрация изобутана в зоне реакции и минимизируется его циркуляция. При этом часть потока реакционной смеси испаряется, а общая температура потока может снижаться при этом ниже нуля. Для разделения жидкой и паровой фазы предусматривается блок сепарации, жидкая фаза в котором откачивается на охлаждение с последующей промывкой.

Суммарная реакционная смесь содержит следы кислоты, кислых эфиров и нейтральных эфиров, образованных при реакции серной кислоты с олефинами. Данные соединения необходимо удалять ввиду возможной коррозии и загрязнения оборудования. Для этих целей используют свежую серную кислоту, которая смешивается с сырым алкилатом.

Очищенные от эфиров углеводороды поступают на щелочную промывку для гидролиза нейтральных эфиров, которые не удаляются в ходе кислотной промывки, и свободной кислоты. Повышенная температура и щелочность среды усиливают разложение эфиров. Обработанная реакционная смесь направляется на водную промывку для удаления следов щелочи и продуктов ее нейтрализации.

Для получения готового продукта из смеси необходимо удалять изобутан. Для этого предусмотрена колонна деизобутанизации. Пары продукта с верха колонны конденсируются и накапливаются для дальнейшего их смешивания с исходным сырьем перед началом реакции. Часть конденсированного изобутана поступает в качестве орошения на верхнюю тарелку колонны. При этом поток продукта куба поступает в дебутанизатор, где происходит отделение бутановой

фракции и алкилбензина. После этого для получения готового алкилбензина необходимо его охлаждение.

Общая схема процесса сернокислого алкилирования выглядит следующим образом (рис. 3)

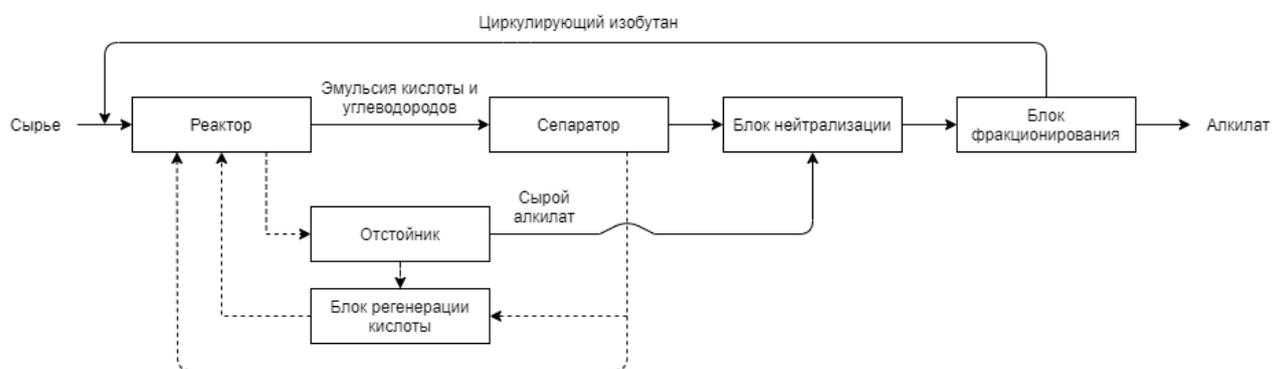


Рисунок 3 – Блок-схема сернокислого алкилирования

На сегодняшний день существует две разновидности сернокислого алкилирования [15]. Первая технология, владельцем которой является фирма Exxon, предполагает автоматическое охлаждение реакционной смеси. В данном случае испарение изобутана вызывает охлаждение эмульсии в реакторе. Фирма Stratford предлагает охлаждение реакционной смеси с использованием жидкого теплоносителя. В этом случае охлаждение реактора обеспечивает холодильная установка.

Общая схема процесса фирмы Exxon с автоматическим охлаждением показана на рисунке 4. Олефиновое сырье подается в первый реактор каскада вместе с рециркулирующей кислотой и хладагентом. Свежие и рециклированные изобутаны распределяются в каждый реактор каскада. Испаренные газы сжимаются и возвращаются в реактор вместе со свежим олефином сырьем, которое охлаждается этим потоком. Средняя концентрация изобутана, циркулирующего в системе, равняется 50-70 объемным процентам. Температура процесса колеблется между 4 и 10 градусами Цельсия. Концентрация кислоты в эмульсии должна находиться на уровне 50-60 объемных процентов, а массовая концентрация кислоты должна составлять 90-92 процента [16].

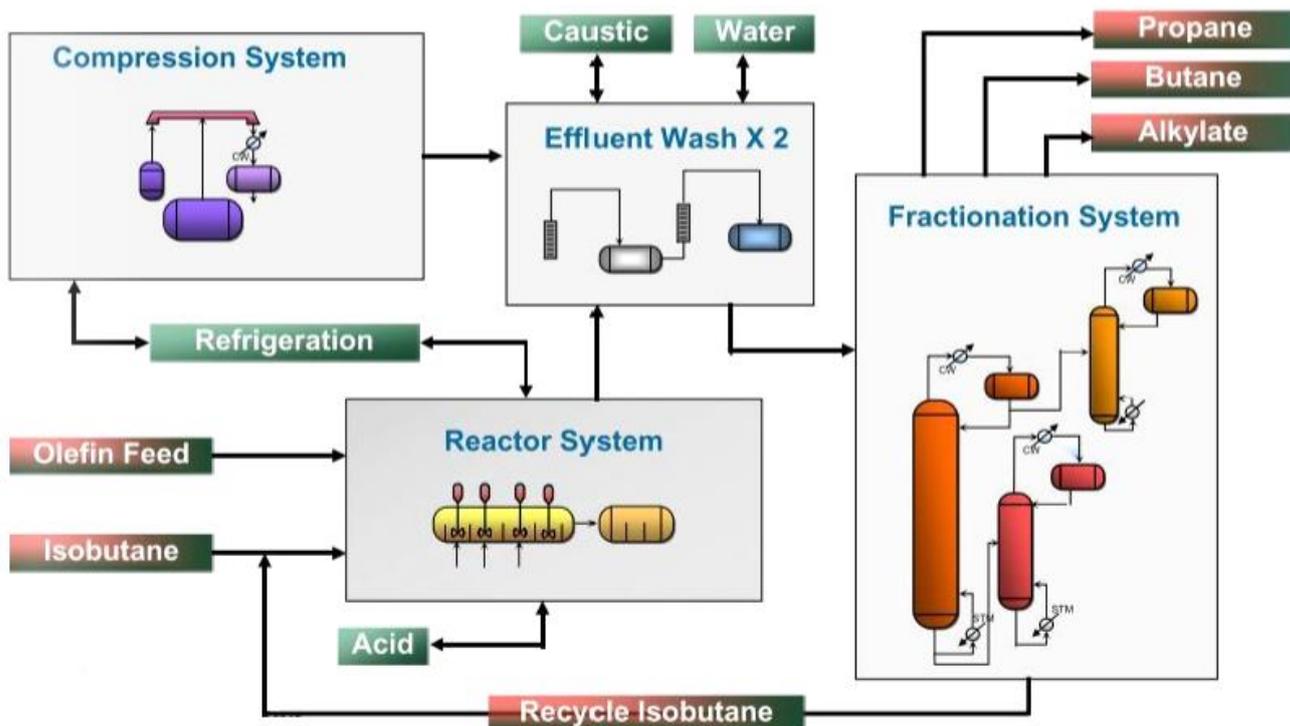


Рисунок 4 – Блок-схема сернокислого алкилирования фирмы Еххон

В 2019 году компании Еххон и Ахенс подписали альянсное соглашение о сублицензии на технологию алкилирования серной кислоты, которая принадлежала Еххон [17]. Данное соглашение подразумевает изменение блока алкилирования, который включает также подготовку исходного сырья, непосредственно алкилирование и изомеризацию н-бутана. Предполагаемый схематичный вид процесса по новому соглашению показан на рисунке 5.

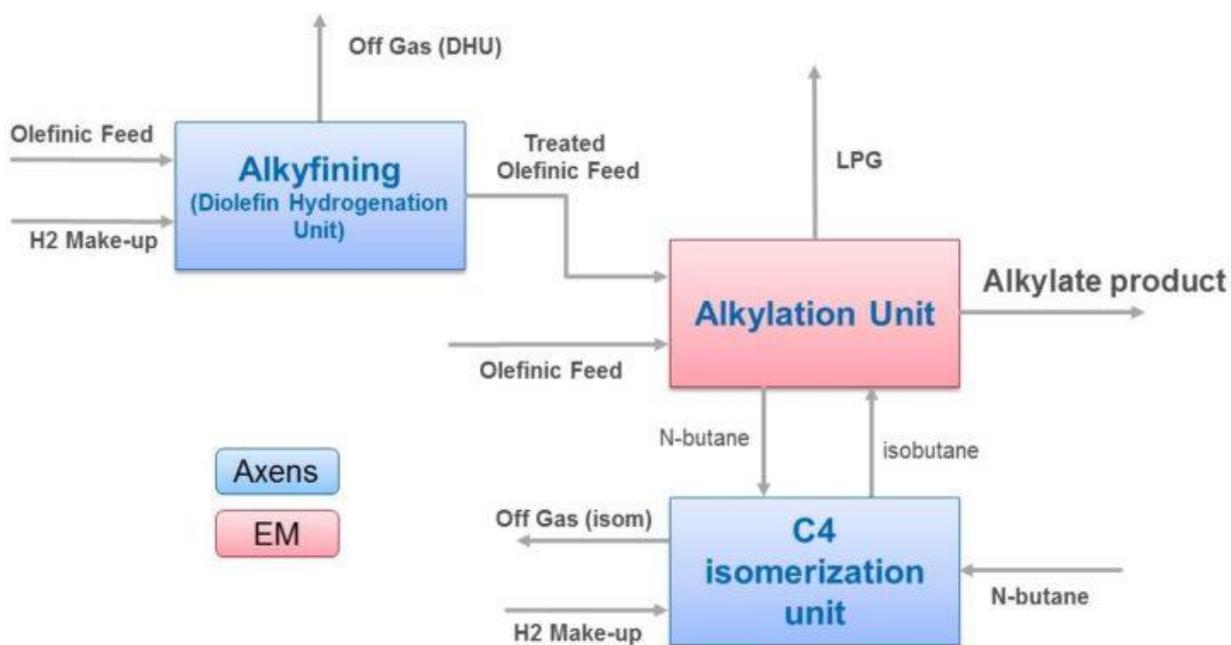


Рисунок 5 – Блок алкилирования с использованием технологий Axens

Ключевой разницей в технологии сернокислого алкилирования фирмы Stratco является метод охлаждения реакционной смеси, который заключается в подаче хладагента с холодильной установки, в отличие от охлаждения посредством испарения углеводородных газов. В связи с этим, давление в системе примерно в 6 раз выше для предотвращения испарения углеводородов. Примерно 75 холодильных установок алкилирования Stratco находятся в коммерческой эксплуатации на нефтеперерабатывающих заводах всего мира. Блок-схема данного процесса изображена на рисунке 6.

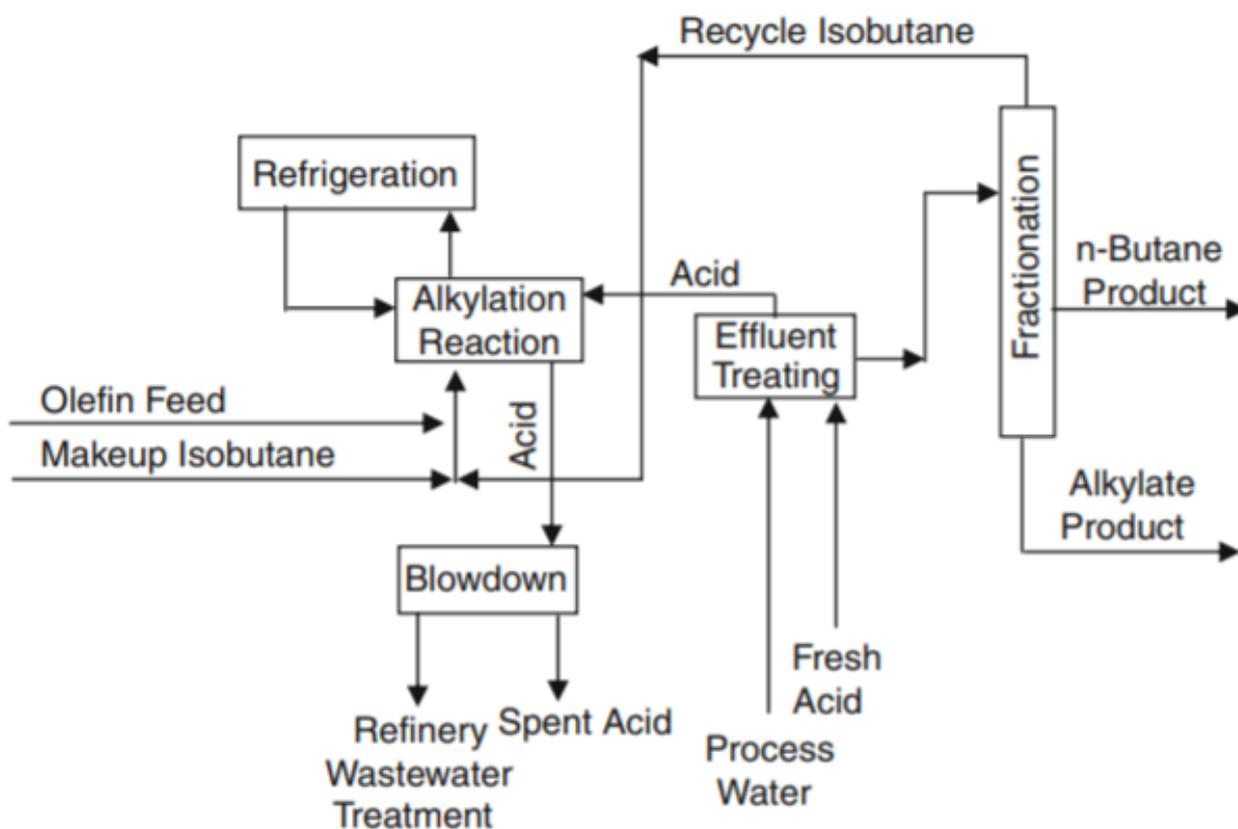


Рисунок 6 – Блок-схема сернокислого алкилирования фирмы Stratco

«Effluent treating» является блоком очистки вод, где свободная кислота и алкилсульфаты выделяются во избежание коррозии и загрязнения. Блок «Blowdown» удаляет сточные воды завода и отработанную серную кислоту. В процессе охлаждения потока используется реактор, изображенный на рисунке 7. Рабочее колесо (impeller) служит для образования эмульсии.

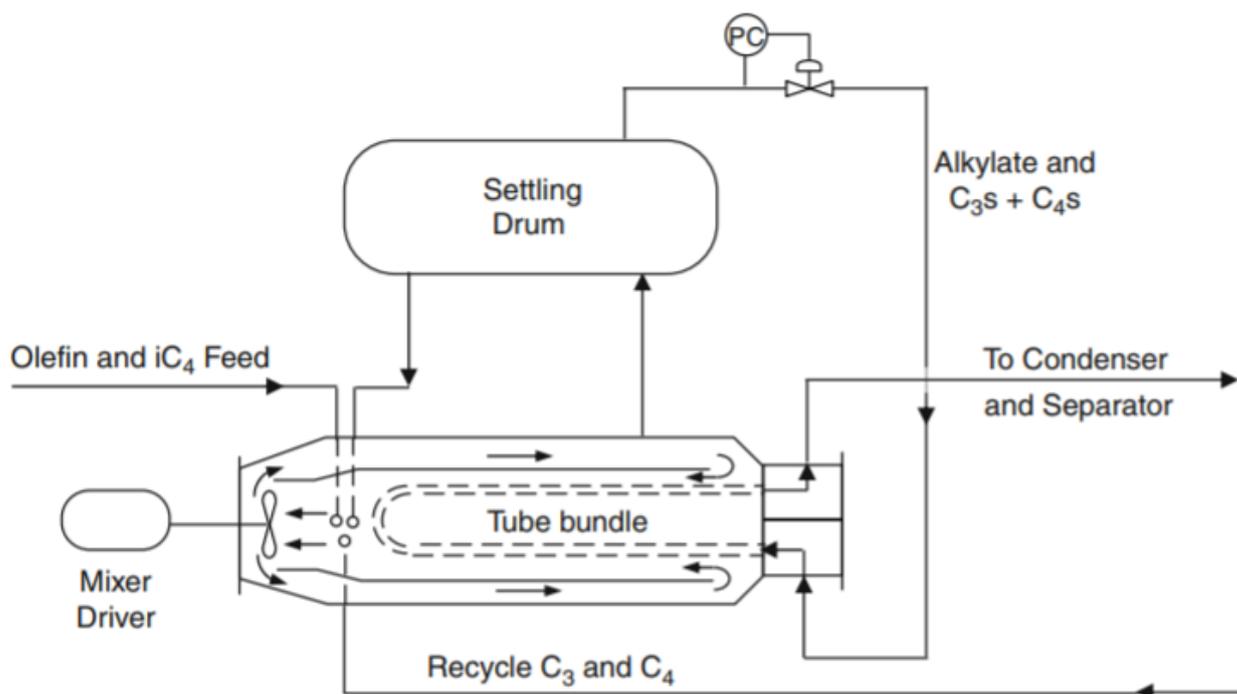


Рисунок 7 – Реактор фирмы Stratco

1.2.1.2 Фтористоводородное алкилирование

На сегодняшний день, говоря о фтористоводородном алкилировании, чаще всего подразумевают две фирмы – Phillip и UOP. Особенностью технологии данного вида алкилирования является отсутствие механического смешивания кислоты и реакционной смеси, в отличие от технологии сернокислого алкилирования. Конструкция реакторов в данном случае значительно проще ввиду низкой вязкости и высокой растворимости изобутана в кислоте. Эмульсия кислоты и углеводородов получается путем закачки сырья в фазу плавиковой кислоты через сопла в нижней части реактора. Температура реакции выше и составляет 30 градусов Цельсия. Это позволяет использовать воду в качестве теплоносителя для реактора. Беспокойство вызывают высокие показатели выбросов паров фтористоводородной кислоты, которые опасны для человека и могут вызывать повреждение тканей.

В процессе Phillip углеводородная фаза, пребывающая в реакторе от 20 до 40 секунд, направляется в главную колонну фракционирования для получения стабилизированного алкилата. Общая схема процесса указана на рисунке 8.

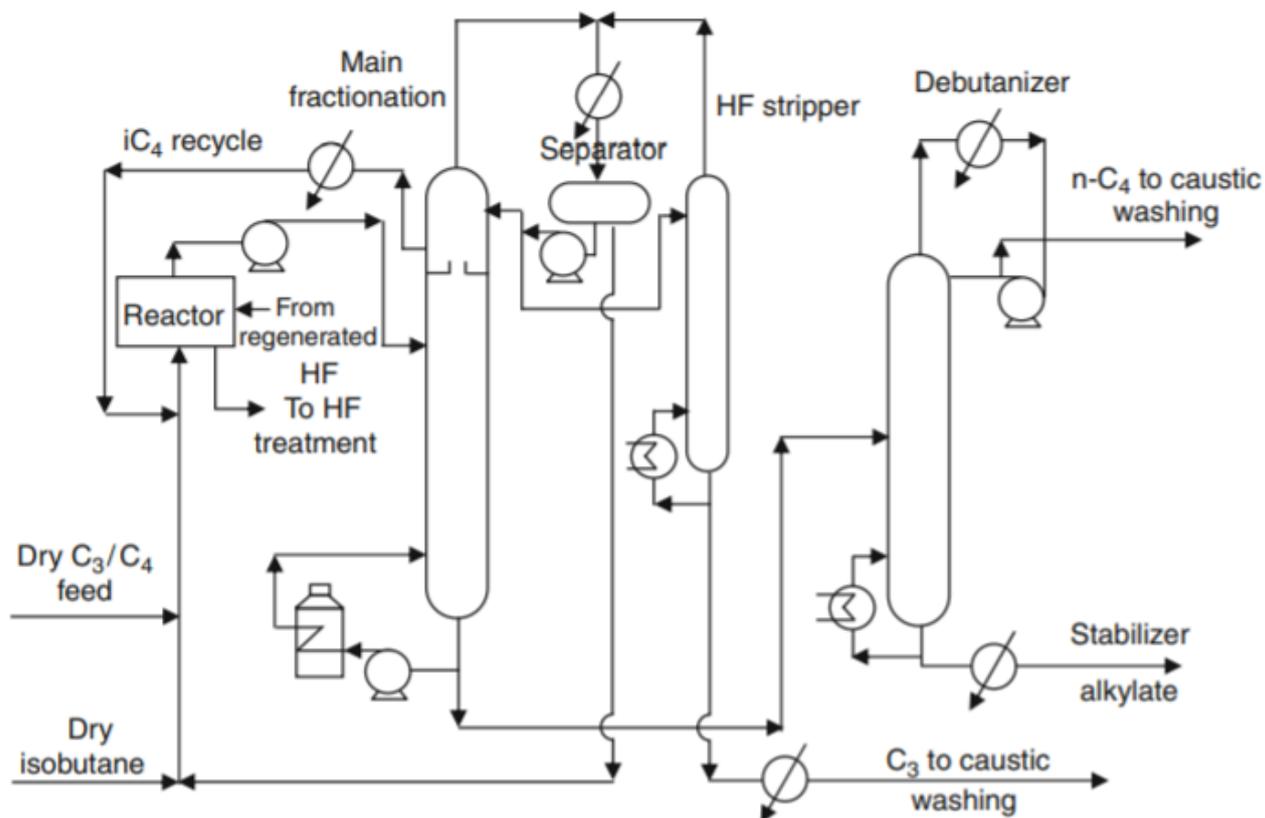


Рисунок 8 – Схема фтористоводородного алкилирования фирмы Phillip

Следует отметить технологию фирмы UOP, занимающейся фтористоводородным алкилированием (рис. 9). Потoki исходных олефинов и изобутана, как и в сернокислом алкилировании, сушатся для удаления влаги перед их смешиванием с циркулирующим потоком изобутана. Смесь подается в реактор (isothermal reactor), где происходит ее сильное диспергирование поступающим потоком кислоты. Реакция происходит с высокой скоростью, далее смесь поступает в зону отстаивания. В отстойнике (settler) катализатор отделяется как нисходящая фаза, под действием силы тяжести проходит через охладитель и возвращается в реактор. Углеводородная фаза из отстойника, содержащая пропан, рециркулируемый изобутан, н-бутан и алкилат, загружается в главную ректификационную колонну (main fractionator). Пропан высокой чистоты направляется в верхнюю часть колонны для его прохождения через блок отпарной колонны (HF-stripper), дефторирования и очистки от КОН (Defluorinator and КОН treater) перед его извлечением. Рециркулируемый изобутан отводится со стороны ректификационной колонны и возвращается на вход в реактор после смешивания с исходным очищенным от влаги олефином и

изобутаном. Н-бутан отбирается в виде пара, конденсируется и обрабатывается КОН перед извлечением. Алкилатный продукт получается из нижней части ректификационной колонны. Катализатор HF регенерируется посредством удаления тяжелых масел (смола) [18].

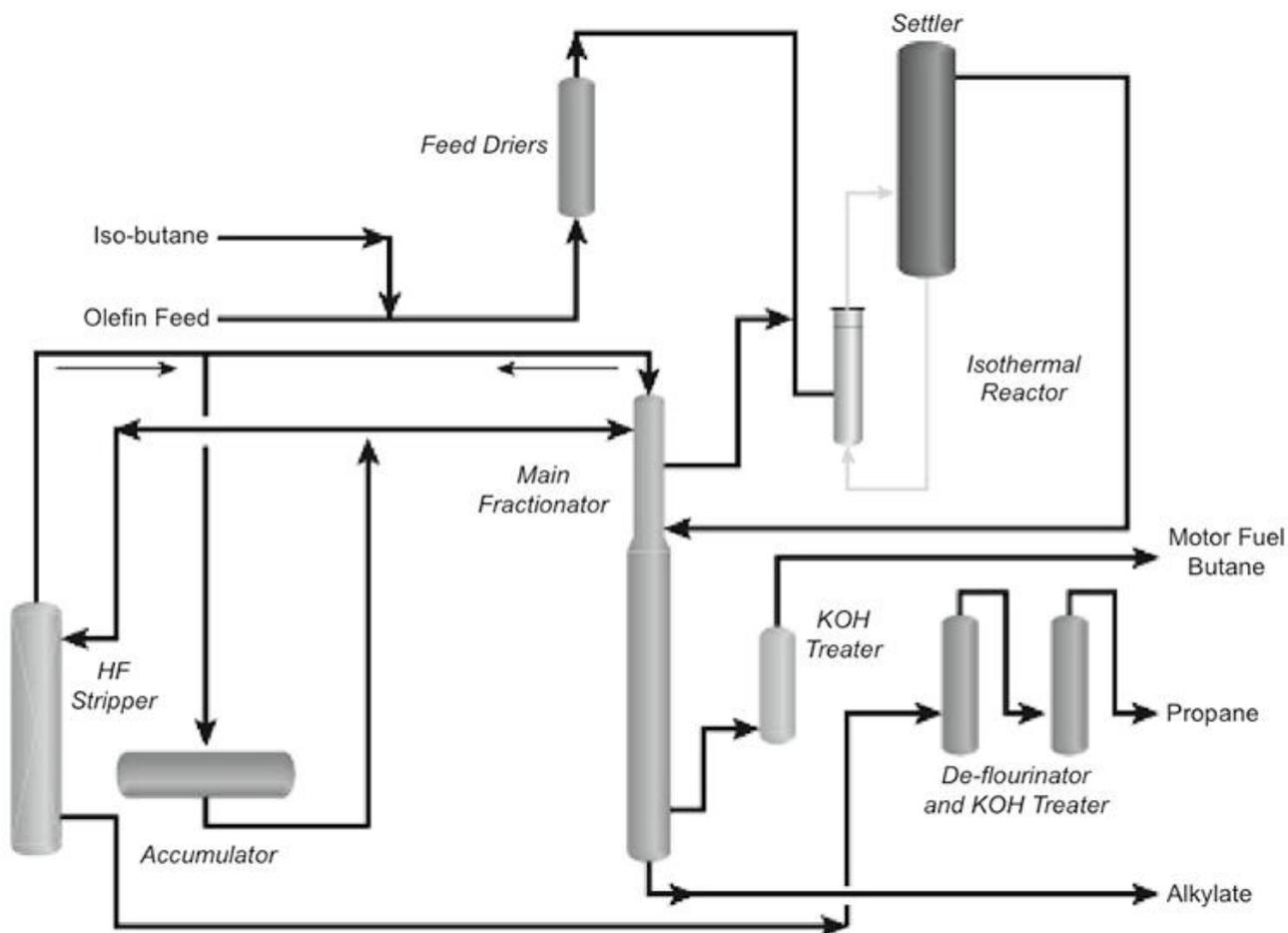


Рисунок 9 – Процесс фтористоводородного алкилирования фирмы UOP

Технология внутренней регенерации кислоты, как утверждает источник [19], практически полностью устранила необходимость в регенераторе кислоты и снизила общее потребление кислоты. Регенератор кислоты был оставлен в конструкции для упрощения пуска установки, а также в период, когда сырье имеет аномально высокие уровни загрязнителей, например, серы и воды. Источником тепла для нижней части регенератора является перегретый изобутан из паров бокового среза депропанизатора.

Выпуск кислотосодержащих паров в обычную систему сброса газа нецелесообразен из-за проблем с коррозией и запахом, а также из-за других проблем, связанных с окружающей средой и безопасностью. Система состоит из

скруббера сбросного газа, резервуара для смеси КОН, циркуляционных насосов и резервуара для регенерации КОН. Все отводы кислоты и предохранительные клапаны подключены к этой предохранительной секции. Газы проходят через скруббер и вступают в контакт с циркулирующим раствором КОН для нейтрализации HF. После нейтрализации кислоты газы можно безопасно выпускать в факельную систему нефтепереработки. КОН периодически регенерируют в резервуаре для регенерации с использованием извести для образования фторида кальция и КОН. Фторид кальция оседает на дно резервуара и направляется в резервуар нейтрализации, где обрабатывается кислая вода из кислых канализационных стоков и небольшие количества кислоты из технологических стоков. Известь используется для преобразования любых фторидов во фторид кальция до того, как сточные воды будут сброшены в канализационную систему нефтеперерабатывающего завода.

Современная изотрипперная установка извлекает изобутан относительно высокой чистоты в виде побочного продукта, который рециркулирует в реактор. Этот рецикл практически не содержит кислоты, что сводит к минимуму нежелательные побочные реакции с олефиновым сырьем до входа в реактор. Небольшая секция ректификации наверху изотриппера обеспечивает более эффективное удаление пропана.

1.2.1.3 Ионные жидкости

В 2019 году компания Sinochem Hongrun Petrochemical Co., Ltd. объявила, что будет использовать технологию алкилирования ионных жидкостей ISOALKY [20]. Эта технология является первой за 75 лет успешной технологией жидкофазного алкилирования.

Промышленный процесс включает в себя пять основных разделов (рис. 10). Из них традиционными блоками являются блок обработки сырья и блок очищения и переработки продукта. Реактор алкилирования и сепаратор жидкой фазы, блок регенерации ионного жидкого катализатора и блок отделки продукта

являются уникальными среди традиционных промышленных способов получения алкилата [21].

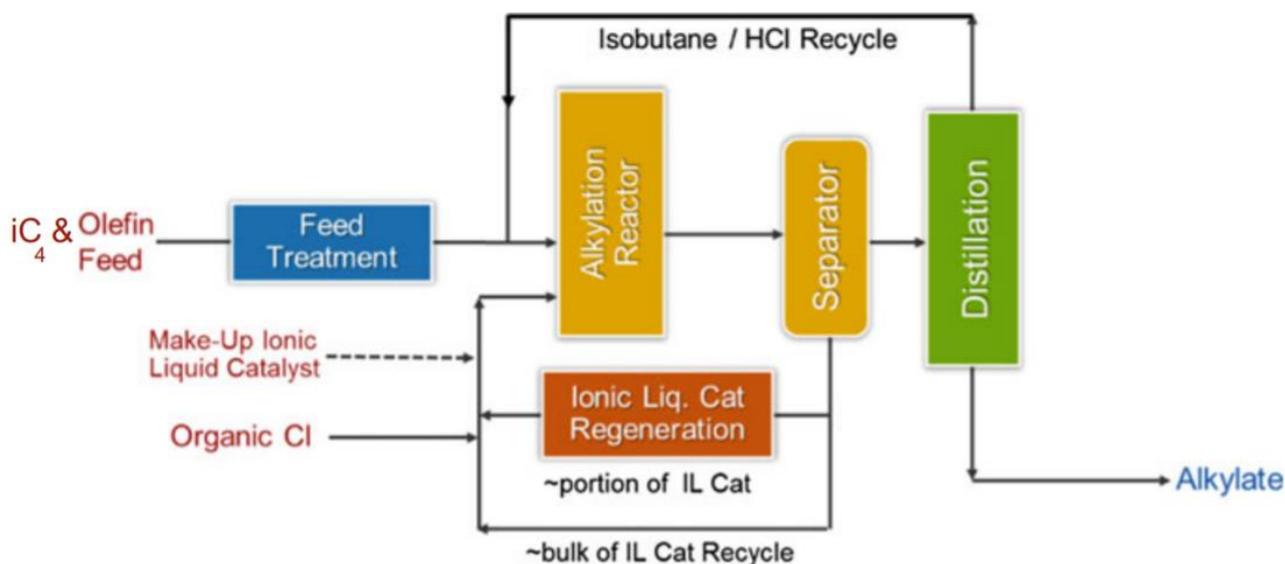


Рисунок 10 – Общая схема технологии ISOALKY

Благодаря значительно более высокой кислотности катализатора ISOALKY по сравнению с традиционными катализаторами, данная технология требует гораздо меньший объем катализатора и более короткое время пребывания в реакторе. Реактор ISOALKY работает с каплями ионно-жидкостного катализатора (примерно 3–6 объемных процентов), которые диспергированы в непрерывной углеводородной фазе. Это существенно отличается от обычного процесса, где непрерывной фазой является кислота. Для серной кислоты объемный процент в реакционной смеси обычно составляет более 50 процентов, а для фтористоводородной – от 60 до 75. Исходя из совокупности объема катализатора и времени пребывания в смеси ионно-жидкостный катализатор примерно в 60 раз активнее сернокислого катализатора. Немаловажную роль играет и широкий температурный диапазон действия ISOALKY-катализатора — от минус 1 до 50 градусов Цельсия.

С использованием данной технологии можно добиться увеличения значения исследовательского октанового числа на два пункта по сравнению с сернокислым алкилированием (рис. 11) при сопоставимых температурах в реакторе со смешанным олефиновым сырьем C_4 , разбавленным с iC_4 как 1 к 10 [24]. Однако технология требует селективной гидроизомеризации исходного

олефина, которая превращает 1-бутен в 2-бутен для достижения высокого октанового числа. Алкилирование чистого пропенного сырья, чистого изобутового сырья, смеси пропена и бутена в объемных долях 1 к 1, например, с нефтеперерабатывающего завода, а также смеси бутена и пентена в объемном соотношении 20 к 80 показали аналогичные удовлетворительные результаты.

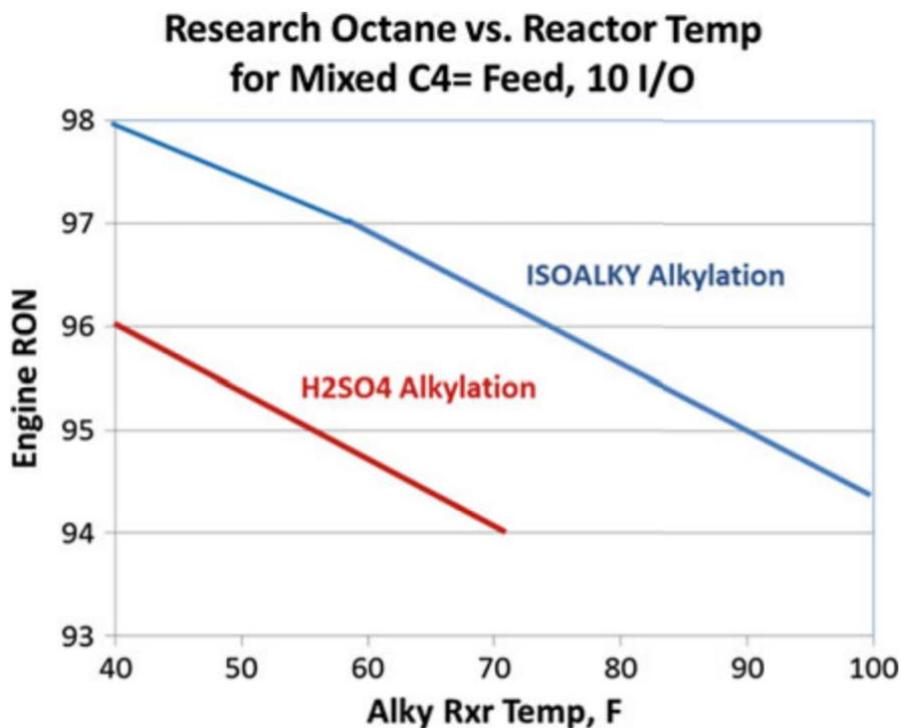


Рисунок 11 – Сравнение значений исследовательского октанового числа

В ходе реакции алкилирования происходят нежелательные реакции, например, образование «связанного полимера», известного как «красное масло», который копится в катализаторе. Он образуется в ходе побочной реакции олефинов и кислотного катализатора и состоит из ненасыщенного тяжелого углеводорода с гетероатомной функциональностью, которая зависит от природы катализатора ($-\text{SO}_4$ для сернокислого, $-\text{F}$ для фтористоводородного и $-\text{Cl}$ для ISOALKY алкилирования). Данное соединение образует неразделимые эмульсии с углеводородной фазой, которая обладает кислыми свойствами и буквально разъедает оборудование перегонки и отделения углеводородных продуктов. Такую ситуацию называют кислотным разгоном [26]. Вследствие малого объема катализатора ISOALKY и его ограниченной растворимостью в углеводородной

фазе риск данной ситуации гораздо меньше при использовании технологии ISOALKY.

В таблице 4 представлены основные условия алкилирования с использованием технологии ISOALKY. Реакция алкилирования в данном случае происходит на границе раздела капель ионно-жидкостного катализатора и углеводородной фазы.

Таблица 4 – Технологические параметры ISOALKY алкилирования

Параметр	Значение
Реакционная среда	Непрерывная фаза углеводородов и капель ионно-жидкостного катализатора
Температура	-1 – 50 °С
Давление	0,28 – 1,72 МПа
Мольное соотношение изобутан/олефин	8 – 10
Объем ионно-жидкостного катализатора	3 – 6 % объем.
Конверсия олефинов	> 99,9 %
Образование «связанного полимера»	0,3 – 0,5 % масс. олефинов

Отличает данную технологию от традиционных отсутствие крыльчатки в реакторе, наличие форсунок для эффективного диспергирования ионно-жидкостного катализатора. Полное разделение потока, выходящего из реактора алкилирования, на поток чистых углеводородов и ионно-жидкостного катализатора происходит при направлении углеводородов в секцию дистилляции (для дальнейшего разделения на углеводородные продукты, такие как пропан, н-бутан и алкилат), а потока катализатора – обратно в реактор через блок регенерации, где разделение происходит с помощью запатентованной технологии коалесцирования [25]. Этот процесс эффективен благодаря наличию специальной прокладки с большой площадью поверхности в коалесцирующем элементе, имеющей более сильное сродство к катализатору, нежели к углеводородам. Капли жидкого катализатора прилипают к поверхности прокладки, коалесцируют, а после под воздействием силы тяжести падают в сборную емкость.

Для восстановления эффективности действия катализатора необходима его регенерация, так как механизм действия основан на образовании связанного

с олефином протона (полимера), донором которого является непосредственно катализатор. Для этого часть использованного в реакции ионно–жидкостного катализатора отправляется в блок регенерации для уравнивания полимера.

Для минимизации образования хлоридов в продукте предусмотрена рециркуляция HCL сокатализатора. Так как технология ISOALKY не промывает потоки продуктов, в процессе не используется установки кислой и щелочной отмывки. В технологической схеме присутствуют твердые адсорбенты для удаления остаточных хлоридов из готовых продуктов – алкилата, н-бутана и пропана.

Сравнительные характеристики технологий жидкофазного алкилирования приведены в приложении Б.

1.2.2 Твердофазные катализаторы

Единственной коммерчески успешной технологией твердокислотного алкилирования на сегодняшний день является технология AlkyClean [27]. Преимуществами данной технологии являются отсутствие жидких кислот или хлорид в цикле, отсутствие обработки продукта и утилизации опасных материалов, отсутствие коррозии, низкотемпературная регенерация катализатора с полным восстановлением активности, устранение кислотно-растворимых масляных продуктов [28]. В 2015 году на территории Китая был успешно запущен завод с производительностью по алкилату в 2700 баррелей в сутки. Технология включает в себя блок предварительной обработки сырья, реакционный блок, блок регенерации катализатора и блок дистилляции продукта (рис. 12). Перед подачей в реактор олефиновое сырье предварительно нагревается и подается с рециркулирующим изобутаном в реактор. Реактор функционирует при температурах от 50 до 90 градусов Цельсия. Для выполнения цикла регенерации катализатора используются несколько реакторов. Во время регенерации катализатора прекращается подача олефинов и начинается подача водорода для достижения низкой концентрации растворенного водорода.

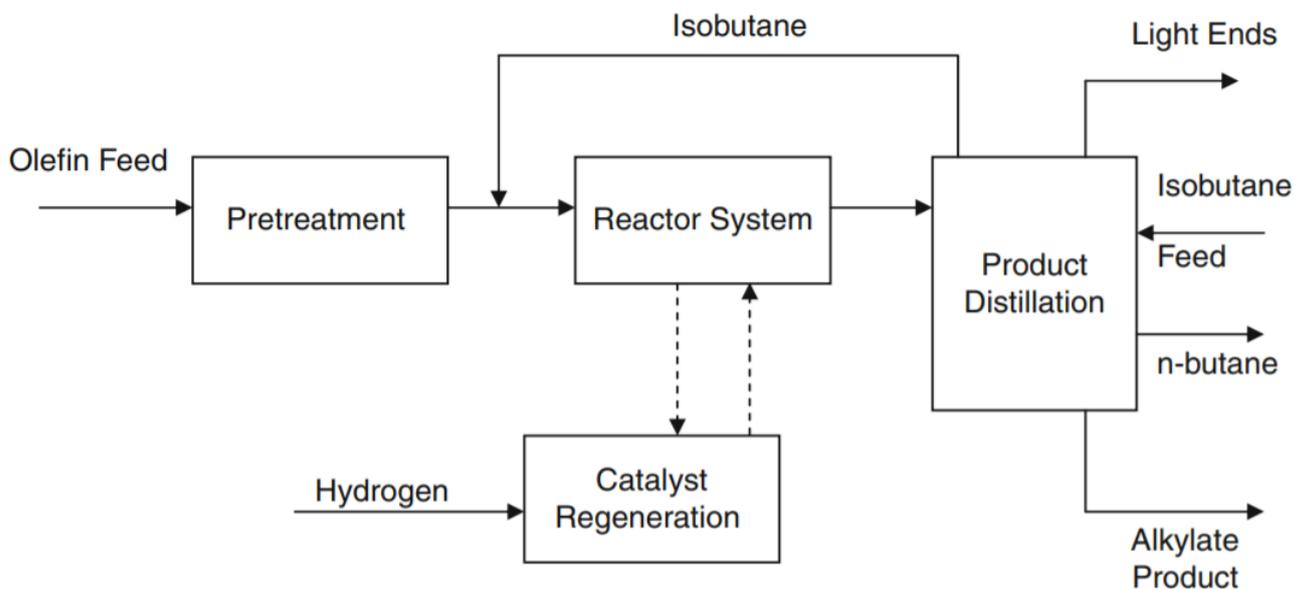


Рисунок 12 – Схема AlkyClean процесса

Основой катализатора служит цеолит в присутствии благородного металла, например, платины.

Технология AlkyClean может разворачиваться на базе технологии фтористоводородного алкилирования с последующим изменением технологической схемы (рис. 13).

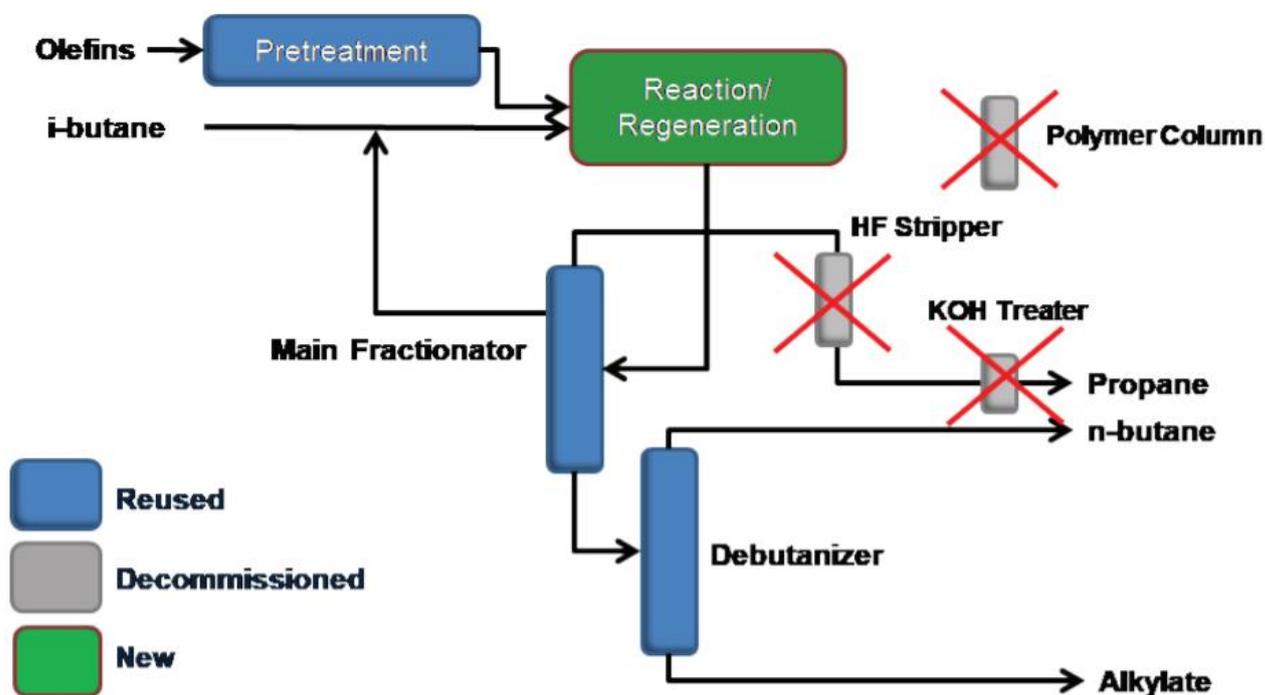


Рисунок 13 – Модернизация HF алкилирования с помощью технологии AlkyClean

2 Характеристика объекта исследования

Объектом исследования служит установка сернокислого алкилирования для производства алкилбензина по технологии лицензированной американской фирмы «Стратко». Производительность установки составляет 300 тысяч тонн алкилбензина в год с исследовательским октановым числом не менее 96 и нулевым содержанием ароматических углеводородов.

2.1 Механизм реакции алкилирования

В основе реакции алкилирования лежит механизм образования третичного катиона через промежуточный вторичный катион в присутствии кислоты (рис. 14). Начинается все со стадии инициирования, которая протекает согласно правилу Марковникова, в ходе которой происходит присоединение протона.

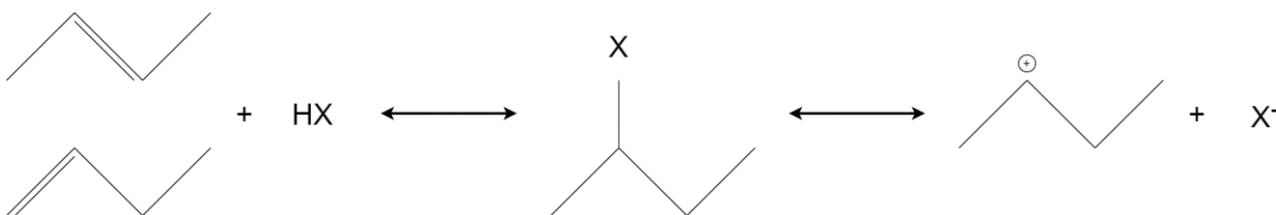


Рисунок 14 – Образование вторичного катиона

Данная структура нестабильна и впоследствии изомеризуется в трет-катион путем метилового сдвига (рис. 14). Также возможно побочное образование стабильного парафина за счет переноса гидридного заряда.

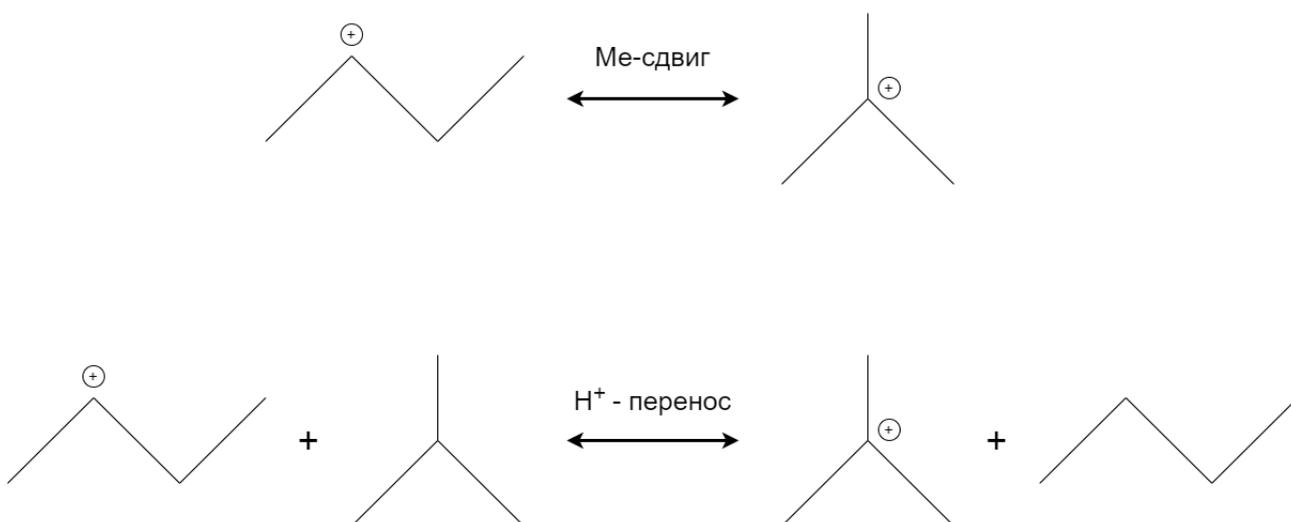


Рисунок 14 – Формирование трет-катиона из вторичного катиона

На этом заканчивается стадия инициирования. Образовавшийся трет-катион электрофильно присоединяется к различным бутенам, содержащимся в бутен-бутиловой фракции, с получением катиона с количеством углеродов в цепи равным восьми (рис. 15).

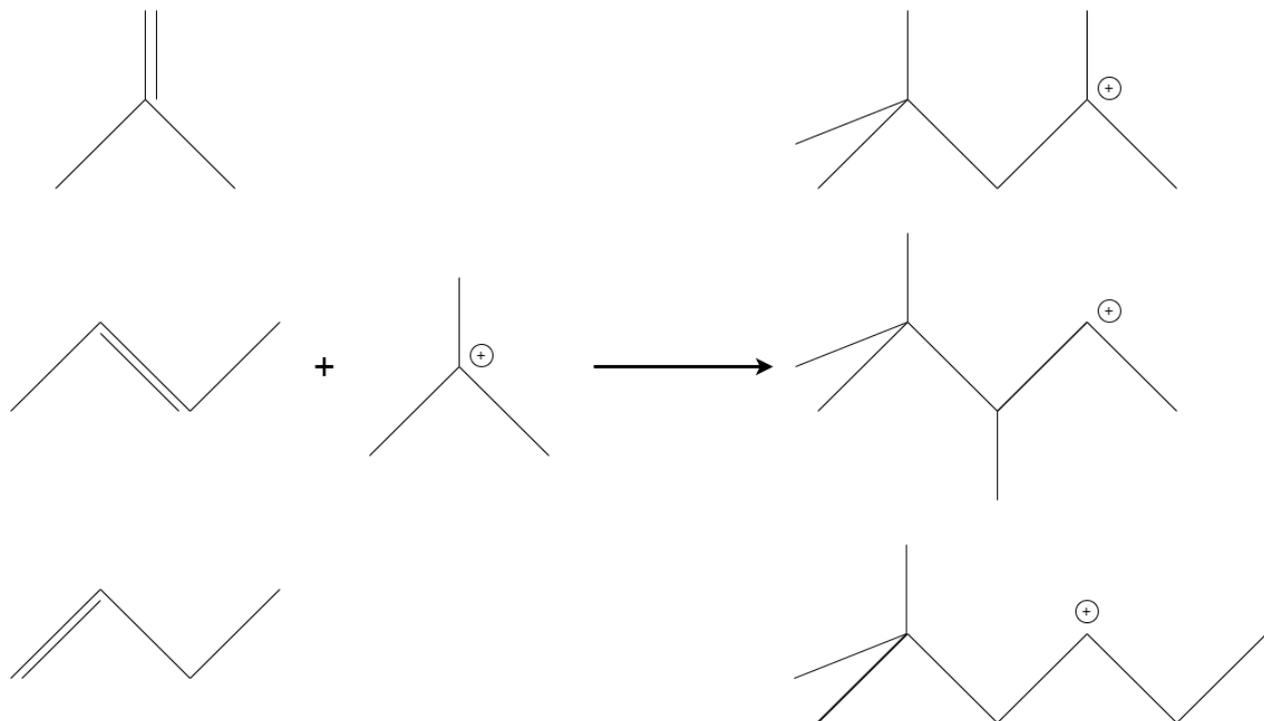


Рисунок 15 – Образование разветвленного C₈-катиона

Далее в ходе реакции полученные катионы быстро изомеризуются с образованием более стабильных частиц (рис. 16). Известно, что третичные катионы более стабильны по сравнению с вторичными, поэтому образовавшиеся катионы стремятся к перераспределению положительного заряда на третичный атом углерода.

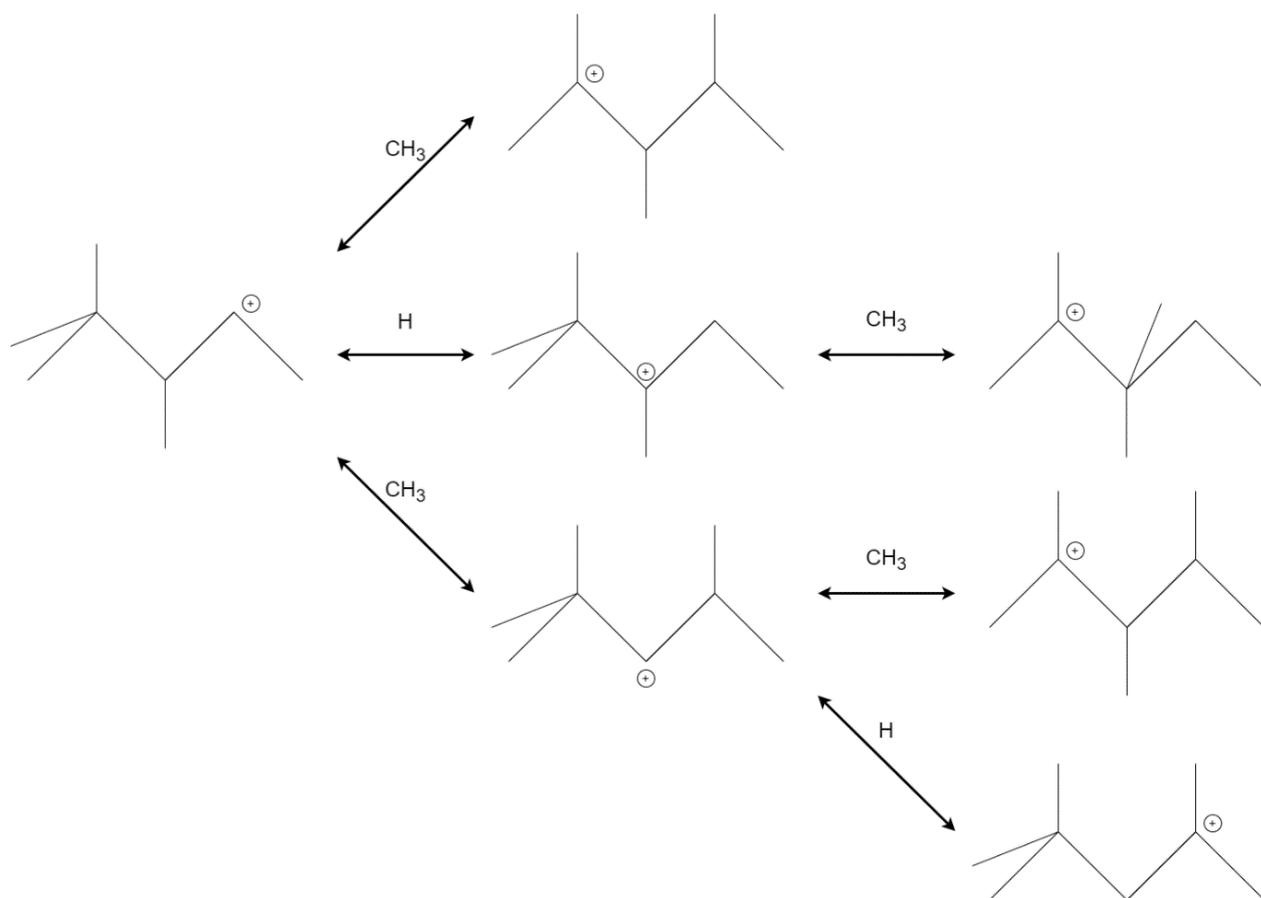


Рисунок 16 – Изомеризация карбокатионов

Полученные после изомеризации карбокатионы являются очень активными промежуточными веществами в процессе алкилирования. Большая часть их подвергается гидридному переносу по большей части с изобутаном с образованием соответствующих парафинов с разветвленной структурой и трет-бутилкарбокатиона (рис. 17).

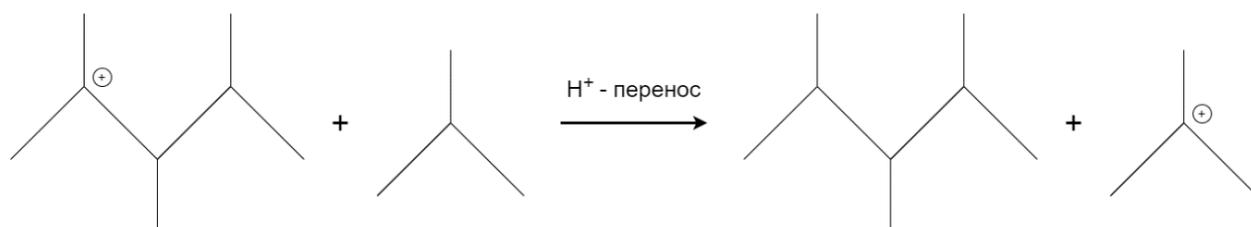


Рисунок 17 – Получение целевого соединения

Это механизм основной реакции алкилирования. Вследствие высокой кислотности и высокой реакционной активности промежуточных веществ следует отметить побочные реакции, которые негативно влияют на качество получаемого алкилата:

1. Алкилирование пропиленов и кетонов.
2. Полимеризация.

3. Образование масел.

Взаимодействуя с изоалканами (чаще всего имеется ввиду изобутан), пропилены и кетоны образуют продукты с низкими значениями октанового числа. Это повышает расход изобутановой фракции. Также, при недостаточном количестве циркулирующего изобутана в реакционной зоне (отношение изобутана к ББФ меньше, чем 7:1) может происходить взаимодействие олефинов между собой, результатом чего служит образование тяжелых углеводородов, также снижающих качество алкилата. Для предотвращения этого процесса олефиновое сырье необходимо непрерывно разбавлять потоком изобутана, который, помимо этого, останавливает побочную реакцию деалкилирования.

Некоторые примеси, находящиеся в сырье, вступая в реакцию, могут образовывать растворимые в кислоте масла. Это негативно влияет на чистоту кислотного катализатора, тем самым увеличивая его расход. Таким примесями считаются бутадиены, различные кислородсодержащие соединения (метанол, другие спирты, эфиры), серные соединения, а также вода. Сульфаты железа II и III способствуют протеканию вторичных реакций.

Без учета различных побочных реакций общая схема процесса выглядит следующими образом (рис. 18).

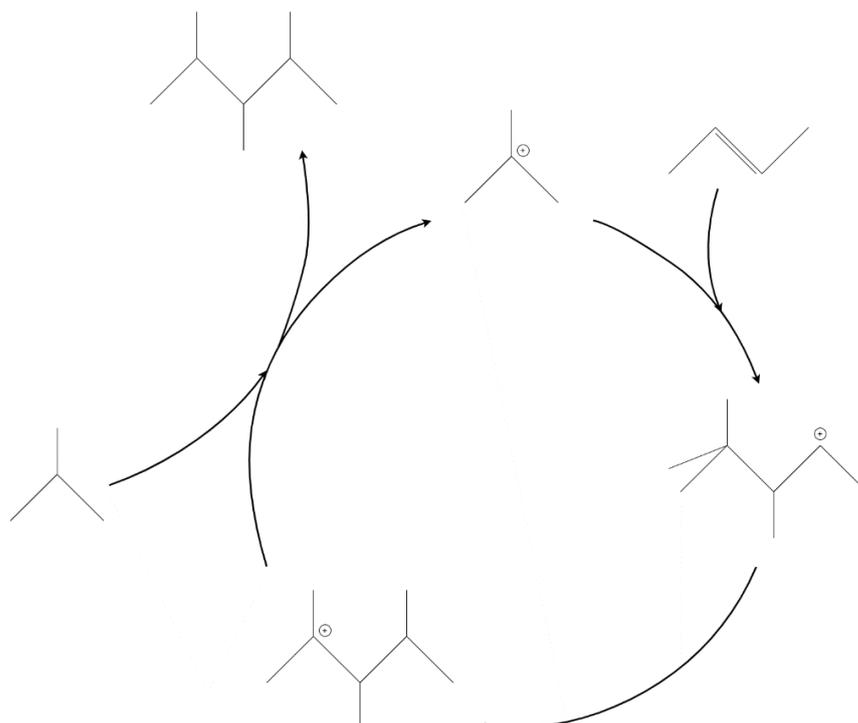


Рисунок 18 – Общая схема реакции алкилирования

2.2 Термодинамика процесса алкилирования

Алкилирование проводят в жидкой или газовой фазе, а также в смеси газа и жидкости. В общем случае реакция алкилирования выглядит следующим образом:



где A – изобутен;

B – изобутан;

A₁ – изооктан.

Допустим, что m_{A_0} и m_{B_0} являются количеством моль изобутена и изобутана в исходной смеси соответственно, γ как степень преобразования, $\delta = m_{A_0}/m_{B_0}$. Количество молей в реакционной смеси может быть выражено следующим уравнением:

$$(m_{A_0} - m_{A_0} * \gamma) + (m_{B_0} - m_{A_0} * \gamma) + m_{A_0} * \gamma = m_{A_0} * (1 + \delta - \gamma) \quad (3)$$

Соответственно, мольные доли могут быть выражены следующим выражением:

$$\mu_A = \frac{1 - \gamma}{1 + \delta - \gamma}; \mu_B = \frac{\delta - \gamma}{1 + \delta - \gamma}; \mu_{A_1} = \frac{\gamma}{1 + \delta - \gamma} \quad (4)$$

Из полученных выражений находится константа равновесия реакции:

$$K_e = \frac{\mu_{A_1}}{\mu_A * \mu_B} = \frac{\gamma(1 + \delta - \gamma)}{(1 - \gamma) * (\delta - \gamma)} \quad (5)$$

Степень превращения может быть рассчитана следующим образом:

$$\gamma = \frac{(\delta + 1) - \sqrt{(\delta + 1)^2 - \frac{4 * K_e * \delta}{K_e + 1}}}{2} \quad (6)$$

Если предположить, что реакция проходит в идеальных условиях и применить закон Рауля, константу равновесия в газовой фазе можно выразить так:

$$K_p = K_e * K_p^0 \quad (7)$$

В полученном выражении K_p и K_e являются константами равновесия реакции в газообразных и жидких фазах соответственно. K_p^0 является

стандартной константой равновесия газа, которую можно рассчитать с помощью давления насыщенных паров соединений при температуре реакции:

$$K_p^0 = \frac{p_{A_1}^0}{p_A^0 * p_B^0} \quad (8)$$

Рассмотрим типичные реакции и значения константы для жидкой фазы при различных рабочих температурах процесса алкилирования бутена/изобутена и изобутана в таблице 2.

Таблица 2 – Константа равновесия K_p для реакции алкилирования при давлении в 1 бар в идеальной газовой фазе [29]

Реакция	$K_p, \text{МПа}^{-1}$				
	300 К	400 К	500 К	600 К	800 К
этилен + изобутан \leftrightarrow 2,3 – диметилпентан	$7,7 * 10^9$	$5,4 * 10^5$	170,0	39	0,4
пропилен + изобутан \leftrightarrow 2,3 – диметилпентан	$1,3 * 10^8$	$2,6 * 10^5$	168,0	6,0	0,1
1 – пентен + изобутан \leftrightarrow 2,2,5 – триметилгексан	$55,5 * 10^6$	$2,9 * 10^4$	85,0	2,0	$1,7 * 10^{-2}$
н – бутен + изобутан \leftrightarrow 2,2,4 – триметилпентан	$21,7 * 10^6$	$2,82 * 10^3$	14,0	0,40	$5,2 * 10^{-3}$
цис – 2 – бутен + изобутан \leftrightarrow 2,2,4 – триметилпентан	$2,4 * 10^6$	662,0	4,0	0,2	$4,5 * 10^{-3}$
транс – 2 – бутен + изобутан \leftrightarrow 2,2,4 – триметилпентан	$0,77 * 10^6$	303,0	3,0	0,1	$3,0 * 10^{-3}$
2 – метил – 2 – бутен + изобутан \leftrightarrow 2,2,5 – триметилгексан	$0,23 * 10^6$	105,0	1,0	0,06	$1,9 * 10^{-3}$
изобутен + изобутан \leftrightarrow 2,2,4 – триметилпентан	$0,11 * 10^6$	76,0	1,0	0,06	$1,7 * 10^{-3}$

Необходимо учитывать, что в ходе реакции алкилирования происходят другие последовательные реакции, приводящие к образованию остатков алкилата и смол. Также для твердокислотных катализаторов требуются более высокие температуры процесса для обеспечения благоприятных условий. Повышение температуры выше 10 градусов Цельсия означает начало около 17 побочных реакций и простые модели не в силах предугадать кинетику жидкой фазы.

2.3 Характеристика сырья

Для алкилирования возможно использовать не только ББФ (рис. 19), но также пропан-пропиленовую фракцию и пентан-амиленовую [32].

Показатель	Сырье		
	Прошлен	Бутилен	Амилен
Объемный выход алкилата, % на алкен	175...187	170...172	155...160
Объемный расход изобутана, % на алкен	127...135	111...117	96...114
Удельный расход кислоты на алкилат, кг/м ³	216...240	48...72	120
Октановое число алкилата:			
моторный метод	88..90	92...94	91
исследовательский метод	89...91	94...96	92...93

Рисунок 19 – Характеристики алкилата от разного сырья

Обычно ППФ не применяется отдельно, а смешивается в определенном количестве с ББФ. Материальный баланс такой установки выглядит следующим образом (рис. 20). В первом столбце в качестве сырья алкилирования выступает ББФ, во втором – ППФ [33].

<i>Поступило:</i>		
Бутан-бутиленовая фракция	100,0	54,4
Пропан-пропиленовая фракция	—	29,7
Изобутан	—	15,9
<i>Итого</i>		100,0
<i>Получено:</i>		
Алкилат легкий	71,5	66,5
Алкилат тяжелый	7,2	5,9
Пропан	2,8	14,0
Бутан-пентановая фракция	15,5	10,6
Потери	3,0	3,0
<i>Итого</i>		100,0 100,0

Рисунок 20 – Материальный баланс установки смешанного сырья

Сырьем для исследуемой установки служит ББФ, в составе которой содержится около 50% олефинов и изобутановая фракция.

Полная характеристика исходного сырья, материалов, реагентов, катализаторов, полуфабрикатов, готовой продукции, обращающихся в технологическом процессе, приведена в Приложении В.

3 Экспериментальная часть

3.1 Мониторинг работы промышленной установки алкилирования в период ее стабильной работы

Были проанализированы экспериментальные данные, полученные с промышленной установки алкилирования в период ее стабильной работы с 1 февраля по 1 декабря 2020 года.

На рисунке 1 представлена упрощенная схема для основных потоков установки алкилирования, технологические параметры которых были представлены в таблице 1. Контактторы обозначены буквами R, сепараторы – S.

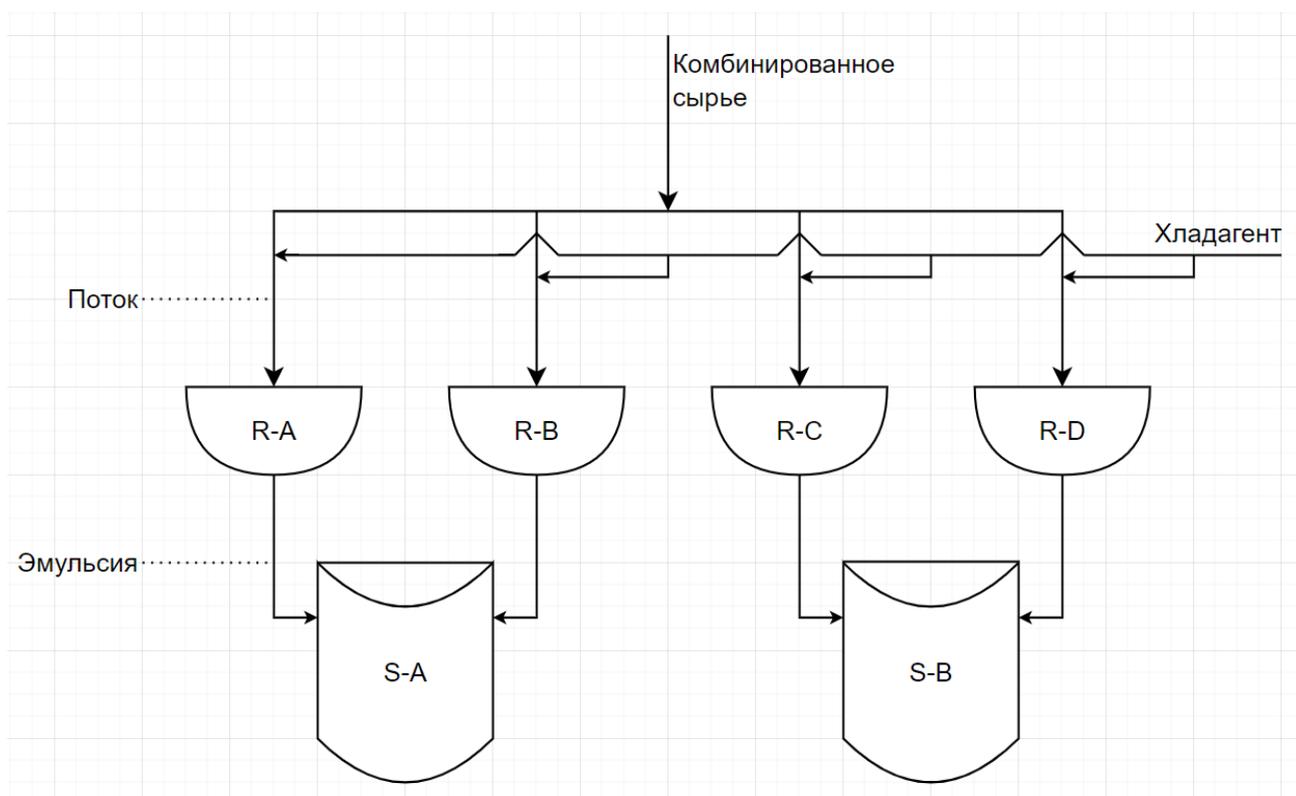


Рисунок 21 – Упрощенная схема основных технологических потоков установки алкилирования

Основные данные представлены для четырех контакторов.

На рисунке 22 показано изменение температуры потока на входе в контакторы по месяцам.

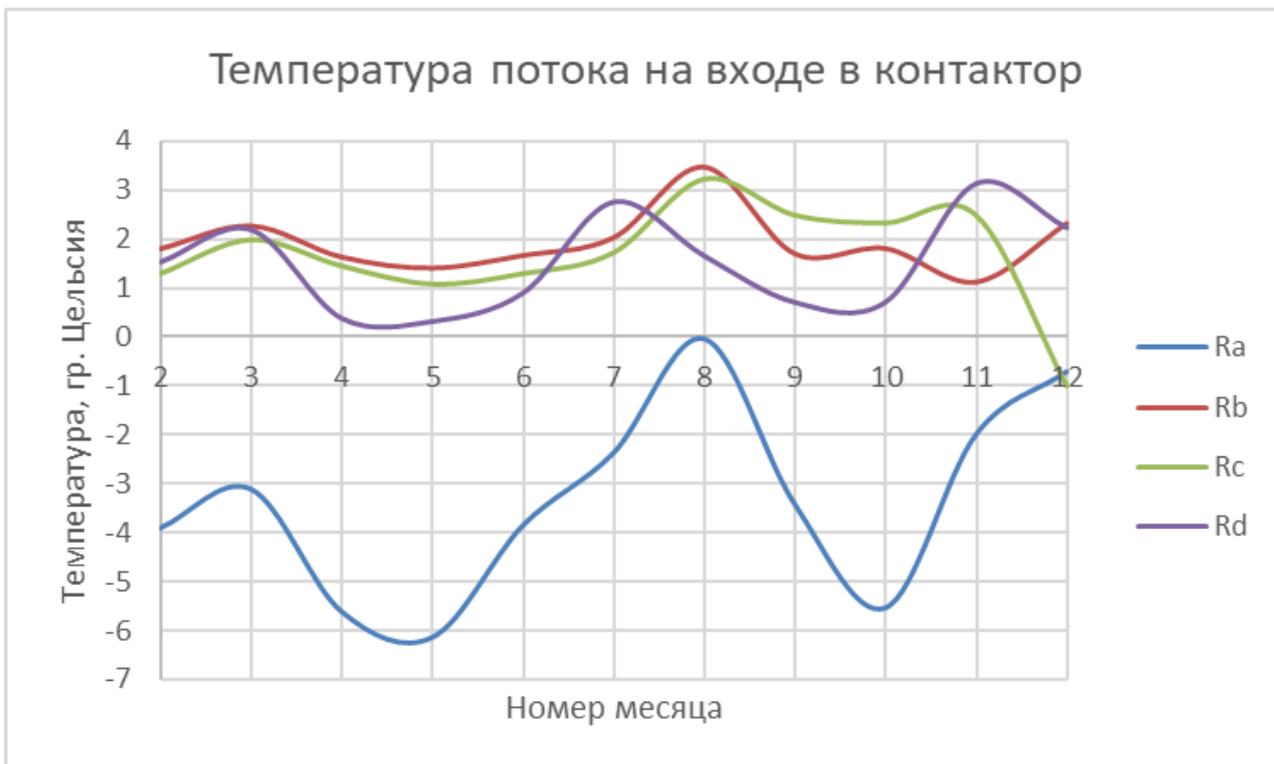


Рисунок 22 – Изменение средней температуры потоков по месяцам

Температура потока всего процесса алкилирования принята как средняя температура потоков перед четырьмя контакторами (рис. 23).



Рисунок 23 – Изменение средней температуры общего потока по месяцам

Аналогичные зависимости построены для расхода комбинированного сырья (рис. 24 и рис. 25) и расхода хладагента (рис. 26 и рис. 27).

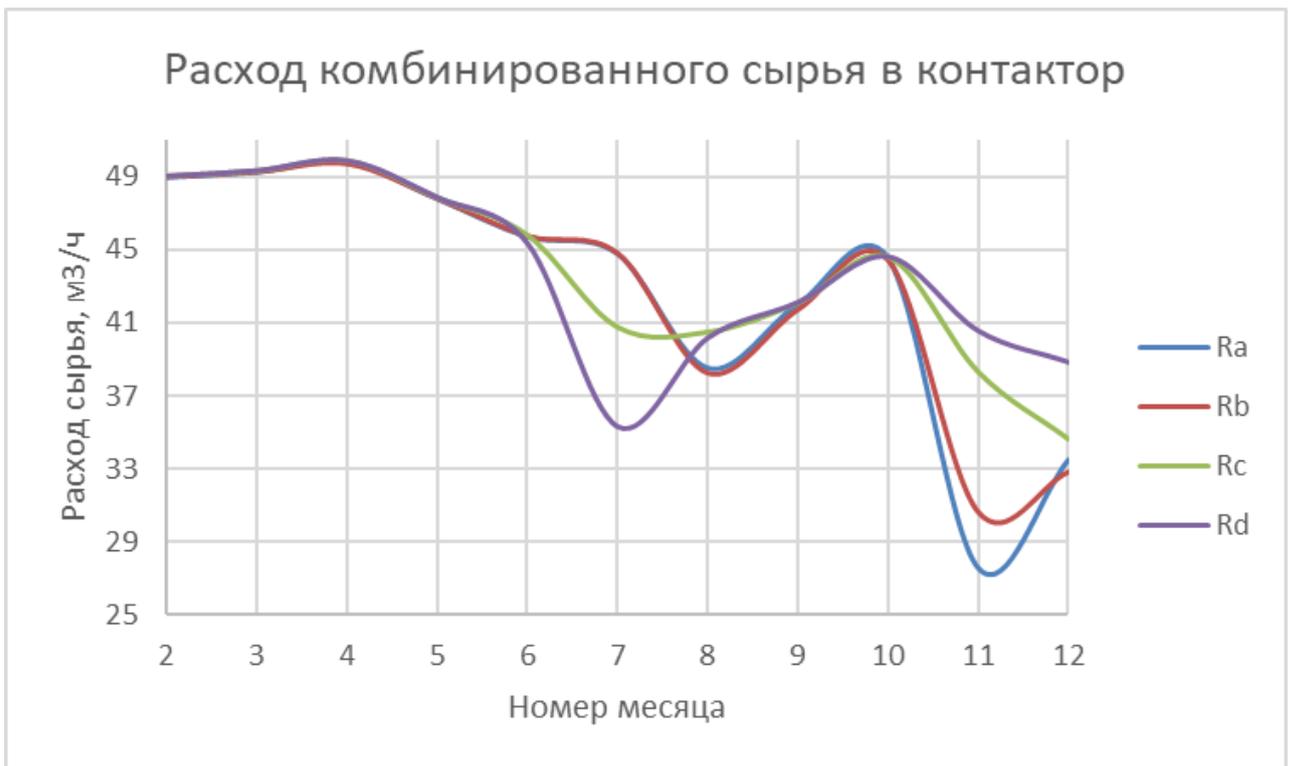


Рисунок 24 – Изменение среднего расхода сырья по месяцам

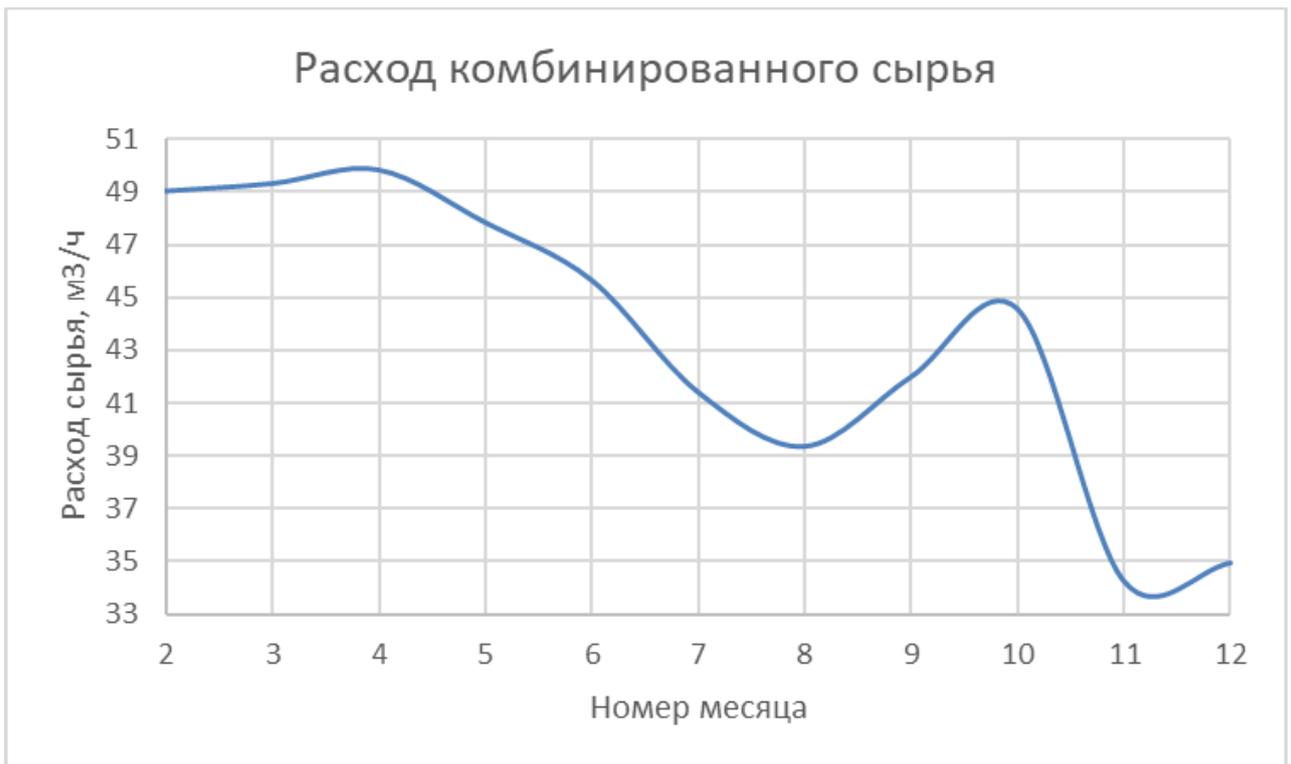


Рисунок 25 – Изменение общего среднего расхода сырья по месяцам



Рисунок 26 – Изменение среднего расхода хладагента по месяцам



Рисунок 27 – Изменение общего среднего расхода хладагента по месяцам

Наблюдается схожесть между графиком изменения общего среднего расхода сырья и общего среднего расхода алкилата. Отношение расходов данных потоков в графическом виде представлено на рис. 28.

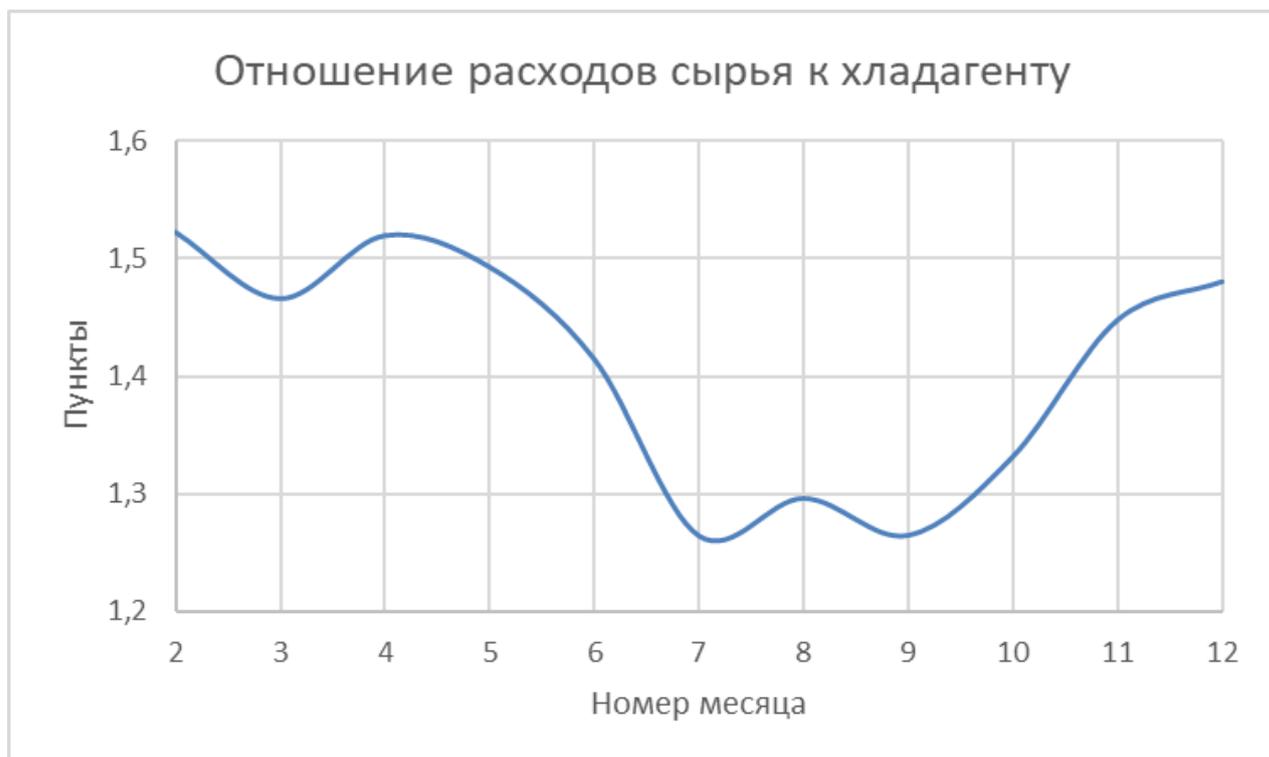


Рисунок 28 – Изменение отношения расходов сырья к хладагенту

Температура эмульсии, которая поступает из контакторов R-C и R-D в сепаратор S-B, представлена графически на рис. 29. На рис. 30 представлено изменение температуры эмульсии из контакторов по месяцам аналогично предыдущим технологическим параметрам: сначала отдельно для каждого контактора, а затем общее среднее значение.

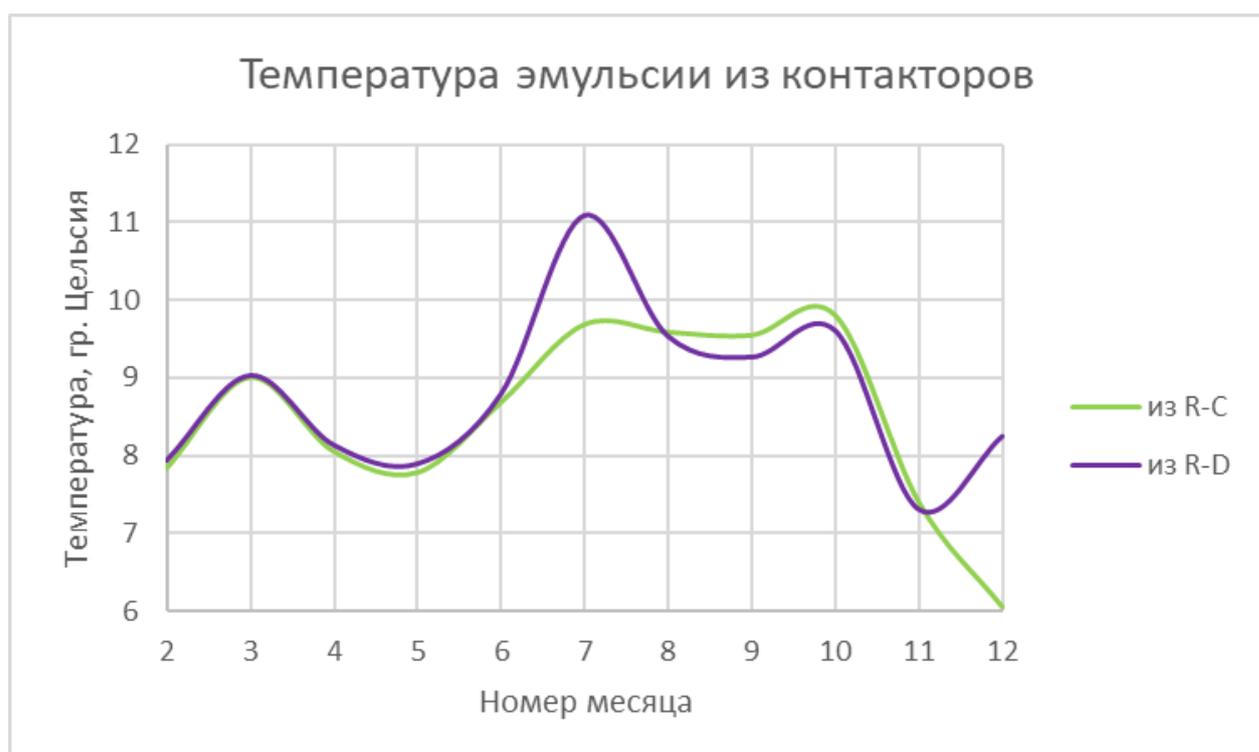


Рисунок 29 – Изменение средней температуры эмульсии по месяцам

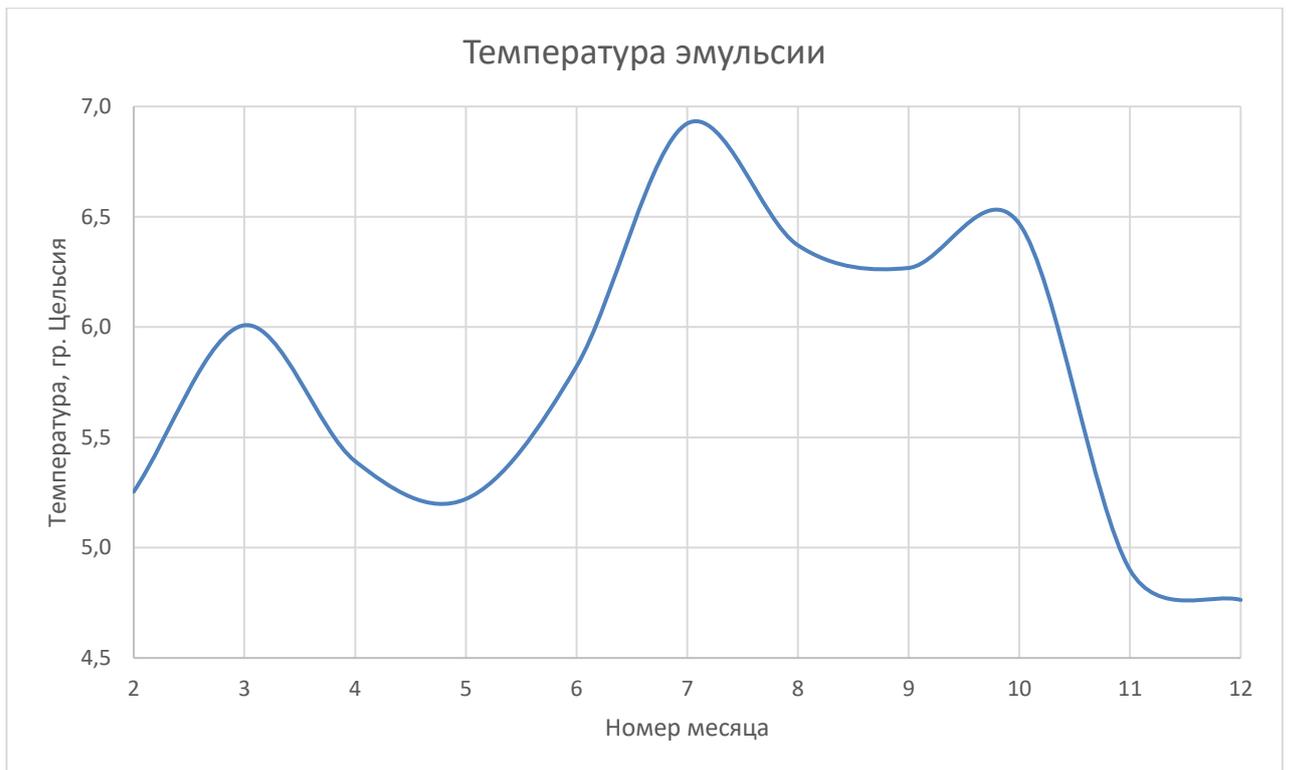


Рисунок 30 – Изменение общей средней температуры эмульсии по месяцам

Помимо реакторного блока, для анализа доступны технологические параметры блока подготовки сырья (рис. 31).

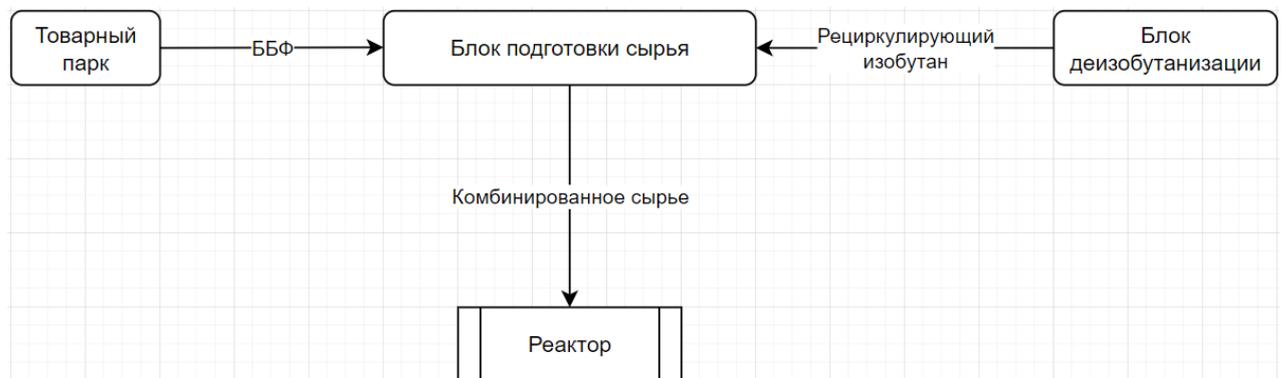


Рисунок 31 – Упрощенная схема основных технологических потоков блока подготовки сырья

Технологические параметры данного блока, а также их изменение по месяцам приведены на рисунках 32 и 33.

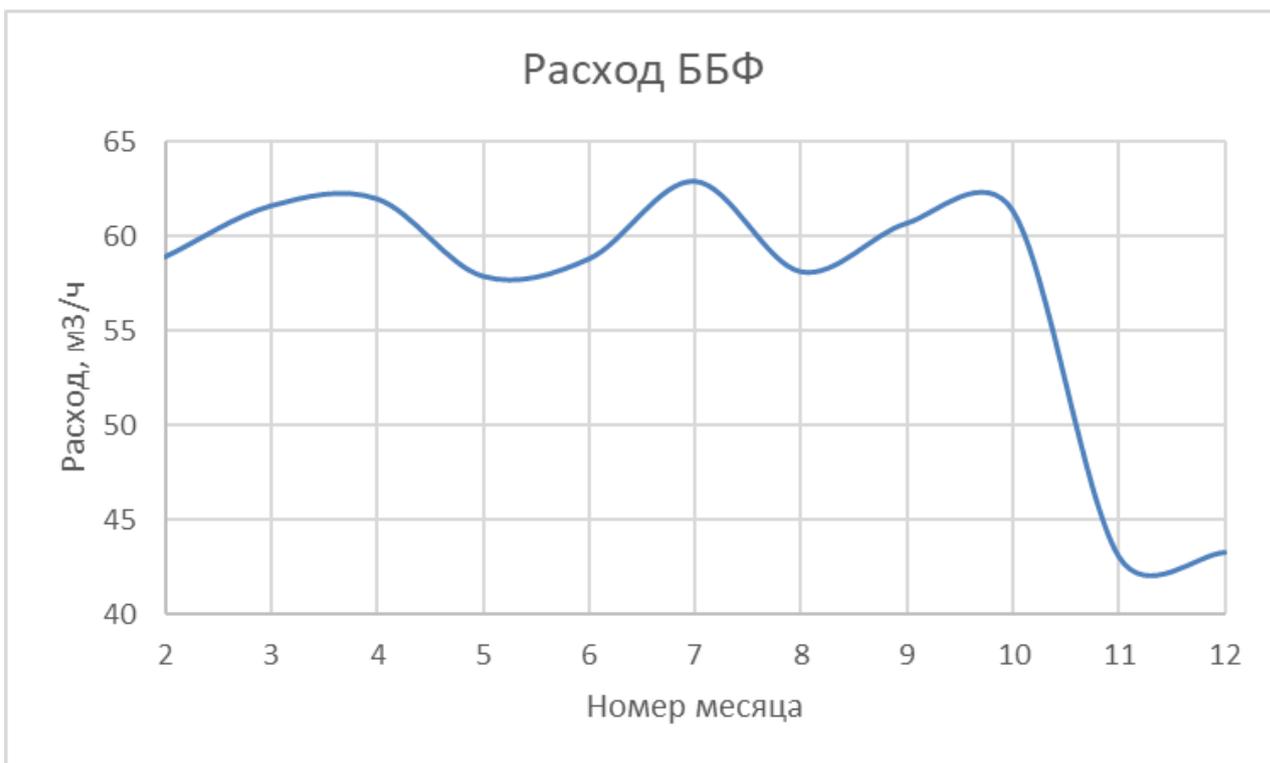


Рисунок 32 – Изменение среднего расхода ББФ по месяцам

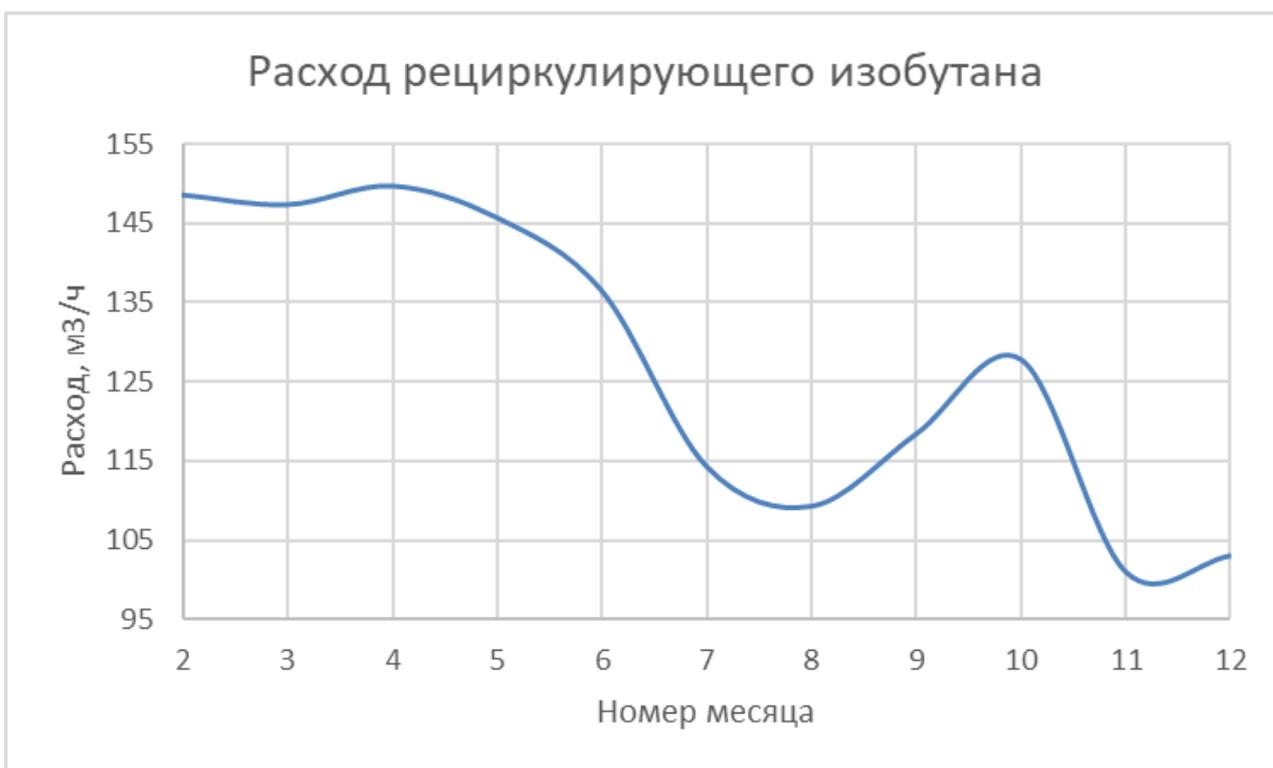


Рисунок 33 – Изменение среднего расхода рециркулирующего изобутана по месяцам

С помощью полученных данных определено отношение рециркулирующего изобутана к ББФ. Данная характеристика играет значительную, так как от нее напрямую зависит количество и интенсивность побочных реакций.

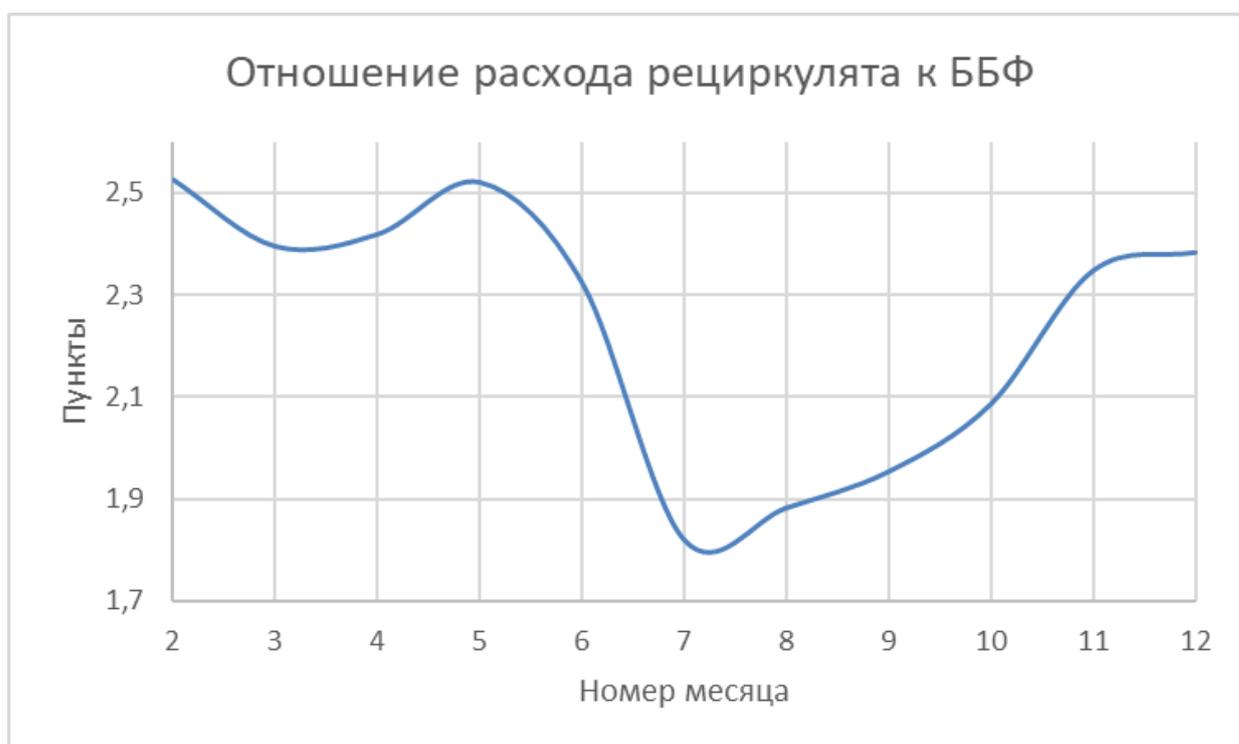


Рисунок 34 – Изменение отношения расхода рециркулирующего изобутана к ББФ по месяцам

В результате мониторинга бесперебойной работы установки алкилирования определены периоды, для которых значения ОЧИ алкилатов были максимальны или минимальны. В соответствии с выбранной датой найдены технологические параметры установки сернокислотного алкилирования. Данные представлены в таблице 5 и 6.

Таблица 5 – Технологические параметры работы установки в выбранные моменты времени для проведения прогнозных расчетов

Параметр	Дата					
	4 марта, 21:00	9 июля, 21:00	13 июля, 22:00	19 сентября, 21:00	9 ноября, 22:00	
Значение ОЧИ алкилата	97,80	96,20	96,40	96,30	97,90	
Расход ББФ на установку, м ³ /ч	49,87	42,21	64,94	66,95	29,96	
Расход рецирк. i-C ₄ , м ³ /ч	154,23	89,55	129,82	132,17	85,87	
Расход хладагента в контактор, м ³ /ч	R-311A	28,01	7,88	32,69	37,37	23,00
	R-311B	28,20	5,18	32,89	37,30	22,80
	R-311C	28,29	35,73	32,84	37,13	22,86
	R-311D	28,13	35,71	32,68	37,07	0,02
Температура контакторе, °С	R-311A	-1,74	9,61	-6,46	-3,80	0,45
	R-311B	1,86	4,44	1,89	3,08	1,21
	R-311C	1,65	5,22	2,28	3,49	1,43
	R-311D	1,44	4,03	-0,29	1,80	9,02
Концентрация кислоты, % масс.	99,00	99,00	98,10	99,20	98,60	
Расход свежей кислоты, м ³ /ч	12,40	9,40	19,40	21,40	6,40	

Таблица 6 – Массовый состав потоков установки сернокислотного алкилирования в выбранные моменты времени

Компонент	Дата/содержание				
	4 марта, 21:00	9 июля, 21:00	13 июля, 22:00	19 сентября, 21:00	9 ноября, 22:00
ББФ на установку					
Плотность, кг/м ³	0,580	0,581	0,581	0,583	0,582
Метан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Этан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Этилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сумма углеводородов C ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропан	0,97	0,59	0,75	0,47	0,45
Пропилен	0,07	0,07	0,06	0,04	0,03
Сумма пропана и пропилена	1,04	0,66	0,81	0,51	0,48
Изобутан	44,79	44,80	43,75	41,23	43,58
Н-бутан	9,80	6,77	8,51	8,59	9,35
Бутилен	15,63	15,87	15,35	15,80	15,81
Изобутилен	3,52	4,73	5,39	6,19	4,63
Трансбутилен	15,45	16,12	15,54	16,28	15,38
Цисбутилен	9,44	10,76	10,35	10,97	10,42
Бутадиен	0,25	0,27	0,28	0,35	0,34
Сумма бутиленов	44,04	47,48	46,63	49,24	46,24
Изопентан	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Н-пентан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сумма углеводородов C ₅	0,08	0,02	0,01	0,08	0,01
Сумма углеводородов C ₆	0,08	0,00	0,02	0,08	0,01
Сумма H ₂ S и R-SH	0,0002	0,0002	0,0002	0,0000	0,0000
Изобутан циркулирующий в качестве хладагента					
Метан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Этан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Этилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сумма углеводородов C ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропан	6,62	7,35	6,05	3,76	5,31
Пропилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сумма пропана и пропилена	6,62	7,35	6,05	3,76	5,31
Изобутан	82,65	81,56	79,72	83,32	85,49
Н-бутан	9,66	9,64	12,65	11,48	8,43
Бутилен	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Изобутилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Трансбутилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Цисбутилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сумма бутиленов	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Изопентан	0,48	0,75	0,81	0,70	0,30
Н-пентан	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Сумма углеводородов C ₅	0,51	0,75	0,81	0,70	0,30
Сумма углеводородов C ₆	0,56	0,69	0,77	0,74	0,46
Изобутан циркулирующий					
Метан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Этан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Продолжение таблицы 6

Этилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сумма углеводородов C ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропан	2,72	2,63	2,47	0,62	1,86
Пропилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сумма пропана и пропилена	2,72	2,63	2,47	0,62	1,86
Изобутан	87,10	86,51	84,07	96,37	87,20
Н-бутан	9,94	10,63	13,11	2,76	10,80
Изобутилен	0,00	0,03	0,00	0,05	0,00
Бутилен	0,00	0,02	0,00	0,20	0,01
Трансбутилен	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00
Цисбутилен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сумма бутиленов	0,00	0,23	0,00	0,25	0,01
Изопентан	0,24	0,00	0,35	0,00	0,13
Н-пентан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сумма углеводородов C ₅	0,24	0,00	0,35	0,00	0,13

3.2 Анализ полученных алкилатов

На рисунке 35 приведены средние значения ОЧИ алкилатов, полученных в рассматриваемый период времени.



Рисунок 35 – Изменение ОЧИ алкилатов по месяцам

Условно все вещества, находящиеся в алкилате, можно разделить на парафины и изо-парафины. Зависимости массового содержания парафинов и изо-парафинов в алкилате во времени представлены на рис. 36 и рис. 37.

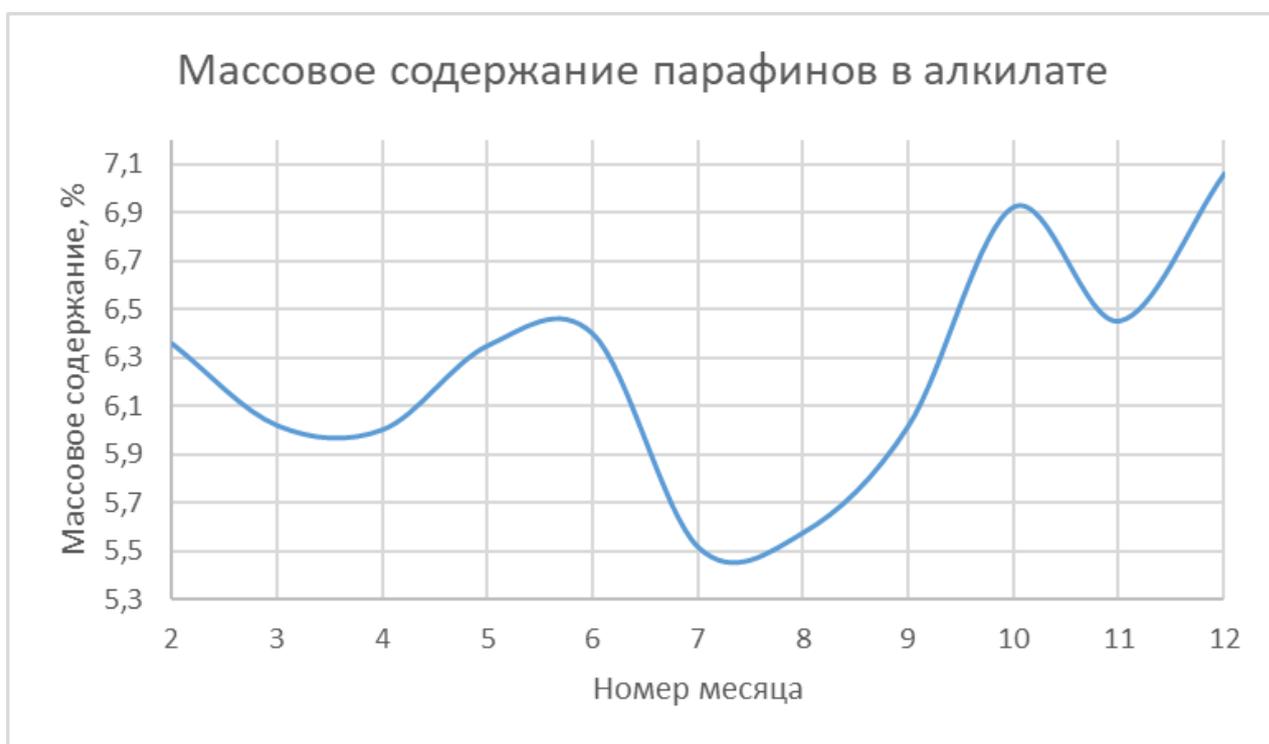


Рисунок 36 – Массовое содержание парафинов в образцах алкилатов

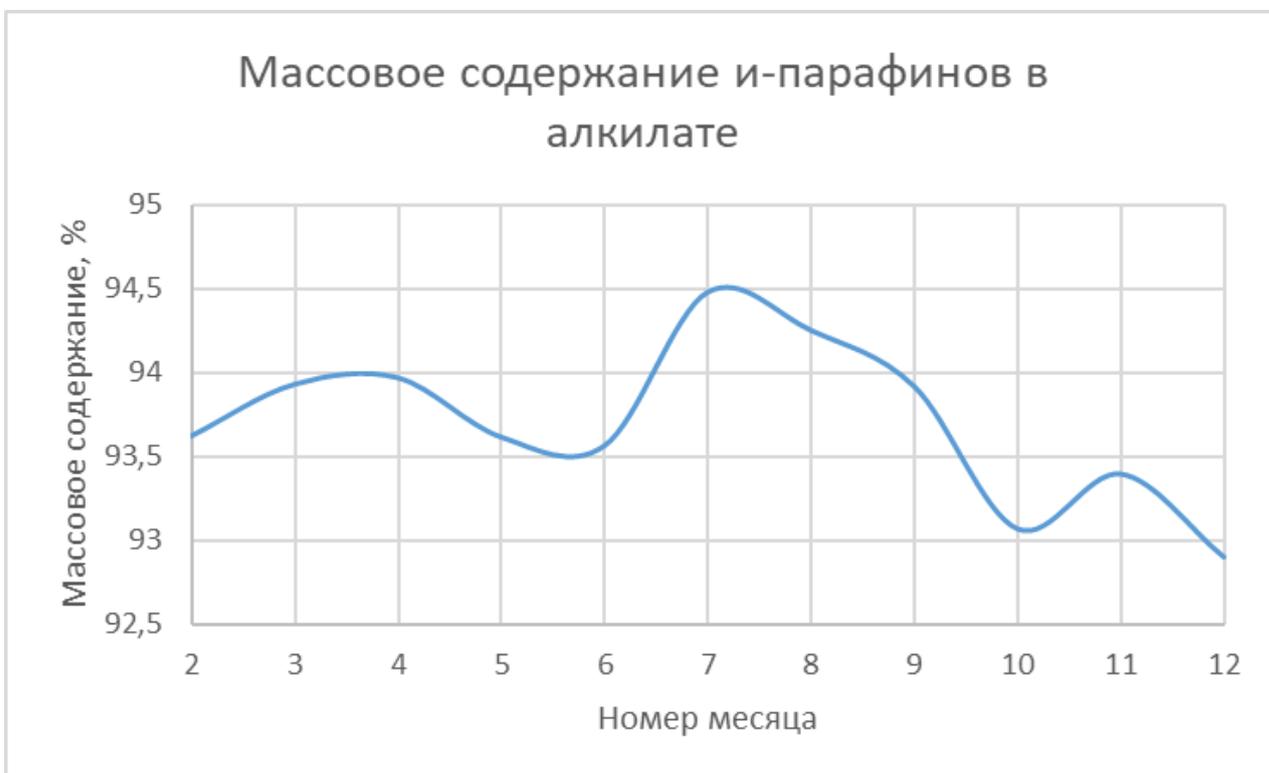


Рисунок 37 – Массовое содержание и-парафинов в образцах алкилатов

Так как изо-парафины составляют большую часть алкилата, имеет смысл разбить все изо-парафины на определенные группы для поиска зависимостей свойств алкилата от содержания в нем этих групп.

Построим (рис. 38, 39, 40) зависимости массового содержания различных групп изо-парафинов в алкилате во времени.

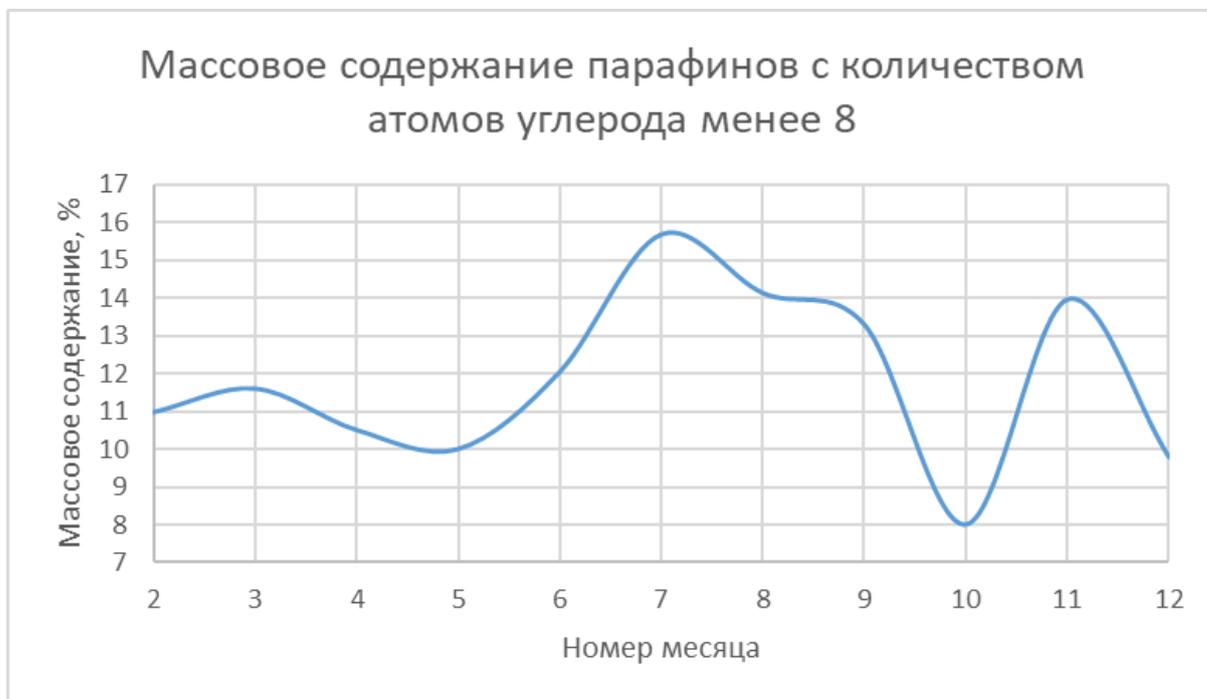


Рисунок 38 – Массовое содержание условно первой группы парафинов по месяцам

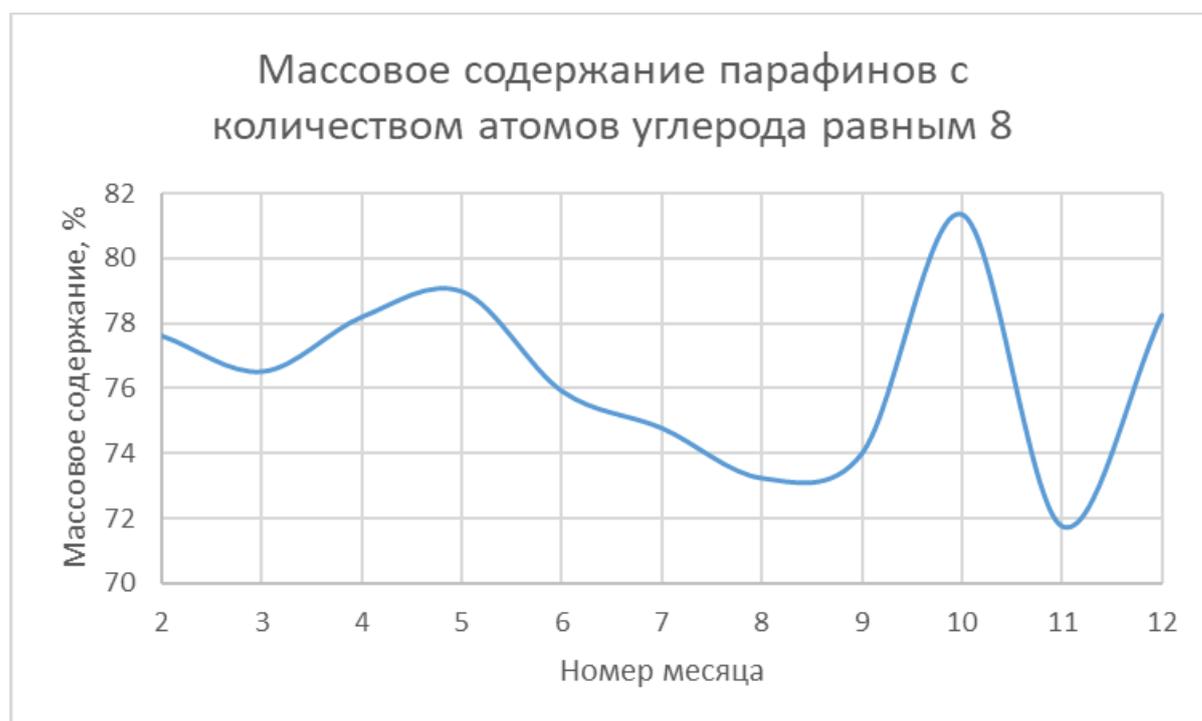


Рисунок 39 – Массовое содержание условно второй группы парафинов по месяцам

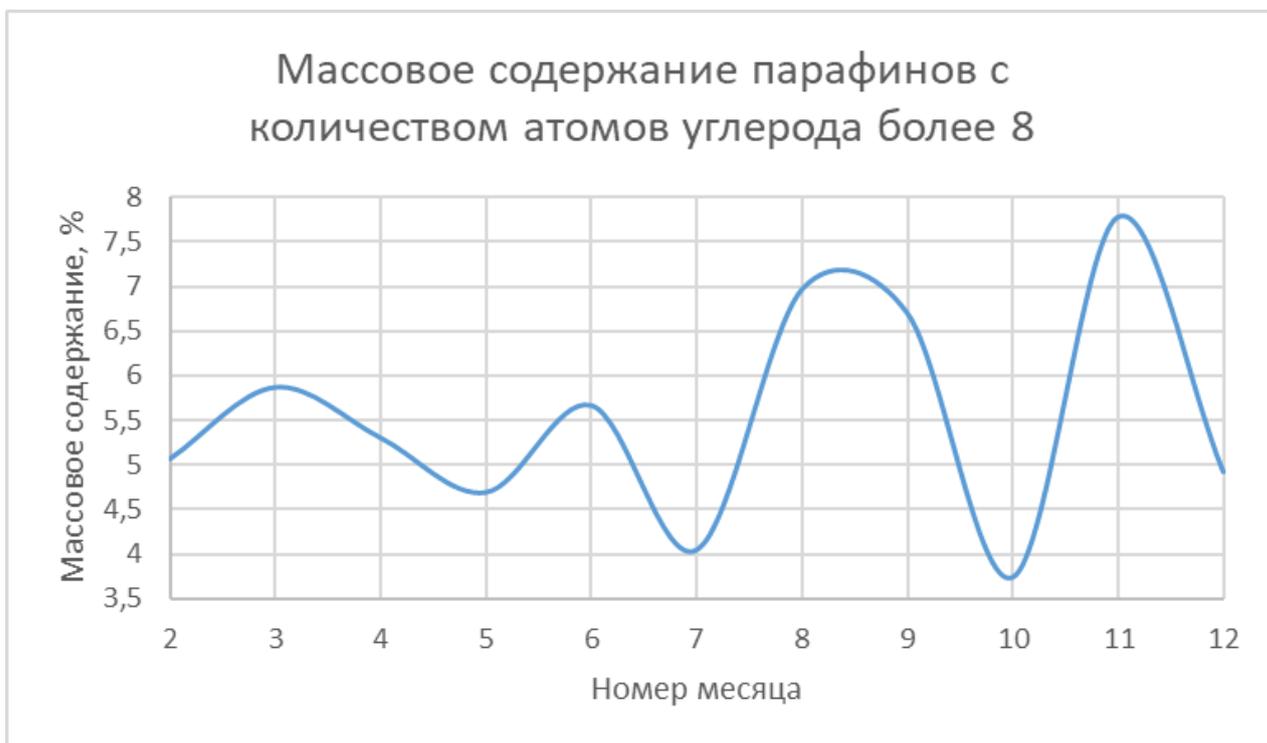


Рисунок 40 – Массовое содержание условно третьей группы парафинов по месяцам

Чем выше содержание изооктанов, тем выше значение ОЧИ алкилата, что подтверждается результатами анализов образцов алкилата по месяцам.

Также более высокое содержание изооктана подразумевает более низкое содержание остальных изо-парафинов. Это подтверждается, к примеру, результатами анализа образцов в октябре и ноябре.

Таким образом, состав сырья, расход сырья, расход циркулирующего изобутана и расход хладагента оказывают значительное влияние на выход и октановые характеристики получаемого алкилата. А содержание в нем изооктанов в большей степени определяет его свойства.

Использование математической модели позволяет выполнить прогноз показателей работы реактора алкилирования при изменении данных параметров и определить оптимальные режимы его эксплуатации.

3.3 Описание математической модели для проведения исследования

С использованием математической модели, разработанной в Национальном исследовательском Томском политехническом университете

[37], выполнены прогнозные расчеты показателей процесса алкилирования при изменении технологических условий.

Технологическая схема сернокислотного алкилирования изобутана олефинами по модели показана на рисунке 41.

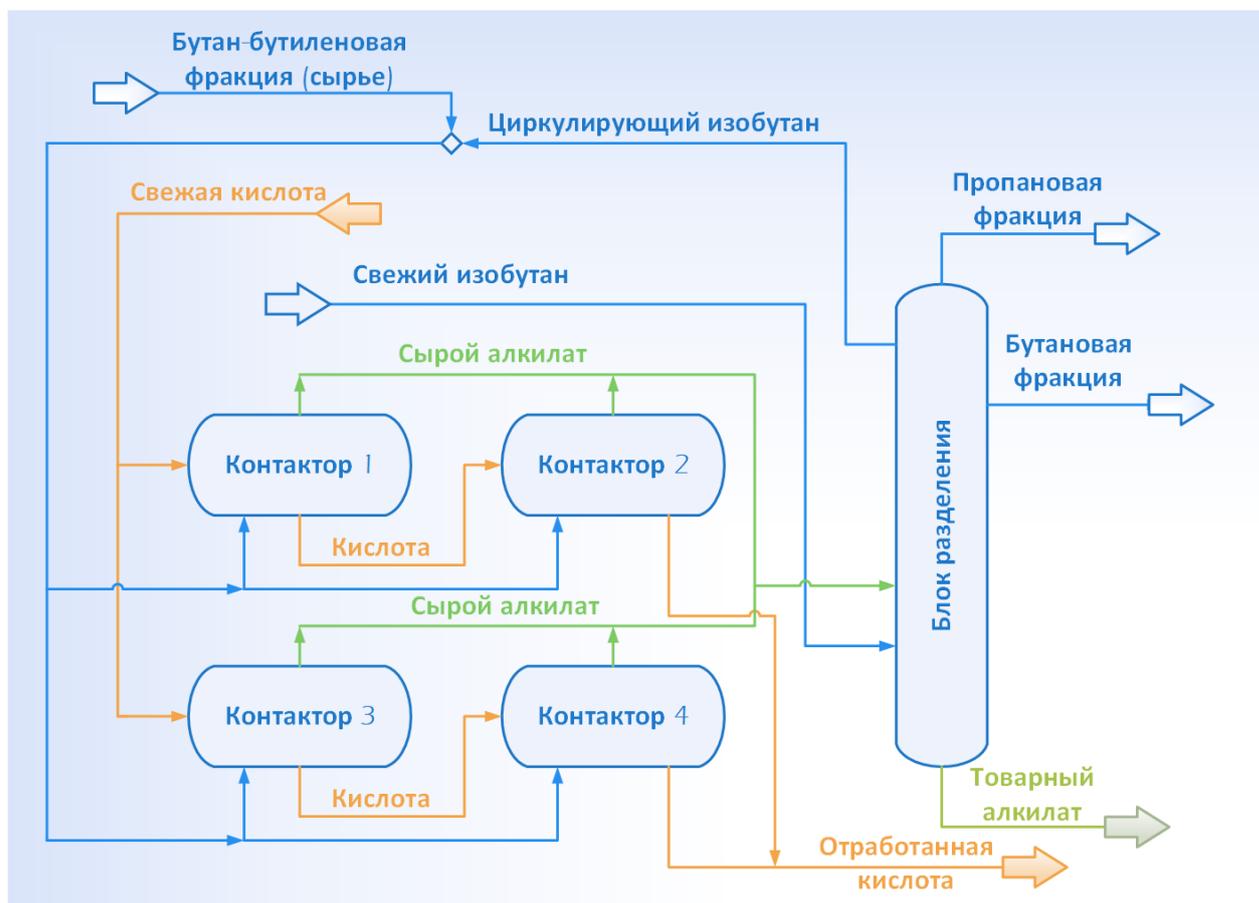


Рисунок 41 – Принципиальная технологическая схема алкилирования

Сырьем для установки служит ББФ, которая, смешиваясь с рециркулирующим изобутаном, подается в контакторы через четыре параллельных потока. Подача в контакторы параллельна для углеводородов и последовательна для кислоты. В состав блока разделения сырого алкилата входит депропанизация, деизобутанизация и дебутанизация [37].

В ходе реакции алкилирования происходит дезактивация катализатора посредством разбавления серной кислоты водой. Некоторое количество воды попадает в зону реакции с сырьем. Также вода образуется посредством взаимодействия кислоты и углеводородов (рис. 42).



Рисунок 42 – Образование воды в ходе побочной реакции

Поэтому система уравнений тепло- и массопереноса, помимо основных, содержит параметр, который характеризует изменение активности катализатора. Он определяется совместно с побочным продуктом и зависит от расхода кислоты на регенерацию [37].

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{t} (C_{i,0} - C_i) \pm \alpha_j * W_j, \quad (9)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{t} (T_0 - T) + \frac{Q_j}{C_p^{mix}} * \alpha_j * W_j \quad (10)$$

где C_i – концентрация i -того компонента, моль/м³;

$i = 1, \dots, N$;

N – количество веществ;

$j = 1, \dots, M$;

M – количество реакций;

W_j – мольный расход j -того компонента, моль/(м³*с);

t – время контакта, с;

T – температура, К;

ρ – плотность, кг/м³;

Q_j – тепловой эффект j -той реакции, Дж/моль;

C_p^{mix} – теплоемкость реакционной смеси, Дж/(моль*К);

α_j – активность катализатора, единицы.

Активность катализатора рассчитывается с помощью следующего уравнения.

$$\alpha_j = \frac{k_{j,текущая}}{k_{j,начальная}} \quad (11)$$

где $k_{j,текущее}$ – текущая скорость j -той реакции;

$k_{j,начальное}$ – начальная скорость j -той реакции.

Общая схема всех протекающих реакций показана на рисунке 43.

Полученные уравнения и реакции закодированы и приведены к удобному и понятному интерфейсу программы Alkylation Process. Рабочее окно программы показано на рисунке 44.

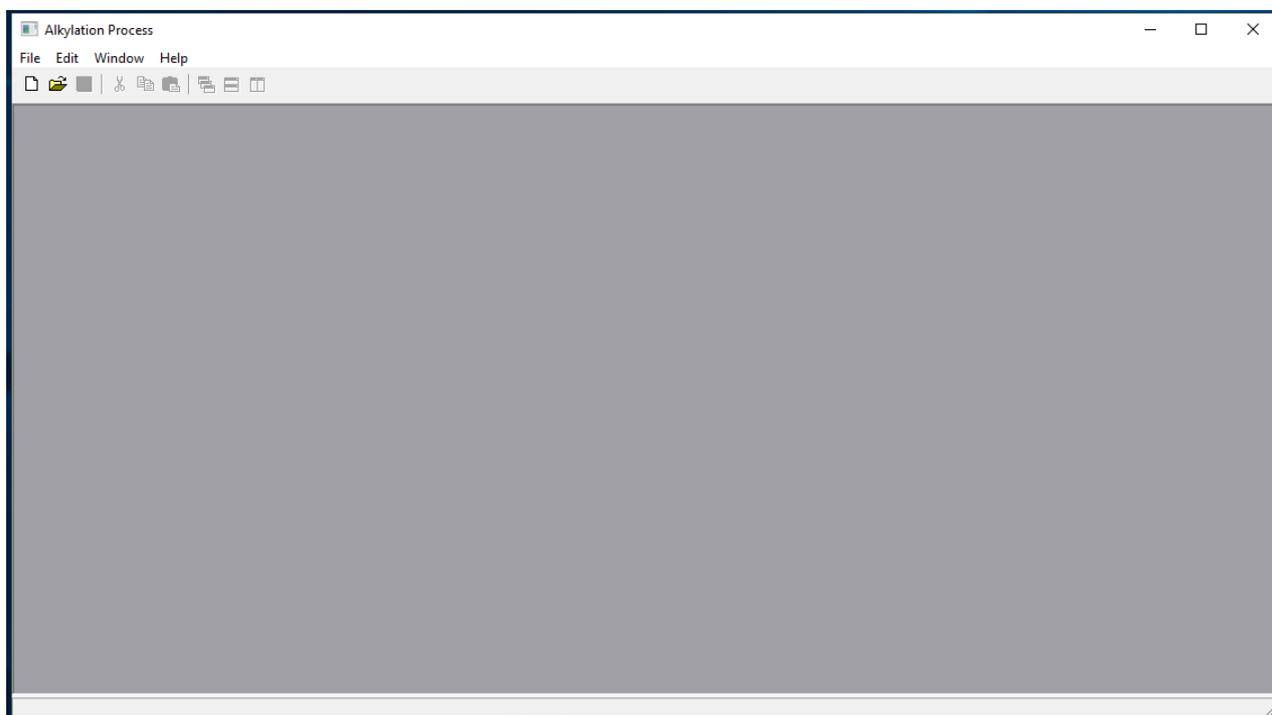


Рисунок 44 – Рабочий вид программы

Для перехода в режим расчета необходимо нажать File, затем в выпадающей вкладке нажать New. Откроется окно следующего вида (рисунок 45).

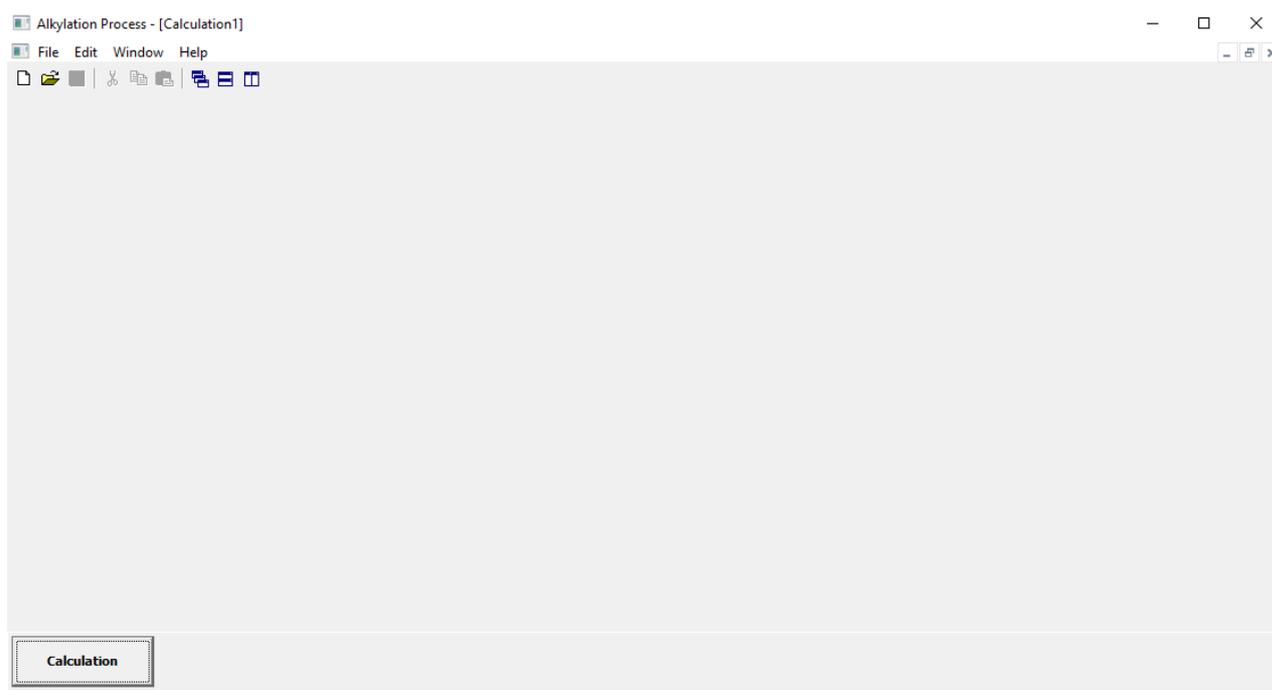


Рисунок 45 – Окно расчета в программе

После этого необходимо нажать кнопку Calculation в нижней левой части программы. После этого полученные результаты можно скопировать или сохранить (рисунок 46).

Calculation Results				
Расход алкилата, кг / ч	4862,66	4858,77	4854,33	4849,43
ОЧИ алкилата (ИМ)	94,09	94,15	94,21	94,26
Мольное соотношение i-C4 / олефины (Контактор 1)	9,87	10,09	10,32	10,55
Мольное соотношение i-C4 / олефины (Контактор 2)	12,19	12,41	12,64	12,87
Мольное соотношение i-C4 / олефины (Контактор 3)	12,17	12,40	12,63	12,86
Мольное соотношение i-C4 / олефины (Контактор 4)	11,49	11,71	11,94	12,17

Copy To Clipboard

Calculation

Рисунок 46 – Результаты расчета характеристик алкилата с помощью математической модели

3.3.1 Верификация модели

Для проведения верификации модели в нее вносятся данные из таблиц 5 и 6 и сравниваются получившиеся значения ОЧИ с реальными значениями алкилата при бесперебойной работе установки сернокислотного алкилирования. Полученные результаты оформлены в таблице 7.

Таблица 7 – Сравнение реальных значений ОЧИ алкилата с вычисленными по модели

Параметр	Дата				
	4 марта, 21:00	9 июля, 21:00	13 июля, 22:00	19 сентября, 21:00	9 ноября, 22:00
ОЧИ алкилата, п.	97,80	96,20	96,40	96,30	97,90
ОЧИ алкилата, вычисленное по модели, п.	97,75	95,88	96,20	96,16	97,24
Погрешность, %	0,55	0,33	0,21	0,15	0,67

3.3.2 Исследование влияния температуры

При увеличении температуры процесса серноокислого алкилирования в контакторах октановое число алкилата растет линейно до 2,5 градусов (рис. 47).

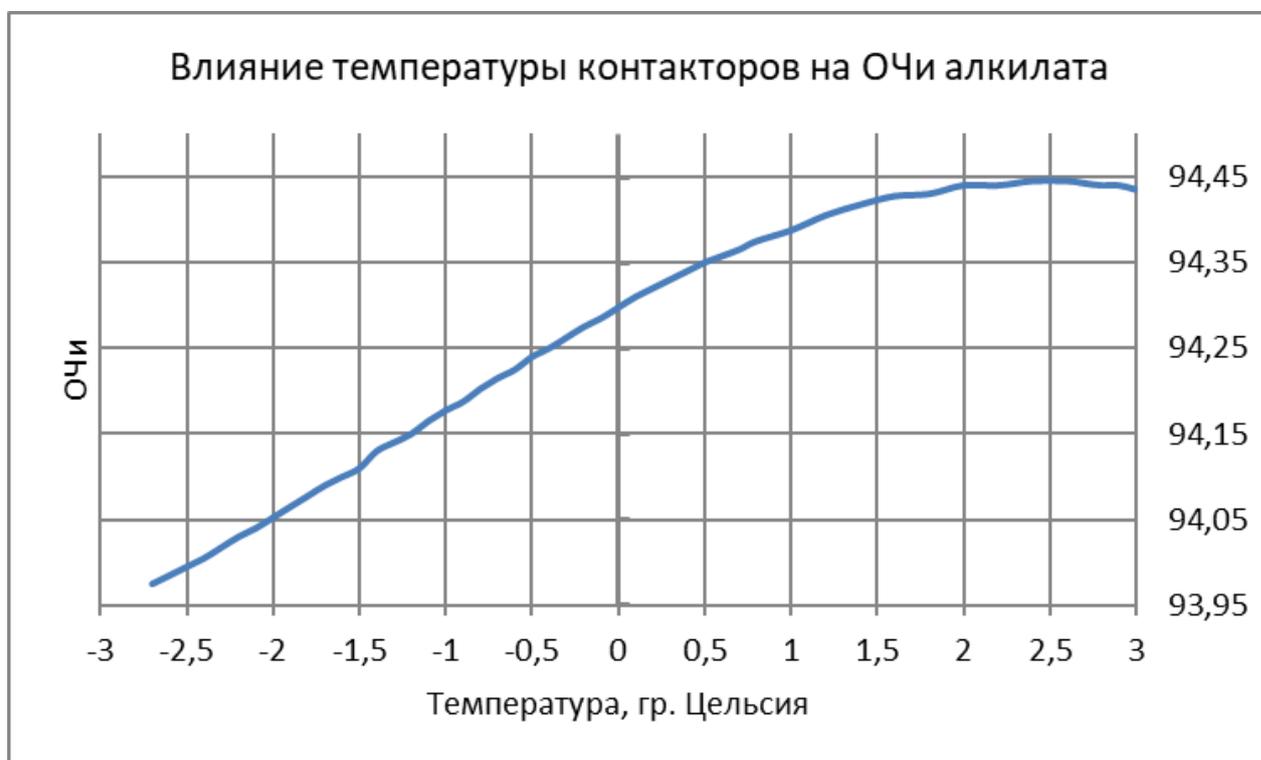


Рисунок 47 – Зависимость ОЧИ алкилата от температуры по модели процесса
При этом, значение расхода алкилата растет линейно (рис. 48).

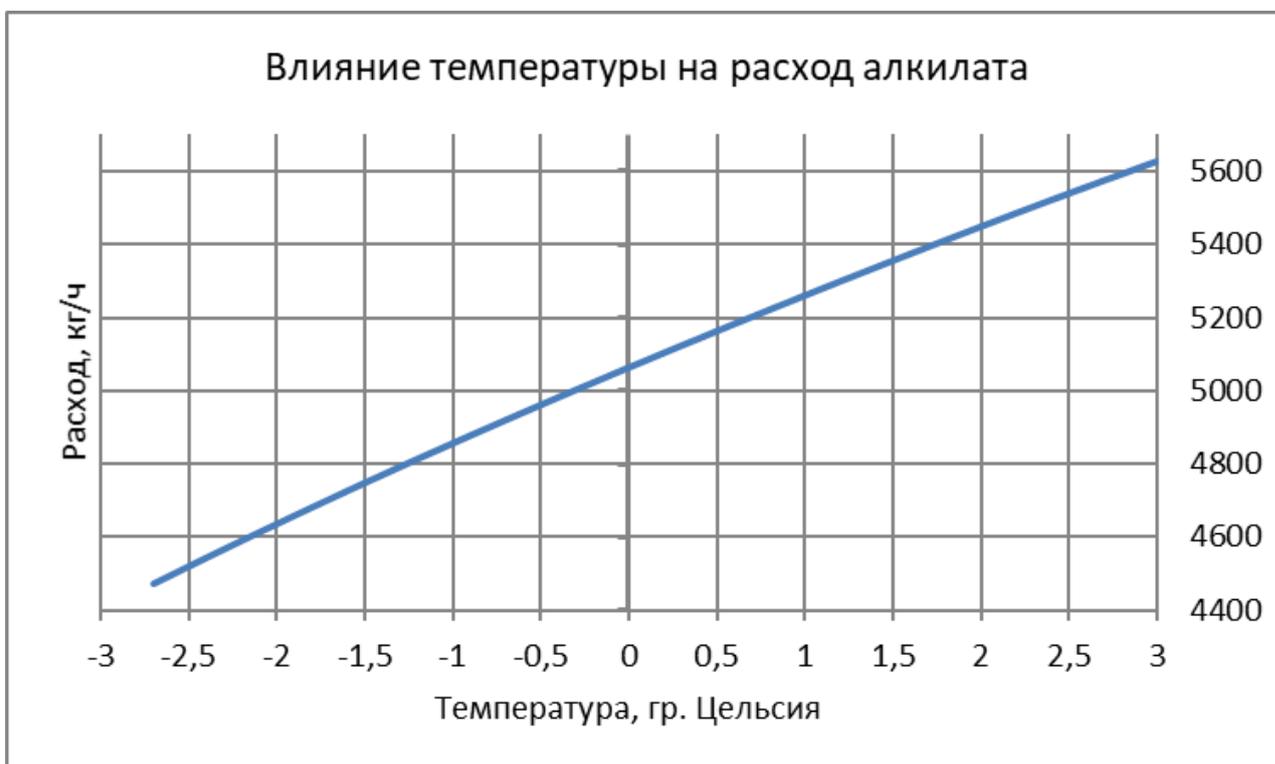


Рисунок 48 – Зависимость выхода алкилата от температуры по модели процесса

Полученные зависимости объясняются несколькими факторами.

На рисунке 49 показаны уравнения для расчета свободной энергии реакций алкилирования и полимеризации.

Номер реакции	Реакция	Уравнение зависимости величин свободной энергии от температуры*
1	Изобутан + изобутилен \longrightarrow 2,2,4-триметилпентан	$\Delta Z^\circ = -18\,875 + 39,2T$
2	Изобутан + изобутилен \longrightarrow 2,4-диметилгексан	$\Delta Z^\circ = -17\,745 + 34,3T$
3	Изобутан + изобутилен \longrightarrow 2,3,4-триметилпентан	$\Delta Z^\circ = -17\,275 + 37,8T$
4	Изобутан + изобутилен \longrightarrow 2,2,3,3-тетраметилбутан	$\Delta Z^\circ = -19\,295 + 46,5T$
5	Изобутан + бутен-1 \longrightarrow 2,2,4-триметилпентан	$\Delta Z^\circ = -22\,398 + 42,5T$
6	Изобутан + бутен-1 \longrightarrow 2,4-диметилгексан	$\Delta Z^\circ = -21\,268 + 37,6T$
7	Изобутан + бутен-1 \longrightarrow 2,3,4-триметилпентан	$\Delta Z^\circ = -20\,798 + 41,1T$
8	Изобутан + бутен-1 \longrightarrow 2,3-диметилгексан	$\Delta Z^\circ = -19\,958 + 38,0T$
9	Изобутан + <i>цис</i> -бутен-2 \longrightarrow 2,2,4-триметилпентан	$\Delta Z^\circ = -20\,756 + 40,9T$
10	Изобутан + <i>цис</i> -бутен-2 \longrightarrow 2,4-диметилгексан	$\Delta Z^\circ = -19\,626 + 36,0T$
11	Изобутан + <i>цис</i> -бутен-2 \longrightarrow 2,3,4-триметилпентан	$\Delta Z^\circ = -19\,156 + 33,5T$
12	Изобутан + <i>цис</i> -бутен-2 \longrightarrow 2,3,3-триметилпентан	$\Delta Z^\circ = -18\,916 + 39,4T$
13	Изобутан + <i>цис</i> -бутен-2 \longrightarrow 2,3-диметилгексан	$\Delta Z^\circ = -18\,316 + 36,4T$
14	Изобутан + <i>транс</i> -бутен-2 \longrightarrow 2,2,4-триметилпентан	$\Delta Z^\circ = -19\,713 + 39,9T$
15	Изобутан + <i>транс</i> -бутен-2 \longrightarrow 2,4-диметилгексан	$\Delta Z^\circ = -18\,593 + 35,0T$
16	Изобутан + <i>транс</i> -бутен-2 \longrightarrow 2,3,4-триметилпентан	$\Delta Z^\circ = -18\,113 + 38,5T$
17	Изобутан + <i>транс</i> -бутен-2 \longrightarrow 2,3,3-триметилпентан	$\Delta Z^\circ = -17\,873 + 38,4T$
18	Изобутан + <i>транс</i> -бутен-2 \longrightarrow 2,3-диметилгексан	$\Delta Z^\circ = -17\,273 + 35,4T$
19	<i>n</i> -Бутан + изобутилен \longrightarrow 2-метилпентан	$\Delta Z^\circ = -18\,345 + 35,7T$
20	<i>n</i> -Бутан + изобутилен \longrightarrow 2,2-диметилгексан	$\Delta Z^\circ = -20\,555 + 41,4T$
21	Изобутилен + изобутилен \longrightarrow 2,4,4-триметилпентан-1	$\Delta Z^\circ = -22\,690 + 44,0T$
22	Бутен-1 + бутен-1 \longrightarrow октен-1	$\Delta Z^\circ = -20\,380 + 36,4T$

Рисунок 49 – Уравнения изменения свободной энергии для реакции алкилирования (1-20) и полимеризации (21 и 22) [34]

Имея данные уравнения, мы можем рассчитать и оформить полученные значения в виде таблицы 8.

Таблица 8 – Значения свободных энергий при разных температурах для реакций алкилирования и полимеризации

Номер реакции	Свободная энергия при температуре, °С													
	-10	-5	0	2	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0
1	-8565	-8409	-8565	-8369	-8173	-8095	-8091	-8087	-8083	-8079	-8075	-8071	-8068	-8064
2	-8724	-8587	-8724	-8553	-8381	-8313	-8309	-8306	-8302	-8299	-8295	-8292	-8288	-8285
3	-7334	-7182	-7334	-7145	-6956	-6880	-6876	-6872	-6869	-6865	-6861	-6857	-6854	-6850
4	-7066	-6880	-7066	-6833	-6601	-6508	-6503	-6498	-6494	-6489	-6484	-6480	-6475	-6470
5	-11221	-11051	-11221	-11008	-10796	-10711	-10706	-10702	-10698	-10694	-10689	-10685	-10681	-10677
6	-11379	-11229	-11379	-11191	-11003	-10928	-10924	-10920	-10917	-10913	-10909	-10905	-10902	-10898
7	-9989	-9824	-9989	-9783	-9578	-9496	-9491	-9487	-9483	-9479	-9475	-9471	-9467	-9463
8	-9964	-9812	-9964	-9774	-9584	-9508	-9504	-9500	-9497	-9493	-9489	-9485	-9481	-9478
9	-9999	-9836	-9999	-9795	-9590	-9509	-9504	-9500	-9496	-9492	-9488	-9484	-9480	-9476
10	-10158	-10014	-10158	-9978	-9798	-9726	-9722	-9719	-9715	-9712	-9708	-9704	-9701	-9697
11	-10346	-10212	-10346	-10178	-10011	-9944	-9940	-9937	-9933	-9930	-9927	-9923	-9920	-9917
12	-8554	-8396	-8554	-8357	-8160	-8081	-8077	-8073	-8069	-8065	-8061	-8057	-8053	-8049
13	-8743	-8597	-8743	-8561	-8379	-8306	-8302	-8299	-8295	-8291	-8288	-8284	-8281	-8277
14	-9219	-9060	-9219	-9020	-8820	-8741	-8737	-8733	-8729	-8725	-8721	-8717	-8713	-8709
15	-9388	-9248	-9388	-9213	-9038	-8968	-8965	-8961	-8958	-8954	-8951	-8947	-8944	-8940
16	-7988	-7834	-7988	-7795	-7603	-7526	-7522	-7518	-7514	-7510	-7506	-7502	-7499	-7495
17	-7774	-7620	-7774	-7582	-7390	-7313	-7309	-7305	-7301	-7298	-7294	-7290	-7286	-7282
18	-7963	-7821	-7963	-7786	-7609	-7538	-7534	-7531	-7527	-7524	-7520	-7517	-7513	-7510
19	-8956	-8813	-8956	-8777	-8599	-8528	-8524	-8520	-8517	-8513	-8510	-8506	-8503	-8499
20	-9667	-9501	-9667	-9460	-9253	-9170	-9166	-9162	-9158	-9153	-9149	-9145	-9141	-9137
21	-11118	-10942	-11125	11040	-11036	-11032	-11027	-11023	-11019	-11015	-11011	-11006	-11002	-10998
22	-10807	-10661	-10807	-10625	-10443	-10370	-10366	-10363	-10359	-10355	-10352	-10348	-10345	-10341

Как видно из полученных результатов, повышение температуры негативно сказывается на протекании реакции алкилирования, так как свободная энергия реакции начинает стремиться к нулю.

Однако, температура застывания 98% серной кислоты находится выше 0 градусов Цельсия. Это видно по рисунку 4. Соответственно, линейное увеличение температуры реакции способствует снижению вязкости кислоты, а значит, более качественному образованию эмульсии серной кислоты и сырья, и, соответственно, более полному протеканию реакции алкилирования.

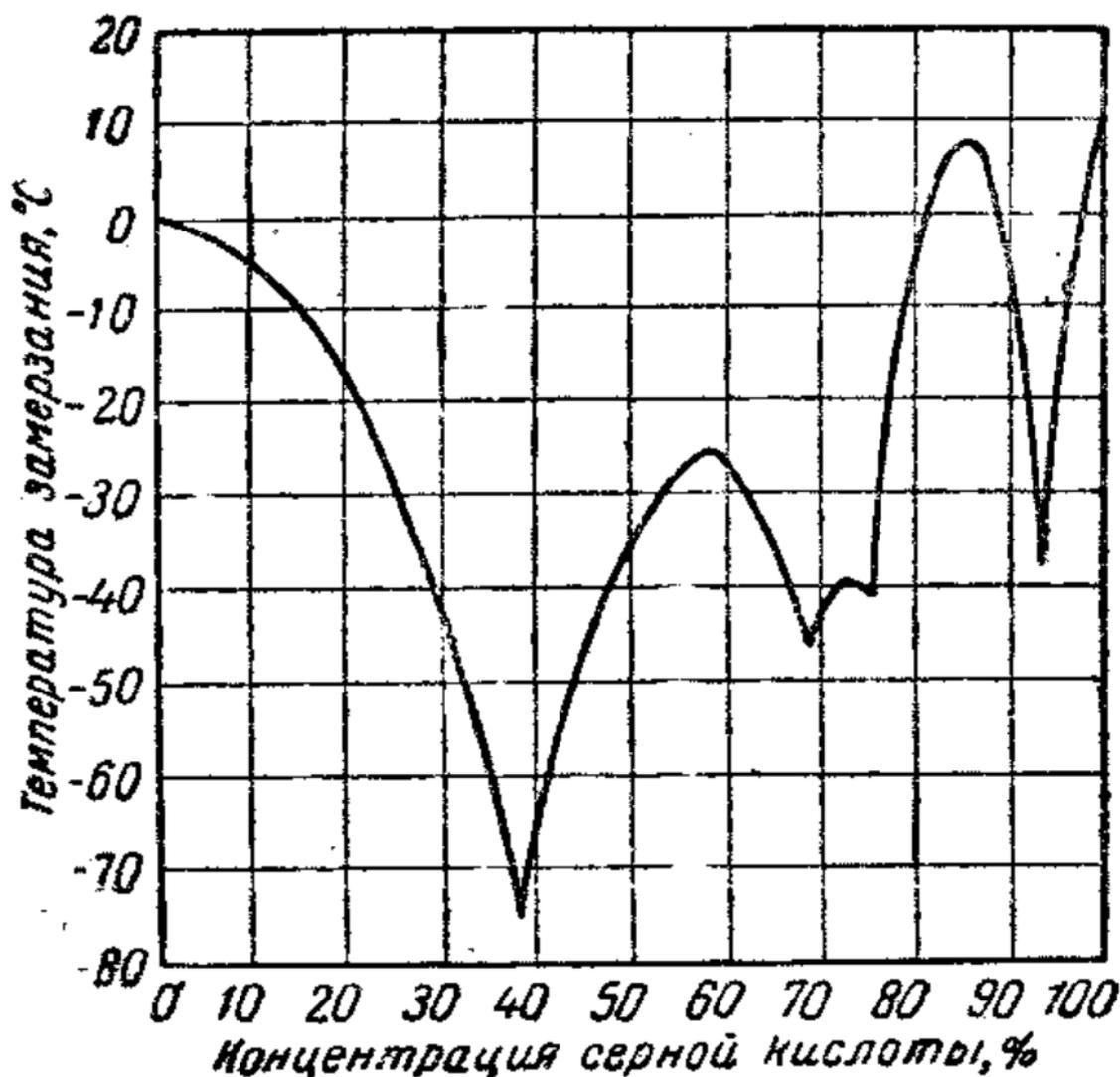


Рисунок 50 – Зависимость температуры застывания серной кислоты от ее концентрации [35]

Но при увеличении температуры выше нуля в ходе побочных реакций полимеризации начинает образовываться так называемое кислотное

промывочное масло [36], которое снижает характеристики кислоты (рис. 51 и рис. 52).

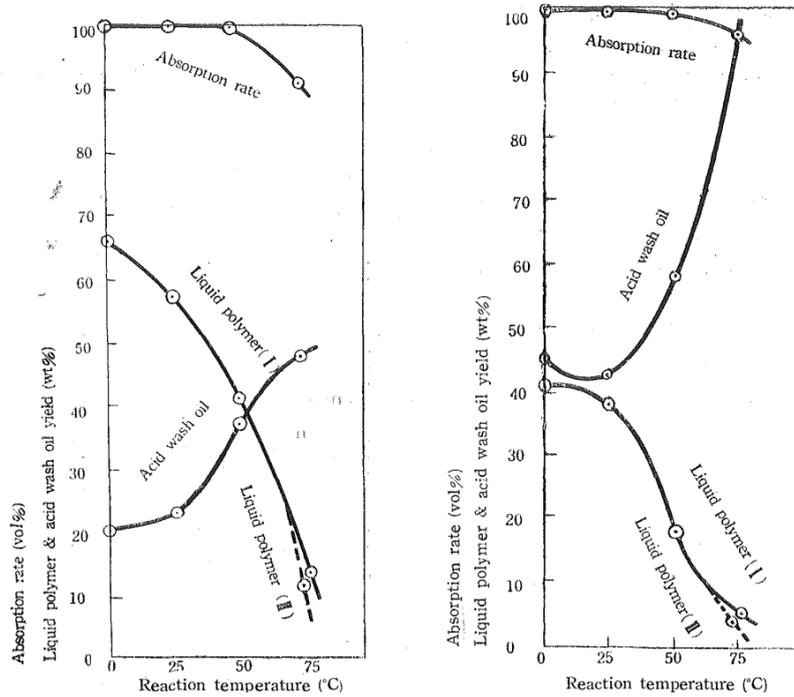


Рисунок 51 – Полимеризация н-бутена в 95% (слева) и 100% (справа) серной кислоте

где Reaction temperature – температура реакции;
 Acid wash oil – кислотное промывочное масло;
 Liquid polymer – жидкий полимер;
 Absorption rate – поглощение кислотой н-бутена

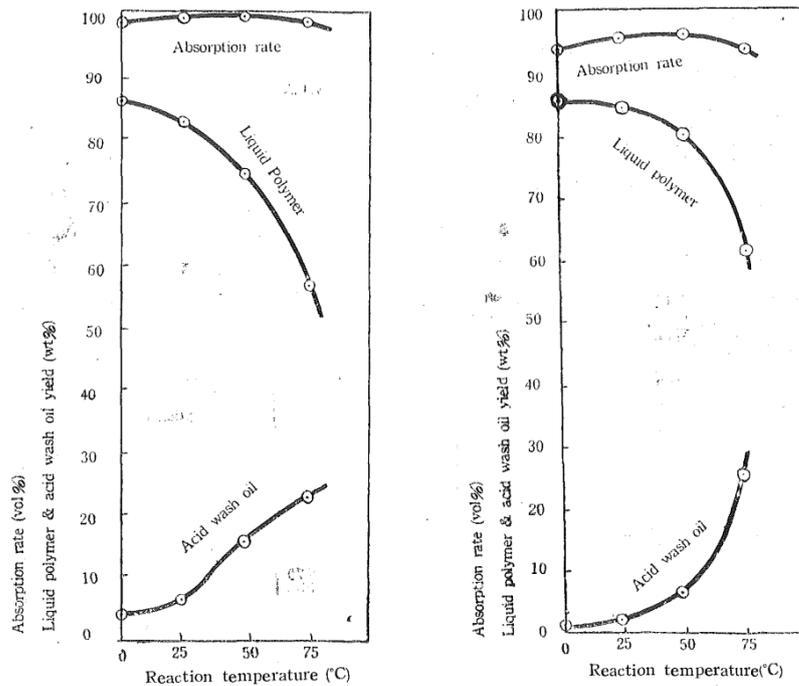


Рисунок 52 – Полимеризация i-бутена в 95% (слева) и 100% (справа) серной кислоте

Таким образом, при росте температуры вязкостные характеристики кислоты улучшаются, способствуя более высокому выходу алкилата. Но в то же время более высокие температуры будут способствовать реакциям полимеризации в большей степени, нежели реакциям алкилирования.

3.3.3 Влияние расхода сырья

При увеличении расхода ББФ происходит линейное увеличение расхода алкилата и линейное уменьшение ОЧИ алкилата, исходя из данных, полученных с использованием модели процесса (рис. 53 и рис. 54).

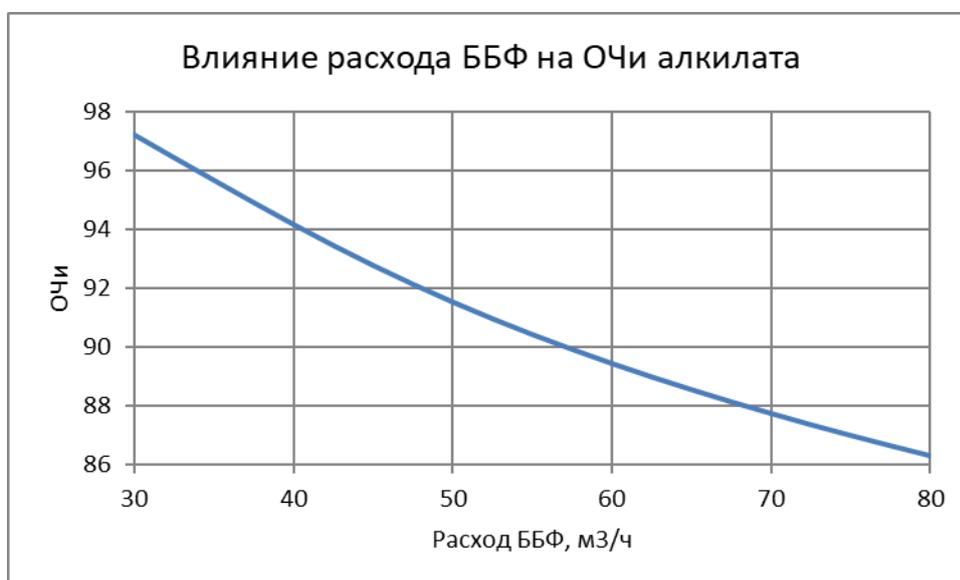


Рисунок 53 – Зависимость ОЧИ алкилата от расхода сырья по модели процесса

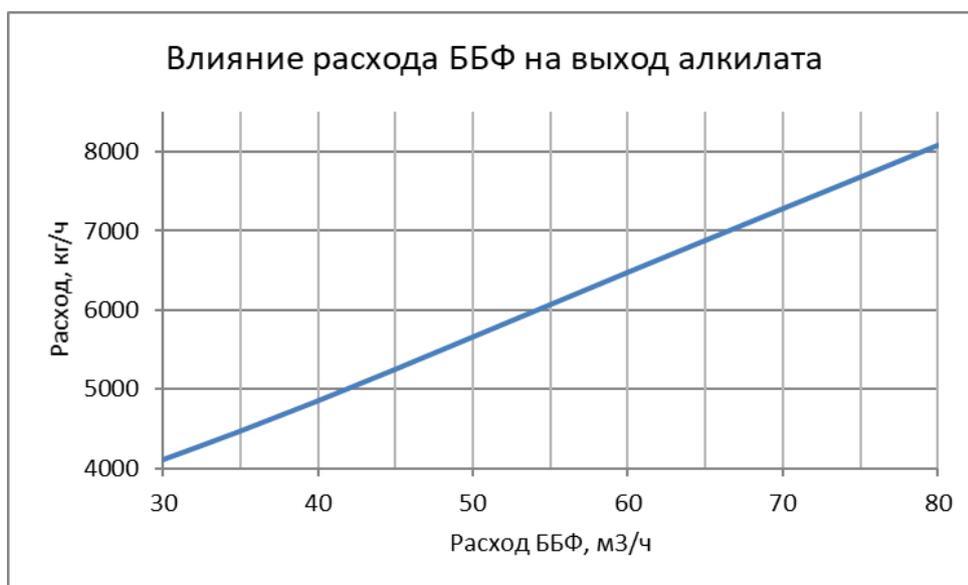


Рисунок 54 – Зависимость выхода алкилата от расхода сырья по модели процесса

Такое снижение ОЧИ алкилата объясняется уменьшением отношения изобутана к олефинам, что приводит к увеличению реакций полимеризации сырьевых олефинов между собой с образованием продуктов с низкими значениями ОЧИ. Кроме того, уменьшается время контакта сырья с катализатором, что также негативно сказывается на значении ОЧИ. При этом общее количество алкилата растет, так как увеличивается исходное количество реагентов и равновесие смещается в сторону образования продуктов.

3.3.4 Влияние расхода рециркулирующего изобутана

При увеличении расхода циркулирующего изобутана наблюдаются следующие зависимости: значение расхода алкилата снижается, а значение ОЧИ возрастает (рис. 55 и рис. 56).

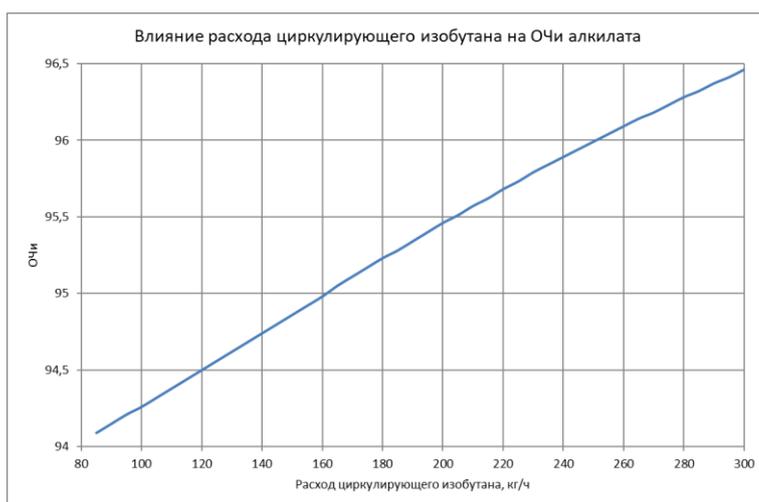


Рисунок 55 – Зависимость ОЧИ алкилата от расхода рециркулянта по модели процесса

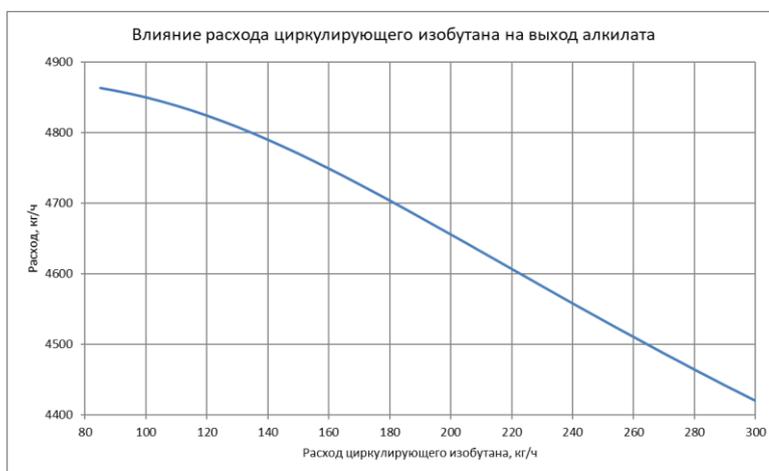


Рисунок 56 – Зависимость выхода алкилата от расхода рециркулянта по модели процесса

Это связано с тем, что избыток изобутана в последствии удаляется из алкилата, что снижает количественный выход последнего. Однако избыток изобутана позволяет значительно снизить побочные реакции полимеризации, тем самым увеличивая значение ОЧИ алкилата.

3.4 Прогнозирование работы промышленной установки сернокислотного алкилирования изобутана олефинами

По результатам мониторинга работы установки сернокислотного алкилирования изобутана олефинами были выбраны три точки, когда полученный алкилат имел наименьшие значения ОЧИ. Основные технологические параметры установки для оптимизации: расход ББФ на установку и расход циркулирующего изобутана. Изменение расхода хладагента и температура в контакторах не вызывают существенных изменений значения ОЧИ алкилата.

Расчет проводился в пределах норм технологического режима: объемное соотношение изобутана к олефинам в реакционной зоне от 7:1 до 12:1, расход ББФ от 30 до 74,5 м³/ч, расход циркулирующего изобутана от 85 до 210 м³/ч. Результаты прогнозных расчетов процесса по модели представлены в Приложении Г. В таблице 9 приведены параметры оптимальной работы установки сернокислотного алкилирования для получения алкилата со значением ОЧИ не менее 95.

Таблица 9 – Оптимальные параметры работы установки сернокислотного алкилирования

Дата	Параметр	Исходные значения			Рассчитанные значения			Процентное увеличение расхода алкилата, %
		Значение	Расход алкилата, кг/ч	ОЧИ алкилата	Значение	Расход алкилата, кг/ч	ОЧИ алкилата	
9 июля 21:00	Расход ББФ, м ³ /ч	42,21	9526,83	95,88	54,21	11271,91	95,09	+18,3
	Расход циркулирующего изобутана, м ³ /ч	89,55			209,55			
13 июля 22:00	Расход ББФ, м ³ /ч	64,94	16346,95	96,20	74,94	17872,24	95,04	+9,3
	Расход циркулирующего изобутана, м ³ /ч	129,82			169,82			
19 сентября, 21:00	Расход ББФ, м ³ /ч	66,95	19833,21	96,16	76,95	22167,69	95,07	+10,5
	Расход циркулирующего изобутана, м ³ /ч	132,17			202,17			

Для расчета экономического эффекта от перехода на оптимальный режим работы установки серноокислотного алкилирования посчитаем затраты на увеличение производительности установки по алкилату (таблица 10). Тариф на электроэнергию для установки равен 0,84032 руб./кВт.ч [43]. Допустим, что при максимальном выходе алкилата в 65 м³/ч или 45500 кг/ч все оборудование работает на предельной мощности, то есть потребляет 4814 кВт.ч. В таком случае, при работе установки с меньшим выходом алкилата количество потребляемой энергии уменьшается пропорционально. В регламенте приведена максимальная мощность оборудования установки. Для расчета потребляемой всей установкой электроэнергии суммируем потребляемую всем оборудованием установки электроэнергию, а затем воспользуемся формулой:

$$E_d = \frac{E_{max} * G_d}{G_{max}} \quad (14)$$

где E_d – количество потребляемой установкой электроэнергии в выбранную дату, кВт.ч;

E_{max} – максимально возможное потребление электроэнергии, кВт.ч;

G_d – расход алкилата в выбранную дату, кг/ч;

G_{max} – максимально возможный расход алкилата; кг/ч.

Стоимость одной тонны алкилата составляет примерно 50000 рублей или стоимость одного килограмма составляет 50 рублей [44]. Сравним издержки на увеличенный расход электроэнергии с экономическим эффектом от увеличенного выхода алкилата (таблица 11).

Таблица 10 – Расчет потребляемой электроэнергии установкой сернокислотного алкилирования

Дата	Исходный режим работы			Оптимальный режим работы		
	Расход алкилата, кг/ч	Потребляемая энергия, кВт*ч	Стоимость эл. энергии, руб./ч	Расход алкилата, кг/ч	Потребляемая энергия, кВт*ч	Стоимость эл. энергии, руб./ч
9 июля 21:00	9526,83	1007,96	847	11271,91	1192,60	1002
13 июля 22:00	16346,95	1729,54	1453	17872,24	1891,00	1589
19 сентября, 21:00	19833,21	2098,40	1763	22167,69	2345,40	1970

Таблица 11 – Экономический эффект от перехода на оптимальный режим работы установки

Дата	Увеличение выхода алкилата, кг/ч	Доход от увеличения выхода алкилата, руб./ч	Убыток от увеличения потребления электроэнергии, руб./ч	Прибыль, руб./ч
9 июля 21:00	1745,08	87254	155	+87099
13 июля 22:00	1526,29	76315	136	+76178
19 сентября, 21:00	2334,48	116724	207	+116517

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Потенциальные потребители результатов исследования

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

Продукт: математическая модель процесса серноокислотного алкилирования.

Целевой рынок: промышленные предприятия нефтеперерабатывающей отрасли.

По результатам сегментирования рынка были определены основные сегменты, а также были определены наиболее благоприятные сегменты на рынке по применению математической модели, не заняты конкурентами и где уровень конкуренции низок:

- Мелким и средним НПЗ необходим доступный инструмент для оптимизации технологического режима и подбора технологических параметров установки;
- Крупные компании (AspenTech, Honeywell) предлагают программное обеспечение для типовых химических процессов, таких как алкилирование;
- Компании занимаются продажей программного продукта, не осуществляют калибровку для конкретного производства с учетом действующего режима и состава сырья.

4.2 Анализ конкурентных технических решений

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего улучшения. В данной работе используется математическая модель серноокислотного алкилирования изобутана низшими олефинами с целью подбора оптимальных условий работы установки, и в следствие этого повышения

эффективности производства и снижения операционных затрат. В таблице 4.1 приведена оценка конкурентов, где Ф – фактическая модель, К₁ – программное обеспечение от AspenTech, К₂ – программное обеспечение от Honeywell.

Таблица 4.1 – Оценочная карта сравнения для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение эффективности производства	0,15	5	5	5	0,75	0,75	0,75
2. Подбор оптимального режима процесса	0,20	4	4	5	0,80	0,80	1,00
3. Удобный интерфейс	0,05	5	4	4	0,25	0,20	0,15
4. Простота использования	0,05	5	4	3	0,25	0,20	0,15
5. Адекватность результатов	0,15	3	3	3	0,45	0,45	0,45
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,05	3	5	4	0,15	0,25	0,20
2. Уровень проникновения на рынок	0,10	2	5	3	0,20	0,50	0,30
3. Цена	0,15	5	2	3	0,75	0,30	0,45
4. Возможность использования без приобретения платной подписки	0,03	5	3	3	0,15	0,09	0,09
5. Использование без затрат на дополнительное обучение	0,07	5	3	3	0,35	0,21	0,21
Итого:	1,00	42	38	36	4,10	3,75	3,80

Критерии оценки подбираются, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i * B_i \quad (4.1)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки/конкурента;

B_i – вес i -того показателя, доли от единицы;

B_i – балл i -того показателя.

По результатам оценки можно сделать вывод, что фактическая модель не уступает по техническому критерию, при этом имеет более положительные экономические критерии.

4.3 SWOT-анализ

SWOT – (Strengths – сильные стороны, Weaknesses – слабые стороны, Opportunities – возможности и Threats – угрозы) – это комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT – анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта и состоит из нескольких этапов.

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. Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты первого этапа SWOT-анализа

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Потенциальная экономичность и энергоэффективность С2. Потенциал для повышения экологичности производства С3. Сохранение качества товарного алкилата С4. Потенциальное увеличение выхода товарного бензина С5. Возможность проведения необходимых исследований без участия	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Ограниченность экспериментальных данных с промышленной установки. Сл2. Плохо изучена кинетика процесса Сл3. Отсутствие исчерпывающих данных для проверки адекватности модели Сл4. Стандартные методы продвижения на рынке Сл5. Риски повышения износа оборудования
Возможности: В1. Использование инновационной		

<p>инфраструктуры ТПУ В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт В3. Использование полученных данных предприятия нефтепереработки для оптимизации процесса производства В4. Уменьшение значимости или достоинства конкурентных разработок В5. Тенденция к цифровизации производства</p>		
<p>Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Создание подобной модели на рынке в более быстрые сроки У3. Внедрение других моделей на предприятия отечественных НПЗ У4. Создание более дешевой модели У5. Снижение спроса на продукцию установки алкилирования</p>		

После того как сформулированы четыре области SWOT, начинается реализация второго этапа, который 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. Интерактивная матрица проекта представлена в таблице 4.3-4.6.

Таблица 4.3 – Интерактивная матрица проекта «Сильные стороны и возможности»

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	B1	+	+	-	-	-
	B2	-	+	+	+	+
	B3	+	0	+	+	+
	B4	+	+	-	0	+
	B5	+	-	+	+	+

Таблица 4.4 – Интерактивная матрица проекта «Слабые стороны и возможности»

Слабые стороны проекта						
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	B1	+	+	-	+	-
	B2	-	-	+	+	-
	B3	+	-	-	0	+
	B4	+	+	0	+	0
	B5	0	-	-	+	+

Таблица 4.5 – Интерактивная матрица проекта «Сильные стороны и угрозы»

Сильные стороны проекта						
Угрозы		C1	C2	C3	C4	C5
	У1	+	+	+	+	-
	У2	-	-	+	0	+
	У3	-	-	+	-	+
	У4	0	+	+	-	+
	У5	+	+	-	+	0

Таблица 4.6 – Интерактивная матрица проекта «Слабые стороны и угрозы»

Слабые стороны проекта						
Угрозы		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	У1	-	0	+	+	+
	У2	+	-	+	+	-
	У3	+	-	+	+	-
	У4	+	-	+	+	-
	У5	0	-	0	-	+

В рамках третьего этапа должна быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа, которая приведена в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Итоговая матрица SWOT-анализа

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Потенциальная экономичность и энергоэффективность С2. Потенциал для повышения экологичности производства С3. Сохранение качества товарного алкилата С4. Потенциальное увеличение выхода товарного бензина С5. Возможность проведения необходимых исследований без участия</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Ограниченность экспериментальных данных с промышленной установки. Сл2. Плохо изучена кинетика процесса Сл3. Отсутствие исчерпывающих данных для проверки адекватности модели Сл4. Стандартные методы продвижения на рынке Сл5. Риски повышения износа оборудования</p>
<p>Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт В3. Использование полученных данных предприятия нефтепереработки для оптимизации процесса производства В4. Уменьшение значимости или достоинства конкурентных разработок В5. Тенденция к цифровизации производства</p>	<p>С и В: 1. Разработка математической модели, позволяющей наиболее быстро рассчитать технологические параметры процесса изомеризации 2. Анализ производительности различных катализаторов, используемых в этом процессе. 3. Ускорение в сфере наудотехнических инноваций, способствующих улучшению</p>	<p>Сл и В: 1. Помощь специалистов ТПУ в совершенствовании продукта 2. Ограниченность экспериментальных данных с промышленной установки 3. Разработка научного исследования</p>
<p>Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Создание подобной модели на рынке в более быстрые сроки У3. Внедрение других моделей на предприятия отечественных НПЗ</p>	<p>С и У: 1. Продвижение программы с целью создания спроса 2. Создание конкурентных преимуществ готового продукта 3. Поиск запасных источников финансирования, спонсоров в лице</p>	<p>Сл и У: 1. Необходима дальнейшая разработка модели и её уточнение 2. Дальнейший поиск теоретических законов и зависимостей, позволяющих повысить обоснованность модели 3. Заключение</p>

У4. Создание более дешевой модели У5. Снижение спроса на продукцию установки алкилирования	нефтеперерабатывающих предприятий, для которых может оказаться полезной данная разработка	договорённостей с предприятиями о поставке данных для проверки модели
---	---	---

Вывод: В результате SWOT-анализа выявлено, что для данного проекта характерен баланс сильных и слабых сторон, а также возможностей и угроз. При правильно разработанной концепции продвижения проекта, можно внедрить используемую модель на рынок нефтехимических продуктов.

4.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка, полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Для этого заполнена специальная форма, содержащая показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Оценка готовности проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Научно-технический задел	5	5
2	Перспективные направления коммерциализации	4	4
3	Отрасли и технологии для предложения на рынке	4	3
4	Товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	5	5
5	Авторы и охрана их прав	4	4
6	Оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	2
7	Маркетинговые исследования рынков сбыта	3	3
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	2
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	5	5

10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	3
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	3	3
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	4	4
13	Проработаны	5	5
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	4
15	Проработан механизм реализации проекта	3	2
	ИТОГО БАЛЛОВ	59	54

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

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i \quad (4.2)$$

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

B_i – балл по i -тому показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. В итоге получилось, что разработка имеет перспективы выше среднего, также уровень имеющихся знаний у разработчика выше среднего.

4.5 Инициация проекта

В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

1. Цели и результат проекта. В данном разделе необходимо привести информацию о заинтересованных сторонах проекта, иерархии целей проекта и

критериях достижения целей (таблица 4.9).

Таблица 4.9 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
НИ ТПУ	Выпуск высококвалифицированных специалистов
Нефтеперерабатывающие предприятия, имеющие установку сернокислотного алкилирования	Прогнозирование работы установки алкилирования с целью определения оптимального режима работы установки с увеличением количества выпускаемого продукта

В таблице 4.10 представлена информация о иерархии проекта и критериях достижения цели.

Таблица 4.10 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Прогнозирование работы установки алкилирования с целью определения оптимального режима работы установки с увеличением количества выпускаемого продукта
Ожидаемые результаты проекта:	Технологические параметры работы установки алкилирования с наилучшими показателями выхода алкилата без потери качества
Критерии приемки результата проекта:	Математическая модель способна адекватно прогнозировать результаты опытно-промышленных испытаний
Требования к результату проекта:	Требование:
	Обработка имеющихся экспериментальных данных
	Оценка критериев адекватности и точности модели
	Подбор оптимального режима установки в соответствии с сырьевыми потоком

2. Организационная структура проекта. На данном этапе работы необходимо решить следующие вопросы: 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 4.11).

Таблица 4.11 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудовые затраты, час.
1	Ивашкина Е.Н., НИ ТПУ, профессор ОХИ ИШПР	Руководитель проекта	Консультирование, формирование задач, определение основных этапов проработки, контроль выполнения	500
2	Александров А.О., НИ ТПУ, магистрант ОХИ ИШПР	Исполнитель по проекту	Проведение литературного обзора, обработка экспериментальных данных, оценка адекватности, подбор режимов	1200
Итого				1700

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 4.11).

Таблица 4.11 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1 Бюджет проекта	1235624,6 руб.
3.1.1 Источник финансирования	НИ ТПУ
3.2 Сроки проекта:	01.09.2021-31.05.2022 г.
3.2.1 Дата утверждения плана управления проектом	05.09.2021 г.
3.2.2 Дата завершения проекта	27.05.2022 г.

4.6 Планирование управления научно-исследовательских работ

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

В рамках планирования научного проекта построены календарный график проекта (таблица 4.12, 4.13).

Таблица 12 – Календарный план проекта

Название работы	Длительность, рабочие дни	Длительность, календарные дни	Количество исполнителей	Должность исполнителя
Введение	5	15	1	Ивашкина Е.Н., профессор ОХИ ИШПР
Литературный обзор	10	10	1	Александров А.О., студент
Теоретический анализ	10	10	2	Ивашкина Е.Н., профессор ОХИ ИШПР, Александров А.О., студент
Постановка задачи исследования	5	8	1	Ивашкина Е.Н., профессор ОХИ ИШПР
Экспериментальная часть	30	46	1	Александров А.О., студент
Результаты и обсуждения	10	15	2	Ивашкина Е.Н., профессор ОХИ ИШПР, Александров А.О., студент
Оценка эффективности применения модели	5	9	2	Рыжакина Т. Г., доцент ОСГН, Александров А.О., студент
Разработка социальной ответственности по теме	5	9	2	Сечин А.А., доцент ООД, Александров А.О. (студент)
Разработка презентации и раздаточного материала	3	8	1	Александров А.О., студент
Оформление дипломной работы	10	23	1	Александров А.О., студент
Итого:	93	153		

Таблица 13 – Календарный план-график проведения НИОКР

Наименование этапа	Т, дней	2021		2022				
		ноябрь	декабрь	январь	февраль	март	апрель	май
Введение	15	■						
Литературный обзор	10		■					
Теоретический анализ	10		■					
Постановка задачи исследования	8			■				
Экспериментальная часть	46			■	■			
Результаты и обсуждения	15				■			
Оценка эффективности применения модели	9					■		
Разработка социальной ответственности по теме	9					■		
Разработка презентации и раздаточного материала	8						■	
Оформление дипломной работы	23							■

4.7 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения.

Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов). В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме (таблица 4.14).

Таблица 4.14 – Расчет затрат по статье «Сырье и материалы»

Наименование	Количество, шт	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Тетрадь	3	45	135,00
Ручка шариковая	5	15	75,00
Бумага А4	250	1	212,50
Чернила для принтера	200	4	800,00
Всего за материалы			1222,50
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)			61,13
Итого по статье			1283,63

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ. В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения работ по теме НИР (таблица 4.15).

Таблица 4.15 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
1	Компьютер	1	55000,0	55000,0
2	Программное обеспечение MicrosoftOffice	1	5990,0	5990,0
3	Borland Delphi 10	1	15000,0	15000,0
Итого, руб.:				75990,0

Расчет основной заработной платы. В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Расчет основной заработной платы сводится в таблице 4.17.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} \quad (4.3)$$

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:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб} \quad (4.4)$$

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

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

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_{м} * M}{F_{д}} \quad (4.5)$$

Где $Z_{м}$ – 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;

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

Расчет заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта проводили с учетом работы 2-х человек – научного руководителя и исполнителя. Баланс рабочего времени исполнителей приведен в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистрант
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	99	99
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	24	24
- невыходы по болезни	14	14
Действительный годовой фонд рабочего времени	212	212

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p \quad (4.6)$$

Где Z_b – базовый оклад, руб.;

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

k_d – коэффициент доплат и надбавок;

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

При расчете заработной платы научно-производственного и прочего персонала проекта учитывались месячные должностные оклады работников, которые рассчитывались по формуле:

$$Z_m = Z_b \cdot K_p \quad (4.7)$$

Где Z_b – базовый оклад, руб.;

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

Согласно информации сайта Томского политехнического университета, должностной оклад (ППС) доцента кандидата наук в 2021 году без учета РК составил 33663 руб. Расчет основной заработной платы приведен в таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	Z_b , руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	Тр, раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	33663,0	1	0,02	1,3	43761,9	2311,9	212	490122,8
Магистрант	2500,0	-	-	1,3	3250,0	171,7	212	36400,4

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала. Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{доп} = Z_{осн} \cdot k_{доп} \quad (4.8)$$

Где $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

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

В таблице 4.18 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.18 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата	490122,8	36400,4
Дополнительная зарплата	49012,3	3640,0
Итого по статье Сзп	539135,1	40040,4

Отчисления на социальные нужды. Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (4.9)$$

Где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчисления на уплату во внебюджетные фонды.

В соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%. Стипендиальная выплата магистрам не облагается налогом.

Отчисления на социальные нужды составляют:

$$C_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot (490122,8 + 36400,4) = 157956,9 \text{ рублей}$$

Накладные расходы. Расчет накладных расходов провели по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) = 0,8 \cdot (490122,8 + 36400,4) = 421218,6 \text{ рублей}$$

Где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов, принят 0,8.

Таким образом, затраты проекта составляет 1235624,6, которые приведены в таблице 4.19.

Таблица 4.19 – Затраты научно-исследовательской работы

Вид исследования	Затраты по статьям									
	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Спец. оборуд-ие для научных (эксп.) работ	Основная заработная плата	Доп. зар. яплата	Отчисл.на соц. нужды	Научные и производ. команд-ки	Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями	Прочие прямые расходы	Накладные расходы	Итого плановая себестоимость
Данное исследование	1283,6	75990,0	526523,2	52652,3	157956,9	-	-	-	421218,6	1235624,6
Аналог 1	1283,6	500000,0	526523,2	52652,3	157956,9	-	150000,0	-	421218,6	1809634,6
Аналог 2	1283,6	400000,0	526523,2	52652,3	157956,9	-	150000,0	-	421218,6	1709634,6

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

В основе проектного подхода к инвестиционной деятельности предприятия лежит принцип денежных потоков (cashflow). Особенностью является его прогнозный и долгосрочный характер. Для оценки общей экономической эффективности в качестве основных показателей рекомендуются:

- чистый доход;
- чистый дисконтированный доход;
- внутренняя норма доходности;
- потребность в дополнительном финансировании;
- срок окупаемости;
- индексы доходности затрат и инвестиций и др.

Чистая текущая стоимость (NPV) – это показатель экономической эффективности инвестиционного проекта, который рассчитывается путём дисконтирования (приведения к текущей стоимости, т.е. на момент инвестирования) ожидаемых денежных потоков (как доходов, так и расходов).

Расчёт NPV осуществляется по следующей формуле:

$$NPV = \sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_{опt}}{(1+i)^t} - I_0 \quad (4.10)$$

Где $ЧДП_{опt}$ – чистые денежные поступления от операционной деятельности;

I_0 – разовые инвестиции, осуществляемые в нулевом году;

t – номер шага расчета ($t= 0, 1, 2 \dots n$);

n – горизонт расчета;

i – ставка дисконтирования (желаемый уровень доходности инвестируемых средств).

Расчет чистой текущей стоимости представлен в таблице 4.20. Работы, связанные с математическим моделированием, имеют высокую рентабельность, данный вид работ не требует проведения экспериментов. Анализируя стоимость

услуг, предлагаемых крупными зарубежными компаниями (AspenTech), можно принять рентабельность проекта 50 %.

Таблица 4.20 – Расчет чистой текущей стоимости по проекту в целом

№	Наименование показателей	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1	Выручка от реализации, руб.	0,0	1729874,4	1729874,4	1729874,4	1729874,4
2	Итого приток, руб.	0,0	1729874,4	1729874,4	1729874,4	1729874,4
3	Инвестиционные издержки, руб.	-1235624,6	0,0	0,0	0,0	0,0
4	Операционные затраты, руб.	0,0	746015,0	746015,0	746015,0	746015,0
5	Налогооблагаемая прибыль (1-4)	0,0	983859,4	983859,4	983859,4	983859,4
6	Налоги 20 %, руб. (5*20%)	0,0	196771,9	196771,9	196771,9	196771,9
7	Чистая прибыль, руб. (5-6)	0,0	787087,6	787087,6	787087,6	787087,6
8	Чистый денежный поток (ЧДП), руб. (чистая прибыль+амортизация)	-1235624,6	865796,3	865796,3	865796,3	865796,3
9	Коэффициент дисконтирования (КД)	1	0,833	0,694	0,578	0,482
10	Чистый дисконтированный денежный поток (ЧДД), руб. (9*10)	-1235624,6	721208,3	600862,6	500430,3	417313,8
11	ЧДД		2239815,0			
12	Итого NPV, руб.		1004190,4			

Коэффициент дисконтирования рассчитан по формуле:

$$КД = \frac{1}{(1 + i)^t} \quad (4.11)$$

Где i – ставка дисконтирования, 20 %;

t – шаг расчета.

Таким образом, чистая текущая стоимость по проекту в целом составляет 1004190,4 рублей, что позволяет судить об его эффективности.

Индекс доходности (PI) – показатель эффективности инвестиции, представляющий собой отношение дисконтированных доходов к размеру инвестиционного капитала. Данный показатель позволяет определить

инвестиционную эффективность вложений в данный проект. Индекс доходности рассчитывается по формуле:

$$PI = \sum_{t=1}^n \frac{\frac{ЧДП_t}{(1+i)^t}}{I_0} = \frac{2239815,0}{1235624,6} = 1,8 \quad (4.12)$$

Внутренняя ставка доходности (IRR). Значение ставки, при которой обращается в нуль, носит название «внутренней ставки доходности» или IRR. Формальное определение «внутренней ставки доходности» заключается в том, что это та ставка дисконтирования, при которой суммы дисконтированных притоков денежных средств равны сумме дисконтированных оттоков или =0. По разности между IRR и ставкой дисконтирования *i* можно судить о запасе экономической прочности инвестиционного проекта. Чем ближе IRR к ставке дисконтирования *i*, тем больше риск от инвестирования в данный проект.

Между чистой текущей стоимостью (NPV) и ставкой дисконтирования (*i*) существует обратная зависимость. Эта зависимость представлена в таблице 4.21 и на рисунке 1.

Таблица 4.21 – Зависимость NPV от ставки дисконтирования

№	Наим. показателя	0	1	2	3	4	NPV, руб.
1	Чистые денежные потоки, руб.	-1235624,6	865796,3	865796,3	865796,3	865796,3	
2	Коэффициент дисконтирования						
	0,1	1	0,909	0,826	0,751	0,683	
	0,2	1	0,833	0,694	0,578	0,482	
	0,3	1	0,769	0,592	0,455	0,350	
	0,4	1	0,714	0,510	0,364	0,260	
	0,5	1	0,667	0,444	0,295	0,198	
	0,6	1	0,625	0,390	0,244	0,153	
	0,7	1	0,588	0,335	0,203	0,112	
	0,8	1	0,556	0,309	0,171	0,095	
	0,9	1	0,526	0,277	0,146	0,077	
	1	1	0,500	0,250	0,125	0,062	
3	Дисконтированный денежный поток, руб.						
	0,1	-1235624,6	787008,837	715147,7438	650213	591338,9	1508083,9
	0,2	-1235624,6	721208,318	600862,6322	500430,3	417313,8	1004190,4
	0,3	-1235624,6	665797,355	512551,4096	393937,3	303028,7	639690,2
	0,4	-1235624,6	618178,558	441556,113	315149,9	225107	364367,0
	0,5	-1235624,6	577486,132	384413,5572	255409,9	171427,7	153112,7

	0,6	-1235624,6	541122,688	337660,557	211254,3	132466,8	-13120,2
	0,7	-1235624,6	509088,224	290041,7605	175756,6	96969,19	-163768,8
	0,8	-1235624,6	481382,743	267531,0567	148051,2	82250,65	-256409,0
	0,9	-1235624,6	455408,854	239825,5751	126406,3	66666,32	-347317,6
	1,0	-1235624,6	432898,15	216449,075	108224,5	53679,37	-424373,5

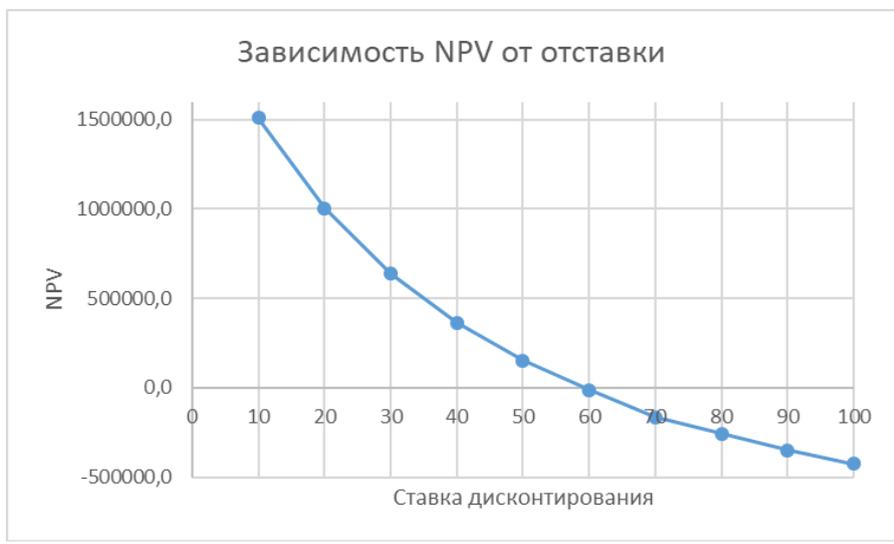


Рисунок 1 – Зависимость NPV от ставки дисконтирования

Из таблицы и графика следует, что по мере роста ставки дисконтирования чистая текущая стоимость уменьшается, становясь отрицательной. Значение ставки, при которой NPV обращается в нуль, носит название «внутренней ставки доходности» или «внутренней нормы прибыли». Из графика получаем, что IRR составляет 0,59.

$IRR > i$, проект эффективен.

Запас экономической прочности проекта: $59\% - 20\% = 39\%$

Дисконтированный срок окупаемости. Одним из недостатков показателя простого срока окупаемости является игнорирование в процессе его расчета разной ценности денег во времени. Наиболее приемлемым методом установления дисконтированного срока окупаемости является расчет кумулятивного (нарастающим итогом) денежного потока (таблица 4.22).

Таблица 4.22 – Дисконтированный срок окупаемости

№	Наименование показателя	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1	Дисконтированный чистый денежный поток, руб.	-1235624,6	721208,3	600862,6	500430,3	417313,8
2	То же нарастающим итогом, руб.	-1235624,6	-514416,3	86446,3	586877	1004190

3	Дисконтированный срок окупаемости	$DPP_{дск} = 1 + (514416,3/600862,6) = 1,9$ года
---	-----------------------------------	--

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

Интегральный финансовый показатель разработки определяется по следующей формуле

$$I_{фин.р.}^{исп.i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} \quad (4.13)$$

Где $I_{фин.р.}^{исп.i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

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

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

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить по следующей формуле:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i \quad (4.14)$$

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

a_i – весовой коэффициент i-го варианта исполнения разработки;

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

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в таблице 4.23.

Таблица 4.23 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения

Критерии \ ПО	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует увеличению производительности НИЗ	0,10	5	5	4
2. Удобство интерфейса программы	0,15	5	4	4

3. Оценка влияния технологических параметров	0,15	5	5	5
4. Ресурсосбережение	0,20	5	4	5
5. Надежность	0,25	5	5	4
6. Экологичность	0,25	4	3	4
Итого	1	4,83	4,35	4,35

$$I_m^p = 5 \cdot 0,10 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,20 + 5 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,25 = 4,83$$

$$I_1^A = 5 \cdot 0,10 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,20 + 5 \cdot 0,25 + 3 \cdot 0,25 = 4,35$$

$$I_2^A = 4 \cdot 0,20 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,20 = 4,35$$

Сравнительная эффективность разработки по сравнению с аналогами представлена в таблице 4.24.

Таблица 4.24 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Разработка	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,997	1,00	0,996
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,83	4,35	4,35
3	Интегральный показатель эффективности	4,84	4,35	4,37
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,00	0,89	0,90

В ходе выполнения данного раздела была проведена оценка конкурентоспособности математической модели алкилирования. Выявлены сильные и слабые стороны разработки в SWOT-анализе, позволяющие определить необходимость проведения стратегических изменений.

Так же, оценены финансовые показатели разработки математической модели, учитывающие стоимость материальных затрат и затраты на оплату труда. Определена чистая текущая стоимость разработки $NPV = 1004190,4$ рублей, индекс доходности $PI = 1,8$ и срок окупаемости проекта составляет 1,9 года.

Таким образом мы имеем ресурсоэффективный проект с высоким запасом финансовой прочности и коротким сроком окупаемости.

5 Социальная ответственность

Введение жестких экологических требований, приводит к необходимости создания новых и интенсификации действующих нефтехимических процессов получения высокооктановых компонентов. Одним из таких является сернокислотное алкилирование изобутана олефинами.

Объектом исследования данной работы стала установка сернокислотного алкилирования. Сырьем для установки служит бутан-бутиленовая фракция установок предприятия, содержащая около 50% олефинов и изобутановая фракция установки газофракционирования.

Исследование проводилось на математической модели процесса сернокислотного алкилирования. Данная дипломная работа выполнялась в аудитории 133, аудитория расположена на первом этаже учебного корпуса 2 Томского политехнического университета. Аудитория 133 оборудована 13 ЭВМ. Экспериментальная часть работы осуществлялась на персональном компьютере (далее ПК) при работе с различными программными обеспечениями. Рабочая зона представляет собой аудиторию, оборудованную системами отопления, кондиционирования воздуха. Освещение рабочего места комбинированное – сочетание естественного света из окон и искусственного.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

В данном разделе рассмотрены специальные правовые нормы трудового законодательства и их особенности, применимые к условиям математического моделирования процесса алкилирования.

5.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства

Законодательство РФ об охране труда основывается на Конституции РФ и состоит из федерального закона, других федеральных законов и иных нормативных правовых актов субъектов РФ. Трудовой кодекс РФ нормирует взаимоотношение между работником и работодателем.

Работа инженера-разработчика является офисной и относится ко второй категории тяжести труда, то есть работы выполняются при оптимальных условиях внешней производственной среды и при оптимальной величине физической, умственной и нервно-эмоциональной нагрузки. Продолжительность рабочего дня работников не должна превышать 40 часов в неделю. Возможно, сокращение рабочего времени. Для работников, возраст которых меньше 16 лет – не более 24 часа в неделю, от 16 до 18 лет – не более 35 часов, как и для инвалидов I и II группы.

При выполнении математической модели процесса сернокислотного алкилирования, инженеру было предоставлено рабочее пространство, соответствующее трудовому кодексу и ГОСТу 12.2.032-78 «Система стандартов безопасности труда»:

- Стол инженера был размещен справа от прохода на расстоянии 300 мм;
- Конструкция рабочего стола обеспечивала оптимальное размещение оборудования. Экран компьютера находился на расстоянии 600 мм от глаз пользователя. Рабочее место было оборудовано подставкой для ног шириной 300 мм, глубиной 400 мм;
- Рабочий стул обеспечивал поддержание рациональной рабочей позы при аналитической работе за компьютером. Экспериментальная часть работы проводилась стоя;
- Стул располагался на расстоянии 400 мм от границы рабочего пространства;
- Окна в рабочем помещении ориентированы на северо-восток.

5.2 Производственная безопасность

Производственная безопасность представляет собой систему организационных мероприятий и технических средств, уменьшающих вероятность воздействия на персонал опасных производственных факторов, вредных воздействий технологических процессов, энергии, средств, предметов, условий и режимов труда до приемлемого уровня. Необходимо выявить вредные и опасные

производственные факторы, которые могут возникать при разработке и эксплуатации данного прибора. Выявленные факторы перечислены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Опасные и вредные факторы производства алкилбензина

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Изготовление	Эксплуатация	
1. Отклонение показателей микроклимата;	+	+	+	СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений
2. Повышенный уровень шума;	+	+	+	ГОСТ 12.4.011-89 (ССБТ). Средства защиты работающих. Общие требования и классификация
3. Электрический ток;	+	+	+	ГОСТ 12.1.038-82 Электрическая безопасность. Защитное заземление, зануление
4. Утечка вредных веществ;			+	ГОСТ 2184-2013 Кислота серная техническая. Технические условия. ГОСТ 4095-75 Изоктан технический. Технические условия
5. Недостаточная освещенность рабочей зоны.	+	+	+	СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение

Используя данные таблицы, можно учесть опасные и вредные факторы теоретически могут возникнуть при работе с объектом исследования – производством алкилбензина

5.2.1 Анализ выявленных вредных факторов при разработке, изготовлении и эксплуатации установки алкилирования

Производственное оборудование должно обеспечивать безопасность работающих при монтаже (демонтаже), вводе в эксплуатацию и эксплуатации в составе технологических комплексов при соблюдении требований (условий, правил), предусмотренных эксплуатационной документацией.

1. Отклонение показателей микроклимата. Характерной особенностью процесса является размещение оборудования на открытых площадках. В тёплый период года температура воздуха должна быть 20-22 °С, а в холодный период 22 -24 °С, относительная влажность воздуха 30-60 %, скорость воздуха 0,2 -0,7 м/с. С целью защиты персонала от неблагоприятных метеорологических факторов контрольно-измерительные приборы располагают не на оборудовании, а тоже делают выносными и располагают в одном месте, которое снабжено навесом, либо крышей, чтобы человек имел возможность работать вне помещения при плохой погоде время пребывания на рабочих местах (непрерывно или суммарно за рабочую смену) должно быть ограничено соответствии с СанПиНом 2.2.4.548-96.

2. Повышенный уровень шума. Шум на установке сернокислотного алкилирования является следствием работы компрессоров и насосов больших мощностей. Требования по допустимому уровню звукового давления, звука и эквивалентных уровней звука выполняются, согласно которому уровень звука на УСА не превышает 80 ДБА. Продолжительный повышенный уровень шума является причиной возникновения глухоты, а также головных болей, гормонального расстройства и психических заболеваний. В качестве средств индивидуальной защиты от шума в зависимости от конструктивного исполнения используются:

- противозумные наушники, закрывающие ушную раковину снаружи;
- противозумные вкладыши, перекрывающие наружный слуховой проход или прилегающие к нему;
- противозумные шлемы и каски; противозумные костюмы.

3. Электрический ток. При сборке, настройке, подключении и эксплуатации реактора сернокислотного алкилирования возможно поражение электрическим током, что является опасным фактором. Поэтому конструкция производственного оборудования, приводимого в действие электрической энергией, должна включать устройства (средства) для обеспечения электробезопасности.

Производственное оборудование должно быть выполнено так, чтобы исключить накопление зарядов статического электричества в количестве,

представляющем опасность для работающего, и исключить возможность пожара и взрыва. Основные способы и средства электрозащиты:

- изоляция токопроводящих частей и ее непрерывный контроль;
- установка оградительных устройств;
- предупредительная сигнализация и блокировки;
- использование знаков безопасности и предупреждающих плакатов;
- использование малых напряжений;
- электрическое разделение сетей;
- защитное заземление;
- выравнивание потенциалов;
- зануление;
- защитное отключение;
- средства индивидуальной электрозащиты.

4. Утечка токсичных и вредных веществ. Сырье процесса сернокислотного алкилирования изобутана бутиленом, получаемые полупродукты, а также готовая продукция являются вредными, взрывопожароопасными веществами, способными образовать в смеси с воздухом взрывопожароопасные и опасные для здоровья концентрации.

Процесс на каталитической установке протекает при невысоких температурах (до 13 °С). Ядовитые вещества проникают в организм человека через органы дыхания. Это представляет значительную опасность, поскольку слизистая оболочка носа и дыхательной поверхности легких обладает высокой всасывающей способностью. Продуктом данного процесса является алкилат, он относится к ядовитым (токсичным) веществам. В состав выделяющихся на производстве газов, кроме паров ББФ и изобутановой фракции входят газы серной кислоты:

- серная кислота и олеум — очень едкие вещества. Они поражают кожу, слизистые оболочки, дыхательные пути (вызывают химические ожоги). При вдыхании паров этих веществ они вызывают затруднение дыхания, кашель, нередко — ларингит, трахеит, бронхит и т. д.
- бутан-бутиленовая и изобутановая фракции – нервный яд действует на

центральную нервную систему. При остром отравлении повышается возбудимость, появляется тошнота, головокружение, при попадании на кожу вызывает обморожение.

Таблица 5.2 – Предельно-допустимые концентрации токсичных веществ в воздухе рабочей зоны

Наименование	ПДК рабочей зоны, мг/м ³	Класс опасности
Серная кислота	1	2
Бутан-бутиленовая фракция	100	4
Изобутановая фракция	300	4
Алкилат	300	4

Для предотвращения попадания на кожу вредных химических веществ используют резиновые перчатки, лабораторные халаты, шапочки, обувь. Для защиты дыхательных путей от действия вредных химических веществ служат специальные ватно-марлевые повязки, респираторы, противогазы. Для защиты слизистой оболочки глаз можно использовать специальные очки.

5. Недостаточная освещенность рабочего места. Обычно она связана с неправильным выбором и размещением осветительных приборов в производственном помещении. Правильно спроектированное и выполненное освещение обеспечивает высокий уровень работоспособности, оказывает положительное психологическое воздействие на работающих, способствует повышению производительности труда. Недостаточная освещенность рабочей зоны на рабочем месте оператора развивает утомляемость, что увеличивает вероятность ошибочных действий.

При недостатке на рабочем месте естественного можно выполнить следующие мероприятия:

- уменьшение времени пребывания работника в данном помещении;
- улучшение условий, создаваемых искусственным освещением;
- анализ степени загрязнения стекол в светопроемах, их чистка и последующие контрольные измерения;
- косметический ремонт помещения с использованием светлых

отделочных материалов.

5.2.2 Расчет искусственного освещения

Операторская, в которой производится управление установкой, имеет длину $A = 18$ м, ширину $B = 12$ м, высоту $H = 4$ м. Высота рабочей поверхности $h_{рп} = 0,8$ м. Требуется создать освещенность $E = 300$ лк.

Коэффициент отражения стен $R_c = 50\%$ для свежепобеленных стен с окнами без штор, коэффициент отражения свежепобеленного потолка $R_{п} = 70\%$. Коэффициент запаса для помещения с малым выделением пыли $k = 1,5$. Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп берется $E = 1,1$.

Рассчитываем систему общего люминесцентного освещения. Выбираем светильники типа ОД, $\lambda = 1,4$.

Свес светильников принимаем $h_c = 0,5$ м, исходя из этого определяем расчетную высоту:

$$h = H - h_c - h_{рп} = 4,0 - 0,5 - 0,8 = 2,7 \text{ м}$$

Расстояние между светильниками:

$$L = \lambda * h = 1,4 * 2,7 = 3,8 \text{ м}$$

Расстояние от крайнего ряда светильников до стены:

$$3,8/3 = 1,3 \text{ м}$$

Определяем количество рядов светильников и количество светильников в ряду:

$$n_{\text{ряд}} = \frac{(B - \frac{2}{3} * L)}{L} + 1 = 3 \text{ ряда}$$

$$n_{\text{ряд}} = \frac{(A - \frac{2}{3} * L)}{l_{\text{св}} + 0,5} = 9 \text{ светильников}$$

Размещаем светильники в 3 ряда, в каждом ряду по 9 светильников типа ОДс мощностью 40 Вт (с длиной 1,23 м). При этом разрыв между светильниками в ряду составит 50 см. Учитывая, что в каждом светильнике установлено две лампы, общее число ламп в помещении составит $N = 54$.

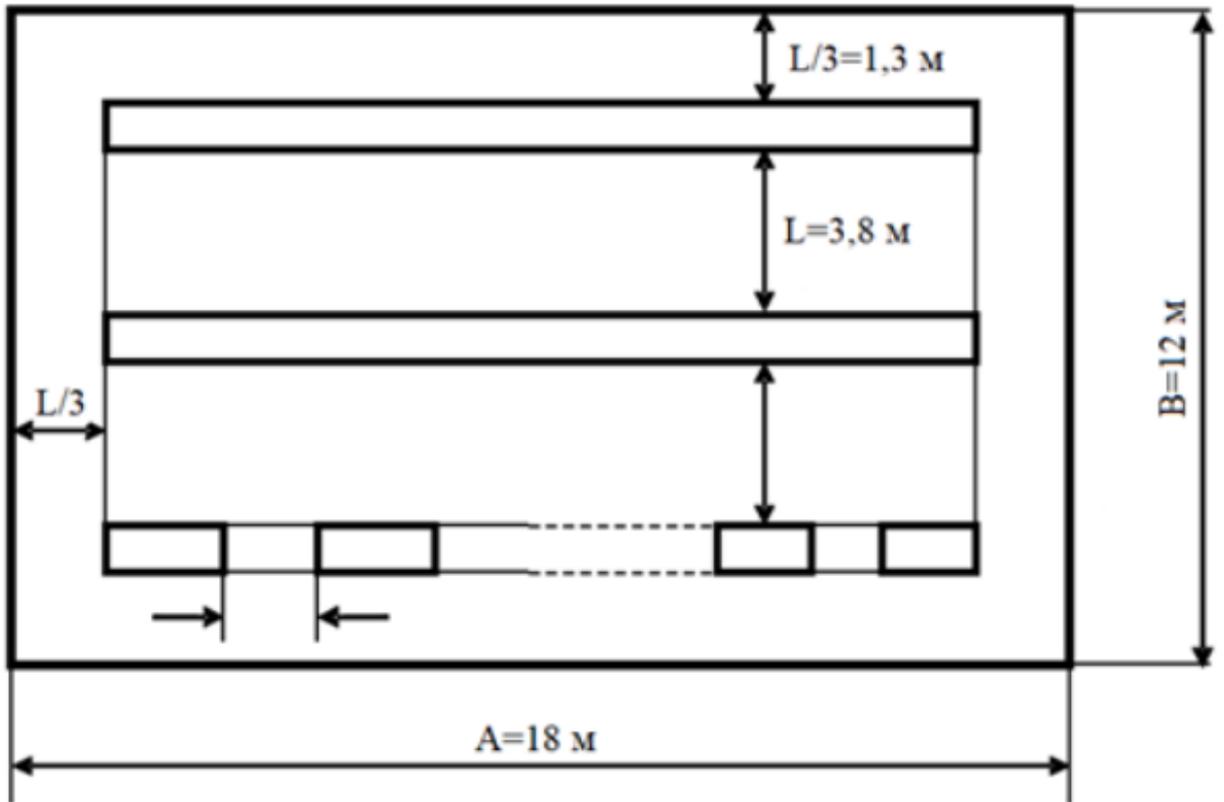


Рисунок 5.1 – План размещения светильников с люминесцентными лампами

Рассчитываем индекс помещения:

$$i = \frac{S}{h(A + b)} = 2,6$$

Зная коэффициенты отражения и индекс помещения, определяем коэффициент светового потока светильников $\eta = 64\%$.

Определяем потребный световой поток лампы в каждом из рядов:

$$\Phi = \frac{E_n * S * k * Z}{N_l * \eta}$$

По потребному световому потоку выбираем стандартную люминесцентную лампу – ЛТБ 40 Вт с потоком 2850 лм, для сети с напряжением 220 В. Делаем проверку выполнения условий:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{л.станд.} - \Phi_{л.расчет.}}{\Phi_{л.станд.}} * 100\% \leq +20\%$$

$$-10\% \leq -8,52\% \leq +20\%$$

Таким образом, условие выполнено. Определяем мощность светильной установки:

$$P = 54 * 40 = 2160 \text{ Вт}$$

В ходе работы, провели расчет искусственного освещения для операторской установки сернокислотного алкилирования. Определили количество и размещение светильников (рисунок 5.1). Определили потребный световой поток $\Phi = 3093$ лм и подобрали тип осветительных устройств – люминесцентные лампы ЛТБ 40 Вт для сети с напряжением 220 В, количество – 54 лампы.

5.3 Экологическая безопасность

Основными загрязнителями атмосферы на производстве разрабатываемой модели алкилирования изобутана бутиленами являются пары серной кислоты и щелочи.

Повышения экологической безопасности можно достигнуть путем снижения выбросов во время эксплуатации за счет использования улучшенных фильтрационных и очистительных сооружений.

Общие профилактические мероприятия, направленные на сокращение и уменьшение воздействия на окружающую среду:

- устройство и озеленение площадки;
- поддержание в полной технической исправности и герметичности резервуаров и емкостей, технологического оборудования и трубопроводов;
- контроль сварных стыков физическими методами;
- гидравлическое испытание трубопроводов, резервуаров и оборудования на прочность и герметичность;
- контролируемый и планируемый слив воды после гидроиспытаний;
- высокие требования к качеству металла труб;
- необходимый запас надежности по толщине стенки труб.

Общие технологические мероприятия, направленные на сокращение и уменьшение воздействия на окружающую среду:

- покрытие оборудования и трубопроводов антикоррозионной изоляцией;
- защита оборудования от атмосферной коррозии;
- система постоянного контроля регламентированных значений

технологических параметров, автоматическое регулирование и система ПАЗ при отклонении от заданных параметров для предупреждения аварийных ситуаций.

1. Основные мероприятия по охране атмосферного воздуха. С целью снижения неорганизованных выбросов вредных веществ в атмосферу через неплотности аппаратов, арматуры, фланцевых соединений, уплотнений предусмотрены следующие мероприятия:

- применение герметичных аппаратов и трубопроводов под давлением;
- применение технологического оборудования и запорно-регулирующей арматуры в соответствии с рабочими параметрами процесса и коррозионной активностью среды;
- предусмотрена система предохранительных клапанов для защиты аппаратов и трубопроводов от превышения давления;
- сбор утечек от насосов технологического оборудования предусмотрен в емкости закрытой дренажной системы опасных стоков;
- непрерывный контроль загазованности в местах максимально возможных выделений углеводородов;
- периодический контроль максимально разовой ПДК не реже 1 раза в квартал (для веществ III, IV классов опасности), не реже 1 раза в месяц (для веществ II класса опасности).

2. Основные мероприятия по защите поверхностных вод. Для защиты поверхностных вод предусмотрены следующие мероприятия:

- открытая дренажная система поверхностных стоков;
- открытая дренажная система опасных стоков;
- закрытая дренажная система;
- установка запорной секционирующей арматуры для локализации аварийных разливов нефтепродуктов в случае разгерметизации оборудования и трубопроводов.

3. Основные мероприятия по охране почв. Для защиты почв при эксплуатации месторождения предусмотрены следующие мероприятия:

- выполнение строительных работ исключительно в пределах

монтажной площадки;

- организация площадок для сбора и хранения отходов производства и потребления;
- сдача отходов производства и потребления осуществляется в специализированную организацию;
- устройство ограждений вокруг технологических резервуаров.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Технологические процессы на установке алкилирования относятся к взрывопожароопасному производству, вследствие ведения технологического процесса при наличии взрывоопасных или горючих веществ. Помимо этого, производство считается опасным в связи с:

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

В аварийных ситуациях технологический персонал установки алкилирования должен соблюдать План локализации и ликвидации аварийных ситуаций. При возникновении ЧС, мероприятия представляют собой проведение спасательных работ и неотложных аварийно-восстановительных работ в очаге поражения. Действия персонала определяются в соответствии с ГОСТ Р 22.0.07-95.

Для обеспечения безаварийной работы установки и достижения минимального уровня взрывопожароопасности процесса предусмотрены следующие мероприятия:

- все стадии технологического процесса непрерывны и склонны к устойчивому протеканию;
- при соблюдении правил эксплуатации процесс не обладает

возможностью взрыва внутри технологической аппаратуры;

- контроль и управление процессом осуществляется автоматически и дистанционно из операторной с использованием электронной системы приборов. В соответствии с требованием норм по пожаротушению на установке должны быть предусмотрены первичные и стационарные средства пожаротушения, а также пожарная сигнализация.

На установке предусмотрены следующие средства пожаротушения:

- первичные средства пожаротушения (огнетушители – пенные ОПС-10г, углекислотные ОУ-5, ОУ-8; кошмы, ящики с песком, лопаты и т.д.);
- стационарная система пенотушения открытой насосной;
- водяная оросительная система колонных аппаратов;
- пожарные краны в помещении компрессорной.

Вывод: модель установки сернокислотного алкилирования спроектирована в соответствии с требованиями.

Герметичность технологической обвязки узлов исключает загрязнение воздуха рабочей зоны вредными и взрывоопасными веществами в соответствии с требованиями и исключает недопустимые тепловыделения.

Разработка комплекса мер, направленных на модернизацию производства в целях улучшения условий труда, позволит в значительной мере улучшить условия труда работающих сведет к минимуму угрозы возникновения ЧС. Международный опыт, что позволит осуществить совершенствование нормативной правовой базы Российской Федерации в соответствии с международными нормами.

Заключение

В данной работе было проведено прогнозирование работы промышленной установки серноокислотного алкилирования изобутана олефинами и подобраны технологические параметры для оптимальной работы установки, позволяющие увеличить выход готовой продукции нормированного качества.

Был проведен мониторинг технологических параметров блоков установки серноокислотного алкилирования в течение года ее бесперебойной работы с последующим анализом влияния данных параметров на качество и количество получаемого алкилата. На основе проведенного анализа были сделаны следующие выводы:

1) Чем выше соотношение расходов сырья к хладагенту, тем выше значение ОЧИ получаемого алкилата;

2) Чем выше соотношение расходов циркулирующего изобутана к сырью, тем выше значение ОЧИ получаемого алкилата.

В результате мониторинга бесперебойной работы установки алкилирования определены периоды, для которых значения ОЧИ алкилатов были максимальны или минимальны. В соответствии с выбранной датой были найдены технологические параметры установки серноокислотного алкилирования.

Было проведено исследование состава полученных алкилатов, на основе которого был сделан вывод о высокой зависимости значения ОЧИ алкилата от содержания в нем изооктанов.

Для оптимизации технологических параметров установки серноокислотного алкилирования была использована математическая модель процесса, разработанная на базе Национального исследовательского ТПУ. При проведении верификации модели погрешность между реальными значениями алкилата и вычисленными по модели составила не более 0,67 процента.

Для проведения прогнозирования были выбраны периоды работы установки с наименьшими значениями ОЧИ получившихся алкилатов. Были

определены основные технологические параметры, в наибольшей степени влияющие на значение ОЧИ алкилата:

- 1) Расход ББФ на установку;
- 2) Расход циркулирующего изобутана.

Была проведена серия расчетов на математической модели с непрерывным контролем технологических параметров в нормах технологического режима. По итогам расчетов были найдены оптимальные условия работы установки с повышенным выходом алкилата нормированного качества.

Был рассчитан экономический эффект от перехода к оптимизированным по модели параметрам технологического режима. Для выбранных периодов работы установки все экономические эффекты оказались положительными и составили +87099, +76178 и +116517 руб./ч.

Список литературы

1. Lui. Z. Alkylations // Hydrocarbon Chemistry, Two Volume Set – 2017 – P. 305–387.
2. Meyers, R. A. Handbook of petroleum refining processes (edition 3) // R. A. Meyers. – New York: McGraw-Hill – 2003.
3. В.П. Талзи. К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ // Химическая промышленность, т. 85, №8 – 2008 – С. 391.
4. ХАМЗИН ЮНИР АЗАМатович. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В УСЛОВИЯХ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ // Уфимский государственный нефтяной технический университет – 2018.
5. Сайфуллина А. Ш., Барахнина В. Б., Габдулхакова Р. В. Становление и развитие единой системы очистки сточных вод Уфимского нефтеперерабатывающего комплекса ПАО АНК «Башнефть» // Нефтегазовое дело, Т.14, № 2 – 2016 – С. 98–103.
6. Х.Х. Ахмадова, М.Х. Магомадова, А.Р. Ахмадова. АЛКИЛАТ – ОСНОВНОЙ КОМПОНЕНТ ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВ // Вестник ГНТУ. Технические науки, том XV, № 4 (18) – 2019.
7. Shailey Singhal. Solid acids: potential catalysts for alkene–isoalkane alkylation // Catalysis Science & Technology – 2017.
8. M. Mukherjee and J. Nehlsen. Hydrocarbon Process // Hydrocarbon Processing – 2007 – P. 110–114.
9. Крылов О.В. Гетерогенный катализ // Академкнига, Москва, Россия – 2004.
10. S. I. Hommeltoft. Appl. Catal. // A – 2001 – P. 421–428.
11. J. Lyon, V. Subramaniam and C. Pereira, Stud. Surf. Sci. Catal // Catalysts – 2001 – P. 221–228.

12. A. E. Koklin, V. M. Kh. Chan and V. I. Bogdan. Russ. J. Phys. // Chem. B, 8(8) – 2014 – P. 991–998.
13. B. O. Dalla Costa and C. A. Querini. Chemtech // Chem. Eng. J. – 2010 – P. 829–835.
14. A. Corma, M. Faraldos, A. Martinez and A. Mifsud. Alkylation on zeolites // J. Catal, 122(2), – 1990 – P. 230–239.
15. Fahim M.A., Sahnaf T.A., Elkilani A.S. Fundamentals of Petroleum Refining: First Edition // Elsevier – 2010 – P. 263-283.
16. Dr. Girish K. Chitnis. Sulfuric Acid Alkylation / Mr. Ron D., McGihon., Mr. Aneesh Prasad., Mr. Christopher, M. Dean // Technology. ExxonMobil Research – 2014.
17. Get the latest insights from our experts. URL: <https://www.axens.net/blog/axens-and-exxonmobil-catalysts-and-licensing-llc-sign-alliance-agreement-to-provide-technologies-for-high-octane-alkylate-production/> (дата обращения 20.03.2022) – Текст: электронный.
18. FSC 432: Petroleum Refining: официальный сайт – URL: <https://www.e-education.psu.edu/fsc432> (дата обращения 20.03.2022). – Текст: электронный.
19. Хаасанель Банхави: сайт – URL: <http://hassanelbanhawi.com/chemenline/> (дата обращения 20.03.2022) – Текст: электронный.
20. HONEYWELL UOP LICENSES IONIC-LIQUIDS ALKYLATION TECHNOLOGY IN CHINA: April 26, 2019 / Mary Page Bailey.
21. Shiflett, M. B. (Ed.). Commercial Applications of Ionic Liquids // Green Chemistry and Sustainable Technology – 2020 – P. 33-46.
22. Hammett LP, Deyrup AJ. A series of simple basic indicators. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water // J Am Chem – 1932.
23. Ma M, Johnson KE. Carbocation formation by selected hydrocarbons in trimethylsulfonium bromide–AlCl₃/AlBr₃–HBr ambient temperature molten salts // J Am Chem – 1995.

24. Kranz K. Intro to alkylation chemistry — mechanisms, operating variables and olefin interactions // DuPont Stratco report – Sept 2008.

25. Luo H, Ahmed M, Parimi K, Chang BK. Liquid-liquid separation process via coalescers // US Patent 8,067,65 – 2011.

26. Liolios G. Acid Runaways in a sulfuric acid alkylation unit // DuPont Stratco report – Nov 2001.

27. Alkyclean: сайт – URL: <https://www.mcdermott.com/getattachment/91e3061d-6e77-46fd-9b5b-c2deaf8d04c7/AlkyClean-Solid-Acid-Catalyst-Alkylation-Technolo.aspx> (дата обращения 22.03.2022) – Текст: электронный.

28. Amico, V. D., Gieseman, J., Brockhoven, E., Rooijen, E., and Nousiainen, H. The AlkyClean alkylation process – New technology eliminates liquid acids // NPRA Publications #AM-06–41, 104th NPRA Annual Meeting, Salt Lake City, Utah, USA – 2006.

29. Zhorov, Yu. M. Thermodynamics of Chemical Processes // UNISIM Design Suite R370, Honeywell Process Solutions, Calgary, Alberta, Canada – 1987.

30. Cornet, D. Alkylation of iso-butane by ethylene catalyzed by chloride alumina: influence of experimental condition / D. Cornet, J. M. Goupil, G. Szabo, J. L. Poirier, G. Clet // Applied Catalysis A: General – 1996 – V. 141 – P. 193-205.

31. Murzin, D.Yu. Acid-base properties of sulfated heterogeneous catalysts for isobutane conversion / D.Yu. Murzin, S.V. Myakin, E.A. Vlasov, M.M. Sychoy, A. Yu. Postnov, N.V. Mal'tseva, A.O. Dolgashev, Sh.O. Omarov. // Izvestiya SanktPeterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta). – 2014 – № 27 – V. 53 – С. 11-17.

32. Альтернативные моторные топлива: учебное пособие/ А. Л. Лапидус [и др.]; Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина (РГУ Нефти и Газа). — М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. — С. 287.

33. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа // Учебник, изд. 2 – С. 304.

34. Серноокислотное алкилирование изопарафинов олефинами // Химия – 1970 – С. 35.
35. И.В. Воронцов. Полупродукты анилинокрасочной промышленности // ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ МОСКВА – 1955 – С. 61.
36. Ohtsuka, Hiroshi; Tomita, Nobu; Sato, Hideo Citation. Title Polymerization of olefin gases with sulfuric acid catalyst // Memoirs of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, 8(3-1) – 1950 – С. 23-40.
37. Elena Ivashkina. Nonsteady-state mathematical modelling of H₂SO₄-catalysed alkylation of isobutane with alkenes / Emiliya Ivanchina, Igor Dolganov, Vyacheslav Chuzlov, Alexander Kotelnikov, Irena Dolganova and Rustam Khakimov // Oil & Gas Science and Technology – 2021.
38. E. D. Ivanchina. Predictive Modeling of the Kinetics of Deactivation of Liquid-Phase Alkylation of Hydrocarbons Processes / E. D. Ivanchina, E. N. Ivashkina, I. O. Dolganova, V. A. Chuzlov, U. N. Копычева, N. R. Ivancin // Petroleum and Coal – 2020.
39. Zhigang L, Chengyue L, Biaohua Ch, Wang Er, Jinchang Zh. Study on the alkylation of benzene and 1-dodecene // Chemical Engineering Journal – 2003 – P. 191–200.
40. Borutskii PN, Kozlova EG, Podkletnova NM, Gil'chenok ND, Sokolov BG, Zuev V., Shatovkin AA. Alkylation of benzene with higher olefins on heterogeneous catalysts // Petroleum Chemistry – 2007 – P. 250–261.
41. Han M, Li X, Lin S. Intrinsic Kinetics of the Alkylation of Benzene with Propylene over β Zeolite Catalyst // Kinetics and Catalysis – 2001 – P. 533–538.
42. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей // М.: Химия, Колосс – 2004 – С. 456.
43. ОНПЗ. Газпромнефть: сайт – URL: <https://web.archive.org/web/20200809075410/https://onpz.gazprom-neft.ru/production/informatsiya-o-tarifah-na-uslugi-2012-g/> (дата обращения 05.05.2022 г.) – Текст: электронный.

44. Салищева А. А. Разработка программы диагностики причин отклонений установки сернокислотного алкилирования / А. А. Салищева, А. Е. Нурмаканова, Н. В. Чеканцев; науч. рук. Э. Д. Иванчина // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва, Томск, 25-29 мая 2015 г. : в 2 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2015. — Т. 2. — [С. 79-80].

Приложение А

Forecasting the operation of an industrial plant for sulfuric acid alkylation of isobutane with olefins

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ02	Александров А. О.		

Руководитель ВКР:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Ивашкина Е. Н.	д. т. н.		

Консультант – лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Надеина Л. В.	к. филол. н.		

To date, installations using sulfuric acid are about twice as large as similar installations, but using hydrogen fluoride as a catalyst [5]. However, processes using sulfuric acid as a catalyst account for about 45 percent of the world's total capacity. The remaining 55 percent comes from alkylation using hydrofluoric acid (Table 1) [7].

Table 1

Major industrial alkylation processes

Licensors	Catalyst
Philips Petroleum Co.	HF
UOP	HF
Stratco Inc	H ₂ SO ₄
Kellogg	H ₂ SO ₄
Exxon-Mobil	H ₂ SO ₄

The Russian oil refining industry uses 8 alkane alkylation units on sulfuric acid and only one on hydrofluoric acid [6]. This is due to the previously described higher risks of exploiting hydrofluoric acid.

1 Sulfate alkylation

Before the start of the alkylation reaction, the raw material is pre-cleaned from traces of moisture, and then mixed with circulating isobutane. The purified and cooled feed enters the reactor, followed by mixing with sulfuric acid to form an emulsion of hydrocarbons and sulfuric acid, which continuously circulates in the reactor at high speed. Recycling reduces the intensity of unwanted reactions, such as polymerization, by maintaining the reaction between olefins and isobutane, while improving the quality of alkyl gasoline and reducing the consumption of sulfuric acid.

Part of the emulsion is discharged into a separator in order to separate the hydrocarbon phase from it. The acid remaining after separation is returned to the reactor. To maintain the required concentration of sulfuric acid, part of the returned acid is withdrawn from the cycle, and fresh sulfuric acid is supplied to the reactor by volume equal to the amount withdrawn. The spent sulfuric acid is removed to a settling tank, which ensures complete separation of acid and hydrocarbons. Further, the acid is sent for regeneration. Accompanying acid gases are neutralized when they come into contact with the circulating alkaline solution in the neutralizer. Various plant effluents,

acidic effluents and water effluents require their pH to be adjusted before they are discharged into the sewer. Regulation is carried out by supplying either alkali or acid to a common container.

The required removal of the heat of reaction is provided by the retention of hydrocarbons in the liquid phase. As a result of these actions, a constant concentration of isobutane in the reaction zone is ensured and its circulation is minimized. In this case, part of the flow of the reaction mixture evaporates, and the total temperature of the flow can decrease below zero. To separate the liquid and vapor phases, a separation unit is provided, in which the liquid phase is pumped out for cooling with subsequent washing.

The total reaction mixture contains traces of acid, acid esters and neutral esters formed by the reaction of sulfuric acid with olefins. These connections must be removed due to possible corrosion and contamination of the equipment. For these purposes, fresh sulfuric acid is used, which is mixed with crude alkylate.

Hydrocarbons purified from esters are sent to alkaline washing for the hydrolysis of neutral esters, which are not removed during acid washing and free acid. Elevated temperature and alkalinity of the medium enhance the decomposition of esters. The treated reaction mixture is sent to water washing to remove traces of alkali and its neutralization products.

To obtain the finished product from the mixture, it is necessary to remove isobutane. For this, a deisobutanization column is provided. Product vapors from the top of the column are condensed and accumulated for further mixing with the feedstock before the start of the reaction. Part of the condensed isobutane is supplied as reflux to the top plate of the column. In this case, the product stream of the cube enters the debutanizer, where the butane fraction and alkyl gasoline are separated. After that, to obtain the finished alkylbenzene, it is necessary to cool it.

The general scheme of the sulfate alkylation process is as follows (Figure 1).

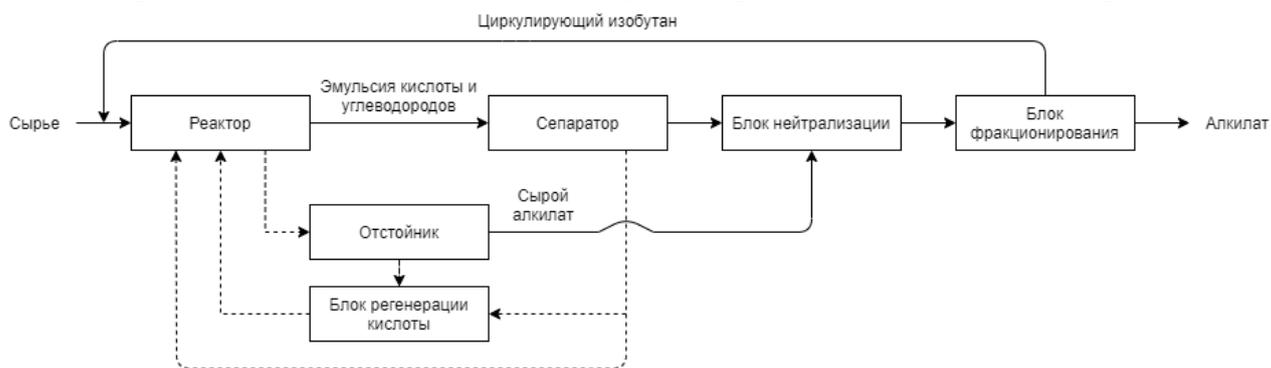


Fig. 1 Block diagram of sulfate alkylation

To date, there are two types of sulfate alkylation [15]. The first technology, owned by Exxon, involves automatic cooling of the reaction mixture. In this case, the evaporation of isobutane causes cooling of the emulsion in the reactor. Stratford offers cooling of the reaction mixture using a liquid heat carrier. In this case, the reactor is cooled by a refrigeration unit.

The overall flow diagram of Exxon's auto-cooled process is shown in Figure 2. The olefin feed is fed into the first reactor of the cascade along with recycle acid and refrigerant. Fresh and recycled isobutanes are distributed to each reactor in the cascade. The vaporized gases are compressed and returned to the reactor along with the fresh olefin feed, which is cooled by this stream.

The average concentration of isobutane circulating in the system is 50-70 volume percent. The process temperature ranges between 4 and 10 degrees Celsius. The concentration of acid in the emulsion should be at the level of 50-60 volume percent, and the mass concentration of acid should be 90-92 percent [16].

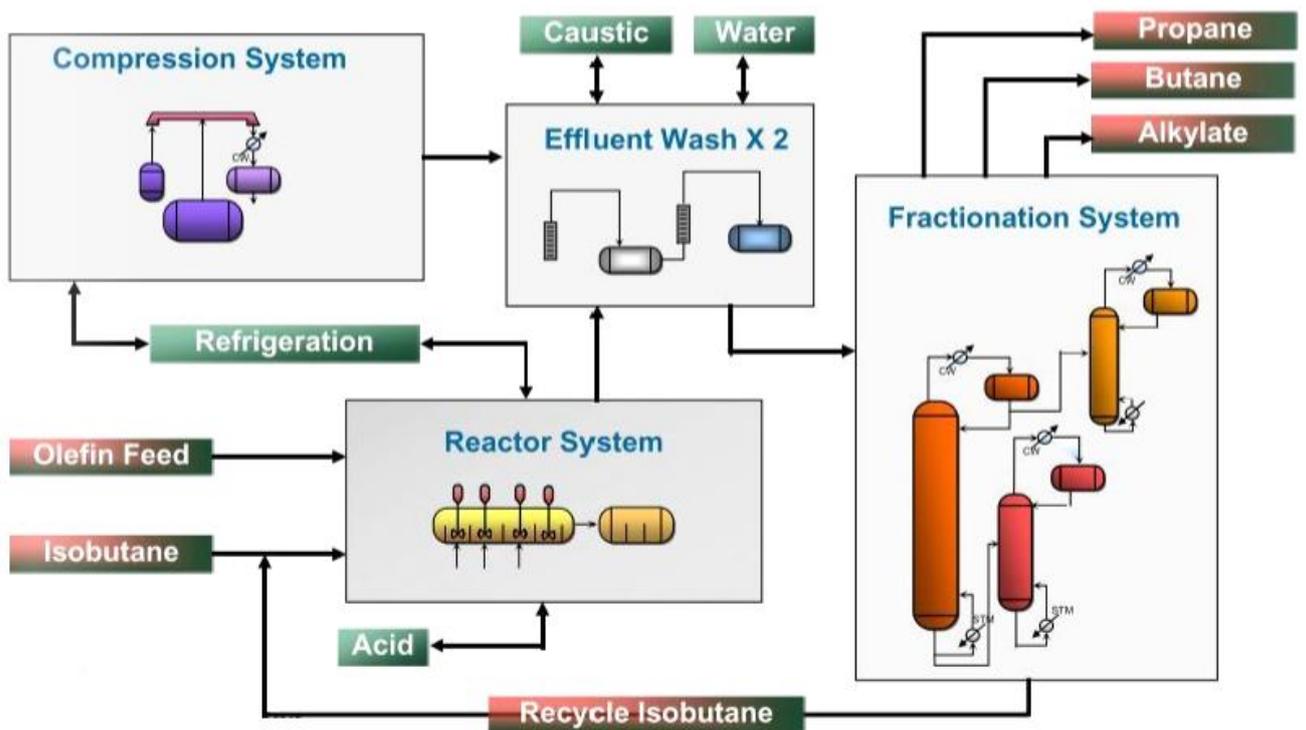


Fig. 2 Block diagram of Exxon sulfate alkylation

In 2019, Exxon and Axens signed an alliance sub-license agreement for Exxon's sulfuric acid alkylation technology [17]. This agreement implies a change in the alkylation block, which also includes the preparation of feedstock, the direct alkylation and isomerization of n-butane. The proposed schematic view of the process under the new agreement is shown in Figure 3.

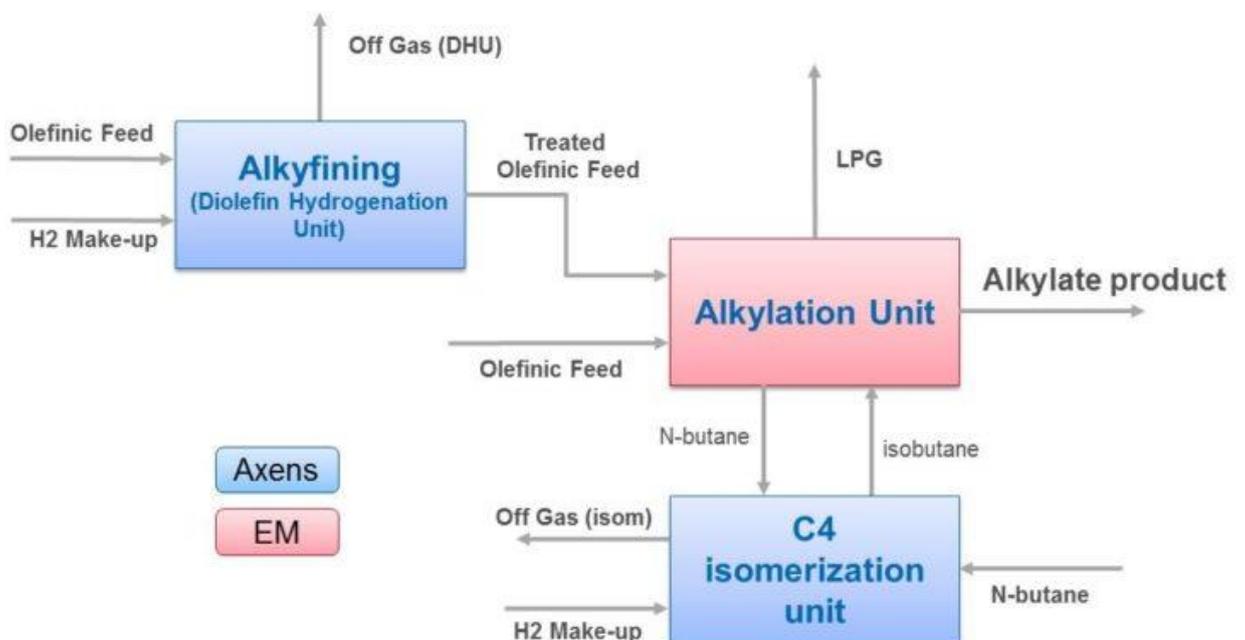


Fig. 3 Alkylation block using Axens technologies

The key difference in Stratco's alkylation sulphate technology is the method of cooling the reaction mixture, which consists of supplying refrigerant from a refrigeration plant, as opposed to cooling by evaporating hydrocarbon gases. Therefore, the pressure in the system is approximately 6 times higher to prevent the evaporation of hydrocarbons. Approximately 75 Stratco alkylation chillers are in commercial operation in refineries around the world. The block diagram of this process is shown in Figure 4.

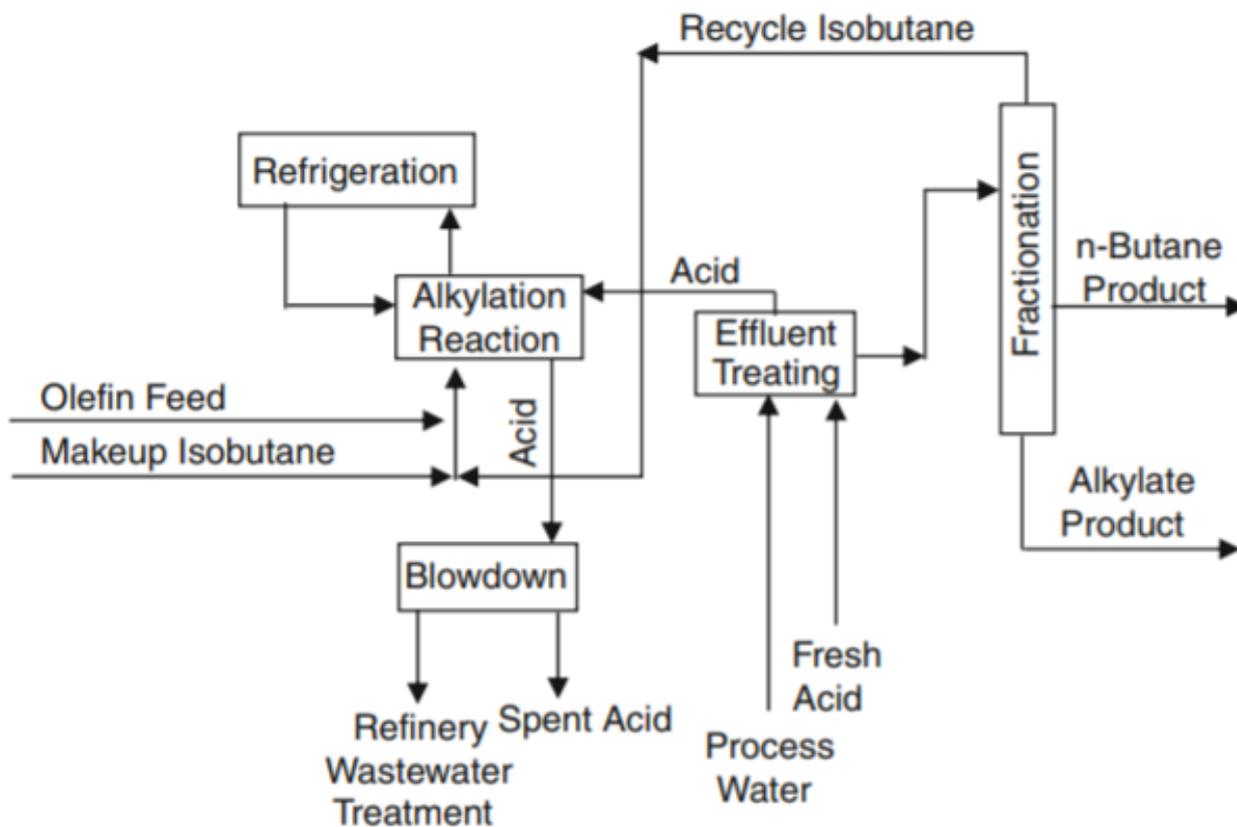


Fig. 4 Block diagram of Stratco sulfate alkylation

"Effluent treating" is a water treatment unit where free acid and alkyl sulfates are separated to avoid corrosion and pollution. The blowdown unit removes plant wastewater and spent sulfuric acid. In the process of cooling the flow, the reactor shown in Figure 5 is used. The impeller serves to form the emulsion.

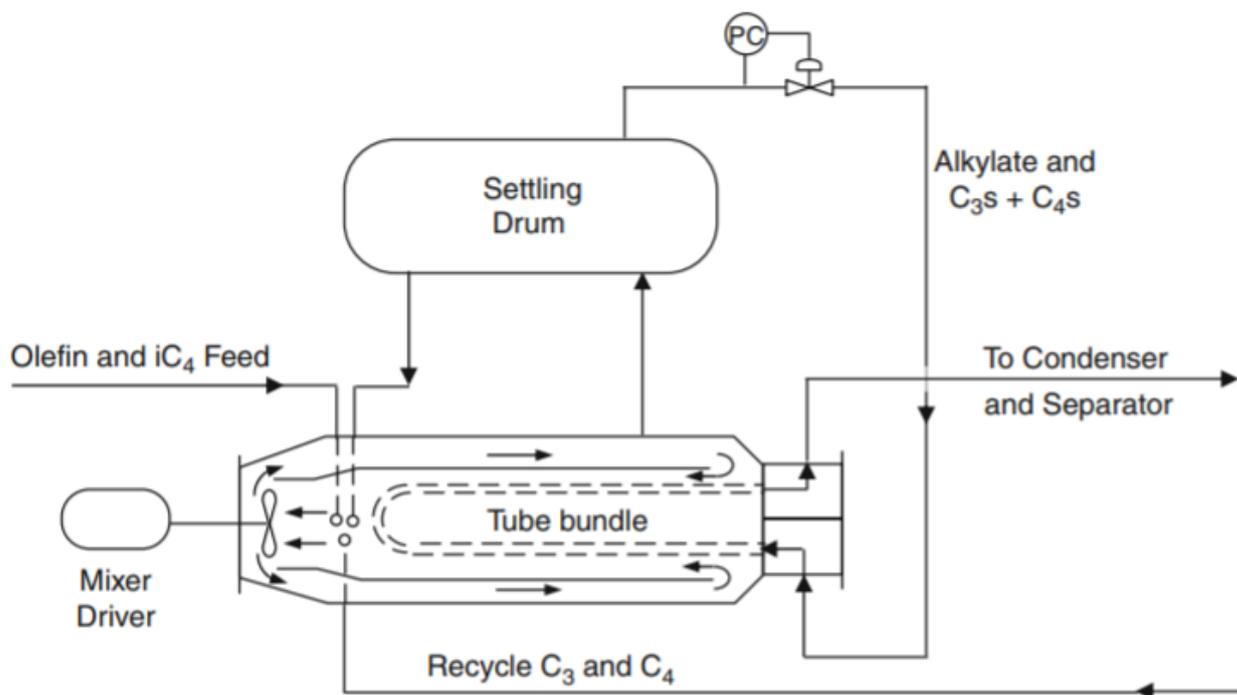


Fig. 5 Stratco Reactor

2 Hydrofluoric alkylation

To date, when talking about hydrofluoric alkylation, two companies are most often meant - Phillip and UOP. A feature of the technology of this type of alkylation is the absence of mechanical mixing of the acid and the reaction mixture, in contrast to the technology of sulfate alkylation. The design of the reactors in this case is much simpler due to the low viscosity and high solubility of isobutane in acid. An emulsion of acid and hydrocarbons is obtained by pumping feedstock into the hydrofluoric acid phase through nozzles at the bottom of the reactor. The reaction temperature is higher and it is 30 degrees Celsius. This allows water to be used as a coolant for the reactor. Of concern are the high levels of emissions of hydrofluoric acid fumes, which are dangerous to humans and they can cause tissue damage. In the Phillip process, the hydrocarbon phase, which has been in the reactor for 20 to 40 seconds, is sent to the main fractionator to produce a stabilized alkylate. The general scheme of the process is shown in Figure 6.

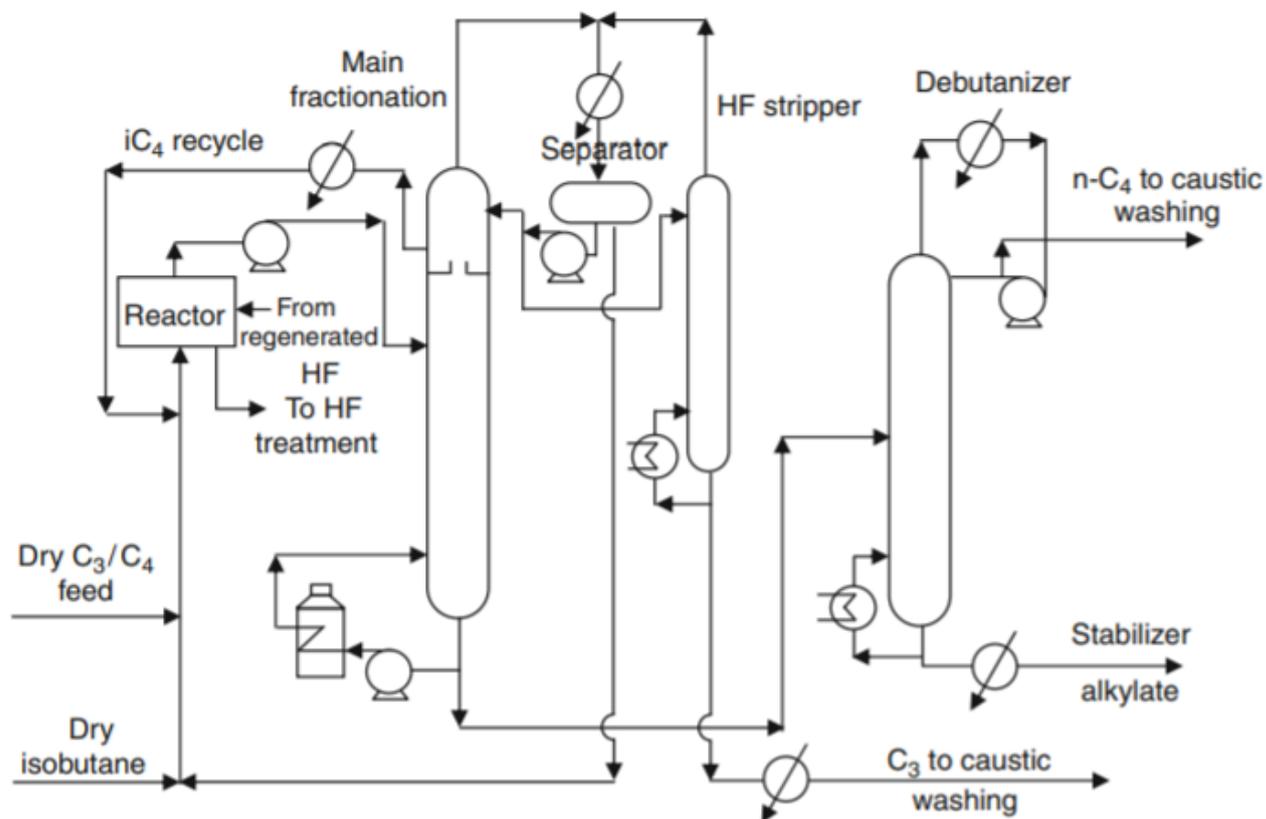


Fig. 6 Scheme of hydrofluoric alkylation firm Phillip

It should be noted the technology of the company UOP, engaged in hydrofluoric alkylation (Fig. 7). The olefin and isobutane feed streams, as in the sulfate alkylation, are dried to remove moisture before being mixed with the isobutane circulating stream. The mixture is fed into the reactor (isothermal reactor), where it is strongly dispersed by the incoming acid stream. The reaction occurs at a high speed then the mixture enters the settling zone.

In the settler, the catalyst separates as a descending phase, passes by gravity through a cooler and returns to the reactor. The hydrocarbon phase from the settler, containing propane, recycled isobutane, n-butane and alkylate, is loaded into the main distillation column (main fractionator). High purity propane is sent to the top of the column to pass through a stripper unit (HF-stripper), defluorination and KOH treatment (De-flourinator and KOH treater) before being recovered.

Recycled isobutane is withdrawn from the side of the distillation column and returned to the inlet to the reactor after mixing with the original olefin and isobutane purified from moisture. The n-butane is taken off as a vapor, condensed and treated with KOH before being recovered. The alkylate product is obtained from the bottom

of the distillation column. The HF catalyst is regenerated by removing heavy oils (resins) [18].

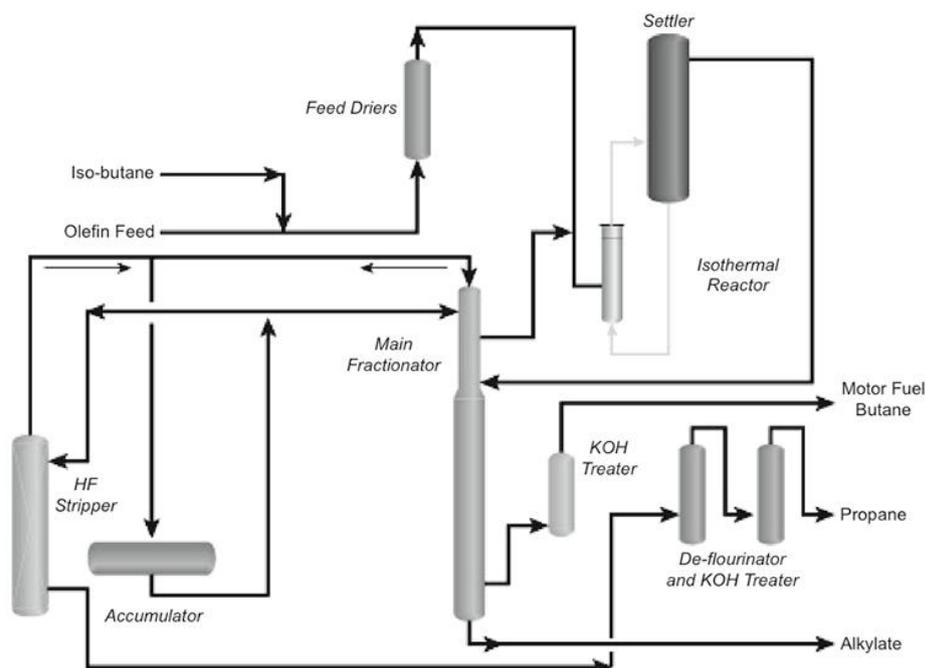


Fig. 7 UOP Hydrofluoric Alkylation Process

The technology of internal acid regeneration, according to the source [19], has almost completely eliminated the need for an acid regenerator and reduced the overall acid consumption. The acid regenerator was left in the design to ease the start-up of the plant and also during a period when the feedstock has abnormally high levels of contaminants such as sulfur and water. The source of heat for the lower part of the regenerator is superheated isobutane from the side cut vapor of the depropanizer.

Releasing acidic vapors into a conventional gas vent system is not practical due to corrosion and odor problems, and other environmental and safety concerns. The system consists of a waste gas scrubber, a KOH mixture tank, circulation pumps and a KOH recovery tank. All acid outlets and safety valves are connected to this safety section. The gases pass through the scrubber and come into contact with the circulating KOH solution to neutralize the HF.

Once the acid has been neutralized, the gases can be safely vented to the refinery flare system. KOH is periodically regenerated in a recovery tank using lime to form calcium fluoride and KOH. The calcium fluoride settles to the bottom of the tank and is sent to the neutralization tank, where acidic water from acidic sewage and small amounts of acid from process effluents are treated. Lime is used to convert any fluoride

to calcium fluoride before the wastewater is discharged into the refinery's sewer system.

A modern isotripper plant recovers relatively high purity isobutane as a by-product, which is recycled to the reactor. This recycle contains virtually no acid, minimizing unwanted side reactions with the olefin feed prior to entering the reactor. A small fractionating section on top of the isotripper provides more efficient propane removal.

3 Ionic liquids

In 2019, Sinochem Hongrun Petrochemical Co., Ltd. announced that it will use ISOALKY ionic liquid alkylation technology [20]. This technology is the first successful liquid phase alkylation technology in 75 years.

The industrial process includes five main sections (Figure 8). Of these, the traditional blocks are the raw material processing block and the product purification and processing block. The alkylation reactor and liquid phase separator, the ionic liquid catalyst regeneration unit, and the product finishing unit are unique among traditional industrial methods for producing alkylate [21].

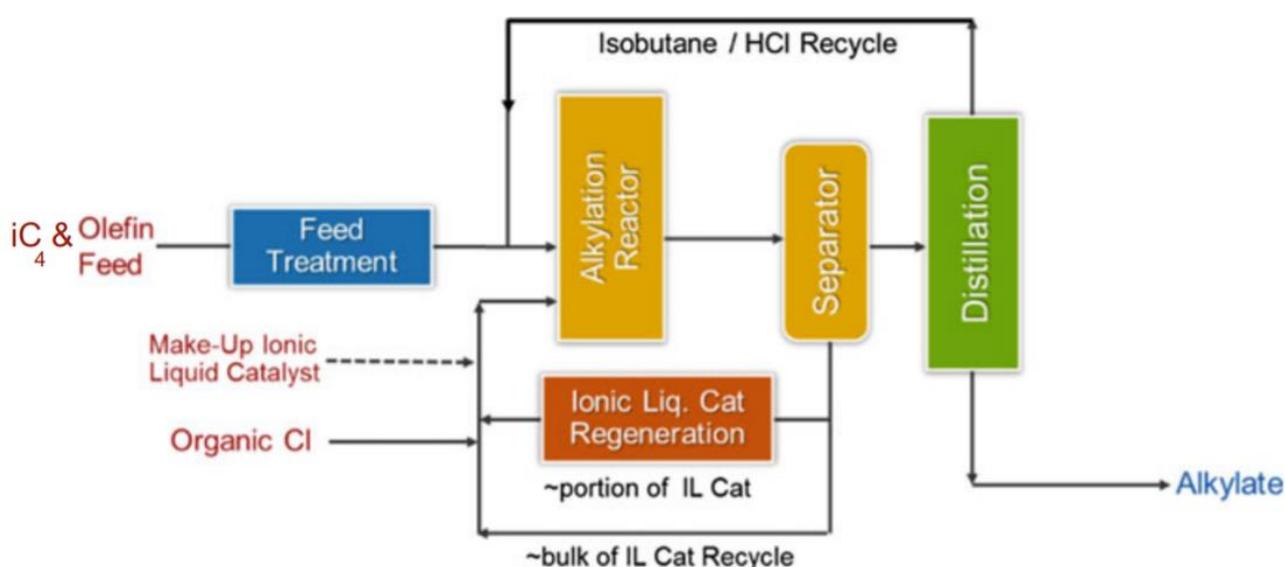


Fig. 8 General scheme of ISOALKY technology

Due to the significantly higher acidity of the ISOALKY catalyst compared to conventional catalysts, this technology requires a much smaller catalyst volume and a shorter residence time in the reactor. The ISOALKY reactor operates with ionic liquid

catalyst droplets (approximately 3-6 volume percent) that are dispersed in a continuous hydrocarbon phase.

This is quite different from the conventional process where the continuous phase is an acid. For sulfuric acid, the volume percentage in the reaction mixture is typically over 50 percent, and for hydrofluoric acid, between 60 and 75 percent. Based on the combination of catalyst volume and residence time in the mixture, an ion-liquid catalyst is about 60 times more active than a sulfuric acid catalyst. The wide temperature range of the ISOALKY catalyst, from minus 1 to 50 degrees Celsius, also plays an important role.

Using this technology, it is possible to achieve an increase in the research octane number by two points compared to sulfate alkylation (Figure 9) at comparable temperatures in a reactor with C₄ mixed olefin feedstock diluted with iC₄ as 1 to 10 [24]. However, the technology requires selective hydroisomerization of the feed olefin, which converts 1-butene to 2-butene to achieve a high octane number. Alkylation of pure propene feedstock, pure isobutene feedstock, 1:1 v/v mixture of propene and butene, for example from a refinery, and 20/80 v/v mixture of butene/pentene, showed similar satisfactory results.

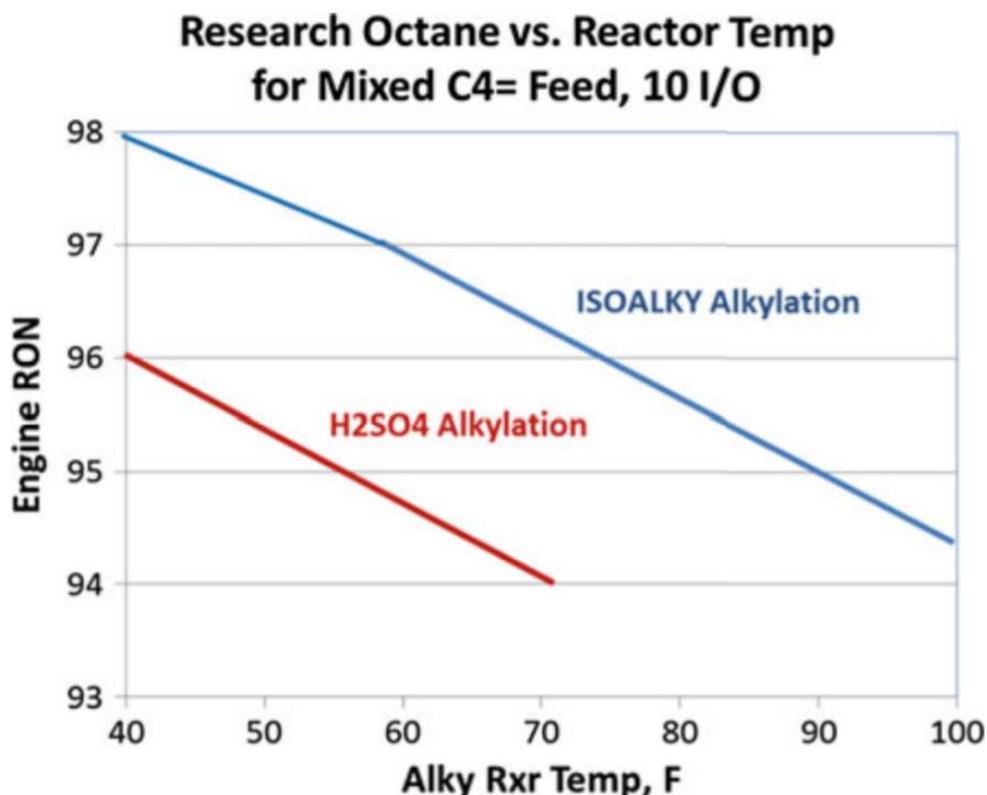


Fig. 9 Comparison of research octane number values

Unwanted reactions occur during the alkylation reaction, such as the formation of a "bound polymer" known as "red oil", which accumulates in the catalyst. It is formed during the side reaction of olefins and an acid catalyst and consists of an unsaturated heavy hydrocarbon with a heteroatomic functionality that depends on the nature of the catalyst ($-\text{SO}_4$ for sulfate, $-\text{F}$ for hydrofluoric and $-\text{Cl}$ for ISOALKY alkylation).

This compound forms inseparable emulsions with the hydrocarbon phase, which has acidic properties and literally corrodes the equipment for distillation and separation of hydrocarbon products. This situation is called acid runaway [26]. Due to the small volume of the ISOALKY catalyst and its limited solubility in the hydrocarbon phase, the risk of this situation is much less with ISOALKY technology.

The main conditions for alkylation using ISOALKY technology is shown in Table 2. The alkylation reaction in this case occurs at the interface between the droplets of the ion-liquid catalyst and the hydrocarbon phase.

Table 2

Technological parameters of ISOALKY alkylation

Parametr	Value
Reaction medium	Continuous phase of hydrocarbons and ion-liquid catalyst droplets
Temperature	-1 – 50 °C
Pressure	0,28 – 1,72 MPa
Isobutane/olefin mole ratio	8 – 10
The volume of the ion-liquid catalyst	3 – 6 % vol.
Olefin conversion	> 99,9 %
The formation of a "bound polymer"	0,3 – 0,5 % wt. olefins

Complete separation of the alkylation reactor effluent into pure hydrocarbons and ionic liquid catalyst occurs by sending the hydrocarbons to the distillation section (for further separation into hydrocarbon products such as propane, n-butane and alkylate) and the catalyst stream back to reactor through a regeneration unit, where separation occurs using a patented coalescing technology [25]. This process is efficient due to the presence of a special high surface area gasket in the coalescing element, which has a stronger affinity for the catalyst than for hydrocarbons. Drops of liquid

catalyst adhere to the surface of the gasket, coalesce, and then fall under the influence of gravity into a collection container.

To restore the effectiveness of the catalyst, it is necessary to regenerate it, since the mechanism of action is based on the formation of a proton (polymer) bound to the olefin, the donor of which is the catalyst itself. To do this, part of the ion-liquid catalyst used in the reaction is sent to the regeneration unit to balance the polymer.

To minimize the formation of chlorides in the product, the HCL co-catalyst is recycled. Since ISOALKY technology does not wash product streams, the process does not use acid and alkaline scrubbers. The technological scheme contains solid adsorbents to remove residual chlorides from finished products - alkylate, n-butane and propane.

Alkylate is an environmentally friendly component of motor gasoline, it is a clean-burning, low-sulfur, low-RVP gasoline blending component that does not contain olefinic or aromatic compounds. The process provides refiners with a tool to achieve sustainable economy and efficiency, one that will assist refiners in maintaining or strengthening their position in the production and marketing of gasoline.

Приложение Б

Параметр	H ₂ SO ₄	HF	ISOALKY
Температура алкилирования, °С	-1 – 16	35	-1 – 50
Давление алкилирования, МПа	0,4	1,4	0,3 – 1,7
Объем катализатора в реакторе, % объем.	50	50 – 80	3 – 6
Мольное отношение изобутан/олефин	8 – 10	10	8 – 10
Влажность сырья, ppm	–	< 10	< 1
Исследовательское октановое число	95 – 96	95	94 – 99
Выход алкилата на единицу объема C ₄ ⁺ , М ³ /М ³	1,8	1,8	1,8
Уровень образования «связанного полимера», % масс. олефинов	1 – 1,5	0,5	0,3 – 0,5
Обработка «связанного полимера»	Сжигание	Сжигание	Преобразование в нефть сжиженный газ
Безопасность и экология	Необходимость в установке регенерации кислоты, выбросы SO _x во время регенерации	Высокая летучесть, необходимость в наличии специальных СИЗ, высокая коррозионная активность	Нелетуч, встроенная в установку регенерация катализатора, меньшее количество выбросов

Приложение В

№ п/п	Наименование сырья, материалов, реагентов, катализаторов, полуфабрикатов, изготавливаемой продукции	Показатели качества, подлежащие проверке	Норма по нормативному документу		Нормативный документ	Область применения
Сырье						
1	Фракции бутан-бутиленовые	1)Массовая доля компонентов, %:	С-300/100	МТБЭ	СТО 7.401226-99 с изм. 1, 2, 3, 4	Используется в качестве сырья установки сернокислотного алкилирования, компонента товарных бензинов в составе потока каталитического крекинга, а также компонента газов углеводородных, сжиженных для коммунально-бытового потребления
		1.Сумма углеводородов C ₃	3,0	3,0		
		2.Сумма, бутиленов, не менее	35,0	30,0		
		3.Сумма углеводородов C ₅	1,8	1,8		
		4.Дивинила, не более	0,5	-		
		2)Массовая доля, %, не более:				
		1.МТБЭ	-	0,1		
		2.Метанола	-	0,01		
		3)Сероводорода и меркаптановой серы, %, не более	0,015	0,02		
		4)Свободная вода, щелочь	0,0	0,0		

2	Фракция изо-бутановая	1)Массовая доля компонентов, %:		СТО 7.401201-2003 с изм. 1, 2	Используется в качестве компонента сырья установки сернокислотного алкилирования	
		1.Сумма углеводородов C ₃ , не более				2,5
		2.Изобутан, не менее				93,0
		2)Сероводорода и меркаптановой серы, %, не более				0,003
Продукция						
3	Алкилбензин	1)Октановое число, не менее		СТО 401230- 2002	Используется в качестве компонента автомобильного бензина	
		1.По моторному методу				92,0
		2.По исследовательскому методу				95,0
		2)Фракционный состав				
		1.Температура начала кипения, °С, не ниже				35,0
		2.Температура конца кипения, °С, не выше				215,0
		3)Испытание на медной пластинке				выдерживает
		4)Содержание механических примесей и воды				0,0
4	Фракция бутановая установки сернокислотного алкилирования	Массовая доля компонентов, %		СТО 401227- 2002	Используется в качестве компонента при приготовлении нормального бутана или сжиженного газа марки БТ (бутан технический)	
		1.Нормальный бутан, не менее				97,5
		2.Сумма углеводородов C ₅ , не более				0,6
Катализаторы, реагенты, вспомогательные материалы						

5	Кислота серная для установки сернокислотного алкилирования	Массовая доля моногидрата (H_2SO_4), %, не менее	98,0	СТО 7.401207-2003	Используется в качестве катализатора в процессе алкилирования
6	Кислота серная отработанная установки	1)Массовая доля серной кислоты (моногидрата), %, не менее	88,5	СТО 7.401206-2003	Используется в качестве сырья установки регенерации отработанной серной кислоты
		2)Массовая доля органических веществ, %, не более	4,0		
		3)Массовая доля воды, %, не более	4,0		
7	Натр едкий технический	1)Внешний вид	Бесцветная или окрашенная жидкость. Допускается кристаллизованный осадок	ГОСТ 2263-79 с изм. 1, 2 Марка РД Первый сорт	Используется для нейтрализации "кислых" газов и "кислых" стоков
		2)Массовая доля гидроксида натрия, %, не менее	44,0		
		3)Массовая доля углекислого натрия, %, не более	0,8		
		4)Массовая доля хлористого натрия, %, не более	3,8		
		5)Массовая доля железа в перерасчете на Fe_2O_3 , %, не более	0,02		

		6)Сумма массовых долей окислов железа, алюминия, %, не более	не нормируется		
		7)Массовая доля кремниевой кислоты в пересчете на SiO ₂ , %, не более	не нормируется		
		8)Массовая доля сульфата натрия, %, не более	не нормируется		
		9)Сумма массовых долей кальция и магния в пересчете на Ca, %, не более	не нормируется		
		10)Массовая доля хлорноватокислого натрия, %, не более	0,30		
		11)Сумма массовых долей тяжелых металлов осажденных H ₂ S в пересчете на Pb, %, не более	не нормируется		
		12)Массовая доля ртути, %, не более	не нормируется		
		13)Массовая доля меди, %, не более	не нормируется		

Приложение Г

Дата	Регулир-й параметр	Исходные значения			Расчетные значения						
		Значение	Расход алкилата, кг/ч	ОЧИ алкилата	Значение	Расход алкилата, кг/ч	ОЧИ алкилата	Мольное отношение i-C4/олефины			
								конт. 1	конт. 2	конт. 3	конт. 4
9 июля 21:00	Расход ББФ, м ³ /ч	42,21	9526,83	95,88	47,21	9771,53	95,02	5,26	4,89	9,11	9,1
					52,21	10256,34	94,18	4,85	4,51	8,33	8,33
					37,21	8651,83	96,86	6,42	5,95	11,29	11,28
					32,21	7923,16	97,95	7,27	6,72	12,87	12,87
	Расход цирк. изобутана, м ³ /ч	89,55	9526,83	95,88	109,55	9398,76	96,15	6,58	6,16	10,86	10,86
					69,55	9084,95	95,59	4,97	4,55	9,27	9,27
					49,55	8871,7	95,25	4,16	3,74	8,47	8,47
					29,55	8596,2	94,83	3,34	2,92	7,67	7,66
13 июля 22:00	Расход ББФ, м ³ /ч	64,94	16346,95	96,20	69,94	17157,18	95,44	7,17	7,18	7,18	7,17
					74,94	17881,48	94,71	6,75	6,77	6,76	6,75
					79,94	18514,58	94,04	6,38	6,4	6,39	6,38
					59,94	15440,16	96,99	8,21	8,23	8,23	8,21
	Расход цирк. изобутана, м ³ /ч	129,82	16346,95	96,20	89,82	16196,6	95,91	6,59	6,6	6,6	6,58
					49,82	15922,03	95,55	5,52	5,54	5,54	5,52
					9,82	15477,73	95,02	4,46	4,48	4,47	4,46
					169,82	16399,23	96,46	8,71	8,73	8,73	8,71
19 сентября, 21:00	Расход ББФ, м ³ /ч	66,95	19833,21	96,16	71,95	20939,22	95,45	7,54	7,53	7,52	7,51
					76,95	21944,13	94,75	7,11	7,1	7,09	7,08
					61,95	18591,53	96,91	8,62	8,61	8,59	8,59
					56,95	17201,66	97,74	9,3	9,29	9,27	9,26
	Расход цирк. изобутана, м ³ /ч	132,17	19833,21	96,16	92,17	19532,85	95,96	6,95	6,94	6,93	6,92
					52,18	19096,18	95,66	5,86	5,85	5,83	5,83
					12,17	18462,59	95,24	4,76	4,75	4,73	4,73
					172,17	20030,39	96,31	9,12	9,11	9,1	9,09