

Институт	Институт природных ресурсов
Направление подготовки	18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, профиль подготовки «Основные процессы и аппараты химической технологии»
Кафедра	Химической технологии топлива и химической кибернетики

Тема работы
Разработка математической модели процесса каталитической депарафинизации средних дистиллятов

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ5А	Попова Наталья Владимировна		

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ХТТ и ХК	Белинская Наталия Сергеевна	к.т.н., ассистент		

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры менеджмента	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н., доцент		

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

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ХТТ и ХК	Юрьев Егор Михайлович	к.т.н., доцент		

1

ЗАПЛАНИРОВАННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Результаты обучения		Б3.Б.2.1-2 Государственная итоговая аттестация	
Обозначение	Содержание	МДЭ	ВКР
Профессиональные компетенции			
P1	Применять базовые математические, естественно-научные, социально-экономические и специальные знания в профессиональной деятельности	+	+
P2	Применять знания в области энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии для решения производственных задач	+	+
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии	+	+
P4	Проектировать и использовать энерго- и ресурсосберегающее оборудование химической технологии, нефтехимии и биотехнологии	+	+
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии	+	+
P6	Осваивать и эксплуатировать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.	+	+
Общекультурные компетенции			
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности		+
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.		+
P9	Владеть иностранным языком на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.		+
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации		+

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	1 Обзор литературы 1.1 Анализ состояния многокомпонентных процессов переработки углеводородного сырья 1.1.1 Многокомпонентные процессы углубленной переработки углеводородного сырья 1.2 Производство зимнего и арктического дизельного топлива 1.2.1 Современные требования качества к маркам зимнего и арктического дизельного топлива 1.2.2 Современное состояние процессов производства дизельного топлива в России 1.3 Процесс каталитической депарафинизации дизельных фракций 1.3.1 Катализаторы процесса каталитической депарафинизации 1.3.2 Активность и дезактивация катализаторов каталитической депарафинизации 1.4 Постановка цели и задач исследования 2 Объект и методы исследования 2.1 Объект исследования 2.2 Методы исследования 2.2.1 Математическая модель процесса каталитической депарафинизации 2.2.2 Методика пересчета фракционного состава сырья и продуктов депарафинизации в углеводородный состав 3 Расчеты и аналитика 3.1 Повышение ресурсоэффективности установки каталитической депарафинизации 3.2 Оценка степени дезактивации катализатора депарафинизации 3.3 Прогнозирование температуры в реакторе депарафинизации в зависимости от состава сырья и активности катализатора 3.4 Оптимизация температурного режима в реакторе депарафинизации 4 Результаты проведенного исследования
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	Презентация Раздаточный материал
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент,	Креницына Зоя Васильевна, к.т.н., доцент кафедры

ресурсоэффективность и ресурсосбережение	менеджмента
Социальная ответственность	Немцова Ольга Александровна, ассистент кафедры ЭБЖ
Иностранный язык	Сыскина Анна Александровна, к.ф.н., доцент кафедры ИЯПР
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
1.2 Производство зимнего и арктического дизельного топлива	
1.2.1 Современные требования качества к маркам зимнего и арктического дизельного топлива	
1.2.2 Современное состояние процессов производства дизельного топлива в России	
1.3 Процесс каталитической депарафинизации дизельных фракций	
1.3.1 Катализаторы процесса каталитической депарафинизации	
1.3.2 Активность и дезактивация катализаторов каталитической депарафинизации	

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

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ХТТ и ХК	Белинская Наталия Сергеевна	к.т.н., ассистент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ5А	Попова Наталья Владимировна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2KM5A	Поповой Наталье Владимировне

Институт	ИПР	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Энерго-ресурсосберегающие процессы химической технологии, нефтехимии и биотехнологии и в и

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Затраты на материальные ресурсы – 1806 руб.; Затраты на ПО – 51979 руб. Размер оклада руководителя – 36800 руб. Размер стипендии магистранта – 10275 руб.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Срок выполнения проекта – 24 месяца; Дополнительная заработная плата – 12% от основной; Районный коэффициент = 1,3;
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Ставка отчислений на социальные нужды – 27,1%

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	Оценочная карта конкурентных технических решений
2. Разработка устава научно-технического проекта	Определение целей и результатов проекта, заинтересованных сторон, участников
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Построение календарного плана проекта, графика выполнения работ; Расчет затрат на сырье, заработную плату, ПО;
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Расчет интегральных показателей эффективности, оценка сравнительной эффективности проекта

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

- Карта сегментирования рынка услуг
- Оценочная карта конкурентных технических решений
- Диаграмма Исикавы
- Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации
- Перечень заинтересованных сторон проекта
- Цели и результаты проекта
- Рабочая группа проекта
- Ограничения и допущения проекта

9. Календарный план работ проекта
10. Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты
11. Затраты на спецоборудование для научных работ
12. Расчет основной заработной платы
12. Баланс рабочего времени
13. Группировка затрат проекта по статьям
14. Матрица ответственности
15. Оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры менеджмента	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM5A	Попова Наталья Владимировна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ5А	Поповой Наталье Владимировне

Институт	ИИР	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Энерго-ресурсосберегающие процессы химической технологии, нефтехимии и биотехнологии и в и

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения

Объектом исследования является процесс каталитической депарафинизации дизельного топлива.

Помещения операторской оборудуются нормальным освещением, устройствами для кондиционирования воздуха, устройствами сигнализации.

Область применения объекта – нефтеперерабатывающая промышленность.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Производственная безопасность

1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:

- физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;
- действие фактора на организм человека;
- приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);
- предлагаемые средства защиты;
- (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства).

1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:

- механические опасности (источники, средства защиты);
- термические опасности (источники, средства защиты);
- электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты);
- пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).

В производственной среде вероятно воздействие следующих вредных факторов:

- повышенная или пониженная яркость света;
- шум и вибрации;
- повышенный уровень электромагнитных излучений;
- ухудшение микроклимата;
- вредные вещества.

На установке депарафинизации присутствуют такие вредные вещества, как:

- сероводород,
- аммиак,
- окись углерода,
- МЭА,
- пары нефтепродуктов и т.д.

К опасным факторам относятся:

- горючесть, взрывоопасность и токсичность веществ, применяемых и получаемых на установке;
- возможность образования зарядов статического электричества;
- наличие электротехнических устройств высокого напряжения.

2. Экологическая безопасность:

- защита селитебной зоны

Основными загрязнителями атмосферы на производстве являются:

– анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.	- Сероводород; - Аммиак; - Оксид углерода(II); - Углеводороды. Повышения экологической безопасности можно достигнуть путем снижения выбросов во время эксплуатации за счет использования улучшенных фильтрационных и очистительных сооружений.
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях: – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.	Возникновение ЧС, требующих обеспечения электро- и пожаровзрывобезопасности на рабочем месте. Перечень возможных ЧС: - пожар; - взрыв; - разлив продуктов/компонентов производства; Для обеспечения безопасной эксплуатации установки предусмотрена рациональная технологическая схема с комплексной автоматизацией технологического процесса, позволяющая обеспечить его непрерывность и стабильную работу оборудования. Предусмотрено отключение электрооборудования со щита операторной.
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	К нормативным актам, регулирующим вопросы охраны труда, в первую очередь относится Трудовой кодекс Российской Федерации. Для обеспечения безопасности на рабочем месте необходимо руководствоваться санитарными нормами и правилами, а также гигиеническими требованиями.

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры ЭБЖ	Немцова Ольга Александровна	К.Т.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ5А	Попова Наталья Владимировна		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 130 с., 22 рис., 33 табл., 102 источника, 9 прил.

Ключевые слова: КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ, МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ, КАТАЛИЗАТОР, ДЕЗАКТИВАЦИЯ, ОПТИМИЗАЦИЯ.

Объектом исследования является промышленная установка процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций.

Цель работы – совершенствование математической модели каталитической депарафинизации с учетом факторов нестационарности процесса.

В процессе исследования проводились расчеты на математической модели.

В результате исследования получены оптимальные режимы установки.

Научная новизна полученных результатов выражена в новой схеме превращений углеводородов, а также учете факторов нестационарности исследуемого процесса.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: технологические условия в реакторе.

Степень внедрения: оптимальные режимы используются ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез».

Область применения: объекты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Экономическая эффективность/значимость работы заключается в сохранении ресурса катализатора и ресурсоэффективности процесса.

В будущем планируется провести углубленное изучение дезактивации активных центров катализатора с целью поиска метода регулирования соотношения активных центров и увеличения срока службы катализатора.

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

Нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГОСТ 7.0.5 – 2008. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая ссылка.
2. ГОСТ 7.1 – 2003. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Библиографическое описание.
3. ГОСТ 7.9 – 95. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотация.
4. ГОСТ 8.417 – 2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин.

Определения

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

Водородсодержащий газ (ВСГ): газ с высоким содержанием водорода (от 50%), образуется в процессе каталитического риформинга.

Сероводород: бесцветный газ с неприятным запахом, ядовитый, относится к 3 классу опасности.

Когезия: сцепление частей однородного тела за счет сил межмолекулярного взаимодействия.

Адгезия: сцепление двух разнородных тел за счет полярного взаимодействия.

Обозначения и сокращения

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;

ЦЧ – цетановое число;

ПТФ – предельная температура фильтруемости;

ЗДТ – зимнее дизельное топливо;

ДФ – дизельная фракция;

СБ – стабильный бензин;

МЭА – моноэтаноламин;

АГ – атмосферный газойль;

ММ – молекулярная масса;

БГО – бензин гидроочистки;

УВГ – углеводородный газ;

ЛБ – легкий бензин;

НГ – нестабильный гидрогенизат;

СГ – стабильный гидрогенизат;

САВ – смолисто-асфальтеновые вещества.

Оглавление

Введение.....	17
1 Обзор литературы	21
1.1 Анализ состояния многокомпонентных процессов переработки углеводородного сырья	21
1.1.1 Многокомпонентные процессы углубленной переработки углеводородного сырья	21
1.2 Производство зимнего и арктического дизельного топлива	24
1.2.1 Современные требования качества к маркам зимнего и арктического дизельного топлива.....	24
1.2.2 Современное состояние процессов производства дизельного топлива в России.....	28
1.3 Процесс каталитической депарафинизации дизельных фракций.....	32
1.3.1 Катализаторы процесса каталитической депарафинизации.....	37
1.3.2 Активность и дезактивация катализаторов каталитической депарафинизации	39
2 Объект и методы исследования	47
2.1 Объект исследования	47
2.2 Методы исследования.....	50
2.2.1 Математическая модель процесса каталитической депарафинизации	50
2.2.2 Методика пересчета фракционного состава сырья и продуктов депарафинизации в углеводородный состав.....	59
3 Расчеты и аналитика	63
3.1 Повышение ресурсоэффективности установки каталитической депарафинизации	63

3.2 Оценка степени дезактивации катализатора депарафинизации	66
3.3 Прогнозирование температуры в реакторе депарафинизации в зависимости от состава сырья и активности катализатора	69
3.4 Оптимизация температурного режима в реакторе депарафинизации.....	71
4 Результаты проведенного исследования	74
5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	76
5.1 Предпроектный анализ	76
5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	76
5.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	78
5.1.3 Диаграмма Исикавы	80
5.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации	80
5.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	82
5.3 Планирование управления научно-техническим проектом	86
5.3.1 План проекта	86
5.3.2 Бюджет научного исследования.....	86
5.3.3 Матрица ответственности	90
5.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	91
5.4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования.....	91
6 Социальная ответственность	95
6.1 Производственная безопасность	95
6.1.1 Анализ вредных факторов, которые может создать объект исследования	95

6.1.2 Анализ опасных факторов, которые может создать объект исследования	101
6.1.3 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов	103
6.2 Экологическая безопасность.....	104
6.2.1 Анализ возможного влияния объекта исследования на окружающую среду	104
6.2.2 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды	105
6.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	106
6.3.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований	106
6.3.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС	108
6.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	111
6.4.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства	112
Заключение	113
Список публикаций.....	115
Список использованных источников	120
Приложение А	132
Приложение Б	134
Приложение В.....	135
Приложение Г	137
Приложение Д.....	138
Приложение Е.....	140
Приложение Ж.....	141

Приложение И	142
Приложение К.....	144

Введение

В настоящее время большое количество нефтеперерабатывающих производств обладают технологиями углубленной переработки нефтяного сырья, включающими в себя вторичные процессы каталитической переработки. Такие процессы характеризуются сложным и переменным составом сырьевых фракций; комплексностью технологических схем, предполагающих взаимосвязь различных стадий процесса; меняющимися условиями работы аппаратов. Более того, такие процессы предполагают обязательное наличие реакторных устройств, в которых протекает комплекс химических реакций на поверхности катализатора, склонного к потере своей активности со временем.

Для каталитических процессов производства компонентов дизельного топлива или автомобильных бензинов важную роль играют понятия «оптимизация» и «долгосрочный прогноз». Такие технологии подразумевают решение задач ресурсо- и энергоэффективности, а именно поддержание выхода основных продуктов на достаточно высоком уровне, затрачивая при этом минимальное количество ресурсов. Также следует учитывать требования к продукции, регламентированные специальной документацией. Поэтому прогнозирование каталитического процесса в долгосрочном периоде является достаточно сложной задачей, заключающейся в одновременном учете всех вышеперечисленных условий. Оптимизация таких сложных систем представляется возможной с применением метода математического моделирования, учитывающего все параметры процесса.

Актуальной проблемой на сегодняшний день остается производство дизельного топлива с использованием каталитических процессов и повышение ресурсоэффективности переработки дизельных фракций широкого состава. Как правило, состав дизельной фракции гораздо шире и сложнее бензиновых фракций, что вызывает большие сложности при моделировании реакционных процессов.

Одним из лучших, экономически обоснованных процессов производства низкозастывающих компонентов дизельного топлива в настоящий момент

является каталитическая депарафинизация дизельных фракций. Математическое моделирование данной технологии, основанное на термодинамических и кинетических закономерностях реакционных процессов, взаимной связи сопряженных процессов гидроочистки, депарафинизации, стабилизации и ректификации, изучении явления дезактивации катализатора позволяет выработать рекомендации по поддержанию оптимального выхода продукта с требуемыми характеристиками, а также делать долгосрочный прогноз работы катализатора в оптимальных условиях для продления срока его службы.

Исследованиями процесса каталитической депарафинизации занимаются следующие коллективы: научный коллектив кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета в сотрудничестве с ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», г. Кириши, ОАО «ВНИПИнефть», г. Москва, ОАО «ВНИИ НП», г. Москва, УГНТУ, г. Уфа и др.

Основную сложность в исследовании данного процесса представляет недостаточная изученность термодинамики и кинетики протекающих реакций ввиду сложного углеводородного состава поступающих фракций, технологических условий, отличающихся от нормальных, дезактивации катализатора.

Цель работы заключается в совершенствовании математической модели процесса каталитической гидродепарафинизации дизельного топлива, с учетом факторов нестационарности протекающих химических процессов, включающих в себя переменный состав дизельных фракций, непостоянство технологических режимов реактора, а также дезактивацию катализатора.

Объектом исследования является промышленная установка каталитической депарафинизации дизельных фракций.

Предметом исследования являются кинетические и термодинамические закономерности протекания процесса гидродепарафинизации с учетом дезактивации катализатора, а также влияние

технологических параметров процесса на низкотемпературные свойства и выход продукта, работу катализатора с помощью компьютерной моделирующей системы процесса, разработанной на основе математической модели рассматриваемого процесса.

Научная новизна

1. Разработана новая формализованная схема превращений в процессе каталитической депарафинизации, которая включает в себя 9 реакций, из которых основными являются реакции дегидрирования *n*-парафинов C_{10} - C_{27} (ΔG = минус 77,48 кДж/моль), гидрокрекинг олефинов, изомеризация, гидрирование (ΔG = минус 83,07 кДж/моль) и циклизация олефинов, дегидрирование нафтен. Побочными реакциями процесса являются коксообразование (ΔG = минус 252,9 кДж/моль) и крекинг *n*-парафинов с образованием углеводородного газа. Также в процессе гидроочистки имеют место быть реакции формирования меркаптанов, и обратная реакция гидрогенолиза меркаптанов с образованием сероводорода. Схема имеет преимущества перед предыдущими в том, что в ней учтена группировка *n*-парафинов по числу атомов углерода, механизм превращений через олефины, а также образование газа C_1 - C_4 путем вторичной реакции крекинга низкомолекулярных *n*-парафинов C_5 - C_9 .

2. В математическую модель процесса включена функция дезактивации металлических и кислотных центров катализатора, которая позволяет максимально приблизиться к прогнозирующим расчетам активности катализатора на долгосрочный период. Адекватность модели проверена путем сравнения расчетных и экспериментальных данных по составу сырья, погрешность расчетов не превышает 5 %, что доказывает адекватность модели. С помощью модели была рассчитана оптимальная температура в реакторе для сырья с содержанием *n*-парафинов 14,84-18,5 % мас., составившая 331,6-360,9 °С, с учетом критерия предельной температуры фильтруемости минус 26 °С. Также была подсчитана степень дезактивации катализатора за период работы установки, равная 32 %.

3. Разработана методика пересчета фракционного состава сырья в углеводородный состав с использованием корреляции между плотностью сырьевых фракций, температурой выкипания 50%-ной фракции и содержанием основных групп углеводородов. Проверка методики на экспериментальных значениях концентраций компонентов показала, что погрешность расчетов не превышает 4,34 %.

Практическая значимость результатов работы

Результаты исследования, в частности оптимальные режимы работы реактора каталитической депарафинизации используются на ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» (г. Кириши); зарегистрированная программа расчета параметров процесса каталитической депарафинизации для электронно-вычислительных машин используется на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета в учебной работе в рамках предмета «Компьютерные моделирующие системы» при дипломном и курсовом проектировании по направлениям 18.04.01 «Химическая технология» и 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Реализация и апробация работы

Результаты исследований, проведенных в рамках магистерской диссертации, представлены на следующих научно-практических конференциях и симпозиумах: XX Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2016 г.); XXI Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2017 г.); XVII Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева (г. Томск, 2016 г.); 11-ый Международный форум стратегических технологий IFOST-2016 (г. Новосибирск, 2016 г.).

1 Обзор литературы

1.1 Анализ состояния многокомпонентных процессов переработки углеводородного сырья

Потенциал развития экономики Российской Федерации существенно опирается на нефтяную промышленность. К сожалению, современные НПЗ страны, начиная с 80-90-х годов прошлого века, испытывают серьезные затруднения. Разница между ценой добываемой нефти и экспортируемых нефтепродуктов не компенсирует издержки на производство, в результате этого экспорт нефтепродуктов становится менее выгоден, чем экспорт самой нефти. В 2013 г. пик глубины переработки составил 71,1 % (по сравнению с 85 % в Европе и 96 % в США) [1]. Помимо этого, нефтеперерабатывающие предприятия имеют ряд проблем, к которым относятся недостаточное количество вторичных и облагораживающих процессов на производстве, высокая степень амортизации и повышенный уровень энергопотребления [2]. Решение проблемы повышения глубины переработки возможно с помощью внедрения таких облагораживающих процессов, как гидроочистка бензиновых и дизельных фракций, гидрокрекинг, каталитический крекинг, гидродепарафинизация, замедленное коксование.

1.1.1 Многокомпонентные процессы углубленной переработки углеводородного сырья

Многокомпонентные процессы нефтепереработки и нефтехимии представлены превращениями смесей со сложным углеводородным составом. Сырьевые и продуктовые фракции включают в свой состав ряд групп углеводородов: неразветвленные и разветвленные парафины, олефины, циклические углеводороды (нафтены), ароматические углеводороды различного строения, гетероциклические соединения, САВ. Ввиду того, что составы потоков в любом процессе не идентичны, в каждой

нефтеперерабатывающей технологии присутствует большое количество веществ, между которыми существуют взаимные превращения.

Эффективность большинства процессов нефтепереработки зависит от множества факторов: доступности сырья, вида используемых энергетических ресурсов, сложности аппаратного оформления технологических схем, эксплуатационных и капитальных затрат на строительство, содержание и ремонт зданий, сооружений, установок, а также от уровня развития научных и инновационных разработок [3].

По данным [4], объем переработки нефти в России составил 290 миллионов тонн/год с выходом светлых нефтепродуктов 52,3 %. К 2015 году было построено 11 новых установок вторичной переработки нефти с мощностью 5220 тыс.тонн/год для каталитического крекинга, 35350 тыс.тонн/год для гидрокрекинга, 7820 тыс.тонн/год для замедленного коксования, 5700 тыс.тонн/год для установок каталитического риформинга.

Из 35 НПЗ России около 18 имеют установки углубленной каталитической переработки. За счет увеличения количества установок вторичной переработки планируется к 2020 году достигнуть глубины переработки в 85 %. Процессы вторичной углубленной переработки нефти включают установки гидрокрекинга, каталитического крекинга, гидроочистки, депарафинизации, замедленного коксования, висбрекинга.

Перспективный процесс углубленной переработки нефти на ближайшие годы – это процесс каталитического крекинга. В данной технологии возможно вовлечение более тяжелых фракций (мазута, гудрона, а также вакуумных газойлей), – в этом состоит его основная эксплуатационная гибкость. Данный процесс предназначен для получения высокооктановых бензинов и ценных сжиженных газов, богатых пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракцией, являющихся сырьем для последующего производства высокооктановых компонентов бензина изомерного строения. В зависимости от типа сырья установки, выход высокооктанового бензина с октановым числом от 90 пунктов и выше составляет 50-65 % [5,6].

Другим ценным процессом по получению бензина, дизельного топлива и керосина является глубокий гидрокрекинг легких и тяжелых дистиллятов первичной переработки, циркулирующих газойлей каталитического крекинга и вакуумных дистиллятов. Основная проблема, которую необходимо решать для данной технологии, это наличие большого числа САВ, металлов (Ni, V), сероорганических соединений в сырье. Поэтому предпочтительным вариантом исполнения процесса становится использование не твердофазного, а суспендированного катализатора с сульфидом металла. Такие катализаторы имеют малый размер (наночастицы), снижают градиент концентраций по длине реактора и повышают степень поступления и прохождения водородсодержащего газа, что подавляет излишний крекинг и стабилизирует систему в целом [7].

Наилучшим вариантом проведения углубленных процессов переработки является комбинирование технологических установок, что позволяет повысить технологическую и энергетическую эффективность производства, обеспечить предприятие дополнительной энергией, сэкономить существенное количество топлива и ресурсов, получать оптимальные схемы переработки с максимальным выходом и требуемым качеством продукта [8]. Например, путем комбинирования установок каталитического крекинга, гидрокрекинга и замедленного коксования возможно добиться практически безостаточной переработки нефти (практика такого комбинирования в США позволяет перерабатывать не только прямогонные газойли, но также и газойли коксования, что обеспечивает высокий выход моторного топлива) [4].

В мировой практике существуют примеры комбинирования процессов для безостаточной переработки тяжелого сырья [9,10]: Феба-комби-крекинг (компания Фебаоль), Н-Ф-С (Национальный исследовательский институт ресурсов и охраны окружающей среды, Япония), Кэнмет (Министерство энергетики Канады), Аурабон (UOP), Мо-коук (ExxonMobil), Н-Oil (Axens) и др.

1.2 Производство зимнего и арктического дизельного топлива

1.2.1 Современные требования качества к маркам зимнего и арктического дизельного топлива

В настоящее время использование дизельного топлива становится все популярнее среди автовладельцев. Его недостатки, такие как, например, более дорогостоящее обслуживание дизельного двигателя в сравнении с бензиновым, или меньшая мощность, исчезают с постепенным развитием высокотехнологичных автомобилей. У дизельного топлива появляются преимущества в виде большей экологичности, низкого расхода и большего коэффициента полезного действия по сравнению с бензином [11].

За 2016 год в России было произведено 76,3 млн. тонн дизельного топлива [12]. Потребность в дизельном топливе составляет около 40 % от общего потребления. На российских НПЗ производится только 16 % зимнего дизельного топлива, и около 1 % арктического, тогда как основная доля производства отходит летнему дизельному топливу [29]. В России же большая часть территорий относится к зонам, где температуры достигают порога в минус 50 °С, что является решающим фактором для выбора марки дизельного топлива. В таких условиях необходимо использование именно зимних и арктических видов топлива, так как они имеют пониженные низкотемпературные свойства, что существенно сказывается на продолжительности работы двигателя и его запуска.

Для обеспечения надежной и экономичной работы дизельного двигателя дизельное топливо должно отвечать следующим требованиям: иметь хорошее смесеобразование и воспламеняемость; обладать соответствующей вязкостью; иметь хорошую прокачиваемость при различных температурах окружающего воздуха; содержать как можно меньше сернистых соединений, водорастворимых кислот и щелочей, механических примесей и воды. Для применения дизельного топлива при эксплуатации техники в условиях низких температур оно должно обладать низкотемпературными свойствами [11].

Воспламеняемость и антидетонационные свойства дизельного топлива характеризуются, во-первых, температурой вспышки и воспламенения, а во-вторых, цетановым числом. Цетановое число дизельного топлива показывает, каким будет промежуток времени между впрыскиванием топлива в двигатель и его возгоранием. Численно это значение соответствует объемной доле (в %) цетана в смеси с α -метилнафталином, выраженное в цифрах, которые сравниваются с эталоном (цетан с ЦЧ, равным 100, и α -метилнафталин с ЦЧ, равным 0). В современном дизельном топливе ЦЧ составляет 50-55 пунктов.

Существует еще одна характеристика воспламеняемости дизельного топлива, которая связывает анилиновую точку и плотность фракции в градусах API, – это дизельный индекс. Он вычисляется по формуле:

$$ДИ = t_{ан} \cdot d / 100 \quad (1.1)$$

где $t_{ан}$ – анилиновая точка, °F; d – плотность в градусах API. Значения дизельного индекса пропорционально цетановому числу, поэтому последнее вычисляют исходя из дизельного индекса [13].

К низкотемпературным характеристикам дизельного топлива относятся температура застывания, помутнения и предельная температура фильтруемости. При понижении температуры углеводороды парафинового ряда, входящие в состав топлива, в первую очередь начинают переходить в твердое состояние. Температура помутнения – это температура, при которой нарушается фазовая однородность и прозрачность топлива, появляются мелкие кристаллы. При этом топливо не теряет текучести, но микрокристаллы становятся препятствием для прохождения через небольшие отверстия, например фильтры тонкой очистки систем подачи топлива в двигателях внутреннего сгорания. При дальнейшем снижении температуры выделившиеся кристаллы образуют сетчатые каркасные структуры, топливо теряет подвижность (застывает). Эту температуру называют температурой застывания. Для системы питания двигателя наиболее важным параметром является предельная температура фильтруемости. Это та температура, при которой

топливо перестает проходить через фильтр, либо фильтрация 20 см³ топлива происходит более, чем 60 секунд.

В настоящее время дизельное топливо вырабатывается по ГОСТ Р 52368–2005 [14]. Данный ГОСТ является модифицированным по отношению к международному стандарту EN 590:2009. В данном стандарте предусмотрен выпуск шести сортов топлива (А, В, С, D, Е, F), дифференцируемых по ПТФ соответственно от плюс 5 до минус 20°С. Также в нем предусмотрен выпуск пяти классов топлива для холодного и арктического климата (от 0 до 4) с регламентируемыми значениями ПТФ, температуры помутнения, цетанового числа, плотности т.д. (табл.1.1).

Таблица 1.1 – Требования к дизельному топливу холодного и арктического климата

Наименование показателя	Значение для класса				
	0	1	2	3	4
1. Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	минус 20	минус 26	минус 32	минус 38	минус 44
2. Температура помутнения, °С, не выше	минус 10	минус 16	минус 22	минус 28	минус 34
3. Плотность при 15 °С, кг/м ³	800 – 845	800 – 845	800 - 840	800 - 840	800 – 840
4. Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	1,50 - 4,00	1,50 - 4,00	1,50 - 4,00	1,40 - 4,00	1,20 - 4,00
5. Цетановое число, не менее	49,0	49,0	48,0	47,0	47,0
6. Цетановый индекс, не менее	46,0	46,0	46,0	43,0	43,0

Также регламентируется содержание серы для топлив классов ЕВРО-3, ЕВРО-4 и ЕВРО-5 (350, 50 и 10 мг/кг соответственно).

С 1 января 2015 года был введен стандарт для дизельных топлив всех типов ГОСТ 305-2013 [15], предназначенный для быстроходных дизельных и газотурбинных двигателей наземной и судовой техники, а также для экспорта. В соответствии с данным документом для зимних и арктических марок дизельного топлива ПТФ составляет от минус 25 до минус 45 °С, цетановое число не менее 45 пунктов.

С 1 января 2016 года, согласно техническому регламенту Таможенного союза [16], нефтеперерабатывающие предприятия России официально должны были перейти на производство дизельных топлив класса К-5 (соответствующего европейскому стандарту ЕВРО-5), регулирующего содержание серы (не более 10 мг/кг). Фактически данное требование не удается соблюдать большинству производств, так как они не имеют того уровня развития, необходимого для достижения максимальной степени очистки сырья. Для этого необходима модернизация и углубление переработки нефтяного сырья.

В 2014 году был введен ГОСТ Р 55475-2013 [17], регламентирующий производство депарафинированных арктических и зимних дизельных топлив для быстроходных дизельных двигателей наземной техники. Получают его на основе среднестиллятных фракций нефти. Требования к топливу по данному стандарту представлены в табл.1.2.

Таблица 1.2 – Требования к депарафинированному зимнему и арктическому дизельному топливу

Наименование показателя	Значение				
	3-32	3-38	A-44	A-48	A-52
1 Цетановое число, не менее	48,0	47,0			
2 Цетановый индекс, не менее	46,0	43,0			
3 Плотность при 15 °С, кг/м ³	800,0-855,0				
4 Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, %, не более	8,0				
5 Массовая доля серы, мг/кг, не более:					
К3	350,0				
К4	50,0				
К5	10,0				
6 Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	40	30			
14 Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	1,500-4,500	1,400-4,500	1,200-4,000		

Продолжение таблицы 1.2

15 Фракционный состав:					
перегоняется до температуры 180 °С, % об., не более	10				
95% об. перегоняется при температуре, °С, не выше	360				
16 Температура помутнения, °С, не выше	минус 22	минус 28	минус 34	минус 38	минус 42
17 Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	минус 32	минус 38	минус 44	минус 48	минус 52

1.2.2 Современное состояние процессов производства дизельного топлива в России

В связи с климатическими особенностями, для России наиболее востребованы проекты по созданию технологий и катализаторов для производства дизельных топлив, эффективных для использования в суровых зимних и арктических климатических условиях. Проекты по получению такого топлива требуют комплексного подхода, предусматривающего повышение качества топлив и доведение их до экологических стандартов.

Низкотемпературные свойства дизельного топлива напрямую связаны с содержанием в дизельных фракциях длинноцепочечных парафинов нормального и слаборазветвленного строения (C_{14} и более). Их содержание в сырьевых фракциях достигает значения 9-32 % мас. [22,29]. Поскольку именно эти соединения имеют наиболее высокие значения температур помутнения и застывания, основной целью процессов получения дизельного топлива является уменьшение концентрации этих углеводородов. Изомерные соединения, напротив, имеют тенденцию к пониженным температурам застывания/помутнения, что делает их наиболее предпочтительными в составе перерабатываемых фракций.

На протяжении долгого времени актуальными вариантами получения дизельного топлива являлись: снижение температуры конца кипения дизельных

фракций, разбавление керосиновой фракцией, применение присадок, а также некоторые виды некаталитической депарафинизации [18,24,29].

Основные недостатки смешения дизельной и керосиновой фракций заключаются в том, что вместе со снижением низкотемпературных свойств одновременно происходит снижение цетанового числа, вязкости, температуры вспышки, а также смазывающей способности. Также фракционный состав такого топлива не удовлетворяет требованиям [14]. Например, в работе [19] представлено несколько способов производства дизельного топлива путем смешения со стабильным гидрогенизатором керосиновой фракции, в результате чего были получены смесевые дизельные топлива с температурой помутнения до минус 42 °С. При этом температура вспышки в среднем была ниже требуемой и показатель фракционного состава «до температуры 180 °С» превысил процентное содержание легких фракций на 17 %.

Уменьшение содержания «тяжелой» части н-парафинов C_{20} - C_{26} путем снижения температуры конца кипения фракции не позволяет полностью использовать потенциал сырьевых фракций. Так, для производства зимнего дизельного топлива с температурой застывания минус 35 °С необходимо «обрезать» фракцию 320-360 °С с потерей 25 % потенциала, а с температурой минус 45 °С – фракцию 280-360 °С с потерей 50 % потенциала [20]. Это невыгодно с экономической точки зрения ввиду высокого спроса на светлые нефтепродукты.

Введение депрессорных присадок также не является эффективным вариантом производства дизельных топлив в широких масштабах. Во-первых, этот способ наиболее затратный; во-вторых, существуют сложности в выборе оптимального состава и дозы присадки для отдельных фракций; в-третьих, присадки чаще всего не влияют на изменение температуры помутнения. Так, в работе [21] исследовано влияние депрессорно-диспергирующей присадки Clariant в производстве зимних дизельных топлив класса 2 и 3, соответствующих [14]. Было установлено, что при добавлении 0,08 % присадки только при ограниченном содержании отдельных групп н-парафинов (C_{18} - C_{22})

топливо будет обеспечивать стабильность при холодном хранении и не расслаиваться. При превышении же этого содержания в топливе происходит выпадение парафинов.

Существуют методы депарафинизации без использования водорода: депарафинизация кристаллизацией, электродепарафинизация, карбамидная, адсорбционная (цеолитная) и микробиологическая депарафинизация [22]. Кристаллическую депарафинизацию проводят в органических растворителях (метилэтилкетон, ацетон, толуол и др.) с различными холодильными циклами. Такой процесс чаще всего проводится для очистки масляных фракций с выходом до 80 %.

Карбамидная депарафинизация основана на способности карбамида образовывать кристаллические комплексы (аддукты) с н-алканами. Недостаток этого процесса в том, что с ростом температуры кипения фракции его эффективность падает ввиду того, что в высококипящих фракциях имеется большое количество гибридных углеводородов, которые не могут образовать комплекс с карбамидом. Кроме того, температура помутнения снижается только до минус 11 °С [26]. Поэтому в производство вовлекается не все сырье, что приводит к пониженному объему продукции.

Адсорбционная депарафинизация проводится на молекулярных ситах (цеолитах). Цеолиты обладают пористой структурой, позволяющей пропускать только молекулы парафинов определенного размера. В таком процессе более целесообразно перерабатывать масляные фракции не столько для снижения температуры застывания, сколько для выработки парафиновой фракции. Примером такого процесса в переработке дизельных фракций служит немецкая технология «Парекс», применяемый для получения жидких н-парафинов высокой степени очистки и денормализаторов как низкотемпературных компонентов зимнего и арктического топлива [22]. В работе [23] описан способ безводородной цеолитной депарафинизации дизельных фракций 180-350 °С на катализаторе, приготовленном на основе цеолите типа BETA (ZEOLYST, США).

Стоит упомянуть о процессе электродепарафинизации, основанном на явлениях электрофореза и диэлектрофореза. Высшие парафины осаждаются на электродах, при этом в среду добавляются присадки в качестве активатора электрического заряда. Данный процесс характерен только для масляного сырья. Микробиологическая депарафинизация основана на применении микроорганизмов (грибков), которые способны окислять углеводороды нормального строения, включая парафины с 25 атомами углерода [22]. Известна установка во Франции, перерабатывающая дистилляты с температурой выкипания 180-400 °C с содержанием н-парафинов до 14 %. При использовании данного процесса температура застывания продукта снижается на 24-40 °C [25].

Наиболее перспективными с экономической точки зрения процессами получения низкотемпературных дизельных топлив являются гидрогенизационные процессы каталитической депарафинизации и гидроизомеризации.

Процесс гидроизомеризации осуществляется за счет скелетной изомеризации нормальных парафинов. При протекании данного процесса практически не меняется фракционный состав продуктов, поэтому выход целевого продукта сохраняется высоким, а цетановое число не снижается. Поэтому экономически данная технология является более эффективной, но у нее есть свои недостатки. Катализатор изодепарафинизации должен проявлять высокую активность по отношению к реакциям изомеризации высококипящих неразветвленных парафинов без значительного разложения сырья, и минимальную активность к реакциям гидрокрекинга. Поэтому сложность заключается в подборе оптимального состава катализатора, он должен иметь: средний размер пор, баланс количества кислотных и металлических центров, высокую дисперсность металла, устойчивость кислотных центров. Выход дизельной фракции до 94 % и высокое цетановое число обеспечивается добавлением платины, поэтому право проведения и исследования процесса фактически принадлежит только крупным зарубежным фирмам, в России

проведение процесса сдерживается дороговизной катализатора [18]. Поэтому перспективнее исследовать и применять технологию каталитической гидродепарафинизации.

1.3 Процесс каталитической депарафинизации дизельных фракций

Процесс каталитической депарафинизации является новым многоцелевым процессом переработки, направленным на селективное удаление н-алкановых углеводородов с применением металлцеолитного катализатора в присутствии водорода. В данном процессе протекают реакции селективного гидрокрекинга алканов нормального строения, изомеризации, дегидрирования, вторичные реакции гидрирования и дегидрирования ароматических углеводородов и нафтендов, насыщение непредельных углеводородов, коксообразование, крекинг алканов с превращением в углеводородный газ. Наряду с этим в реакторе депарафинизации протекают реакции гидрогенолиза сернистых и азотистых соединений [34].

Впервые данный процесс попыталась осуществить фирма «Мобил» в 1973 г. на действующей установке гидрообессеривания, вследствие чего были обнаружены проблемы влияния серы и аммиака, дезактивации катализаторов и др. На тот момент большое внимание уделялось влиянию сероводорода на процесс, поэтому возникла необходимость разделения технологии получения дизельного топлива на шесть разных процессов в зависимости от количества серы в сырье [20]. На территории России на сегодняшний день существует шесть установок каталитической депарафинизации: в городах Ухта, Сургут, Ачинск, Кириши, Омск, Комсомольск.

В 2003 году на НПЗ г. Ухта (ООО «Лукойл-Ухтанефтепереработка») была построена первая установка производства дизельного топлива ГДС-850, предполагавшей три реактора с последовательно размещенными катализаторами дегидрирования, депарафинизации и гидрообессеривания (G78A, Hydrex-G, C-20-6-05 TRX соответственно). В процессе перерабатывались

фракции 200-340 °С с температурами застывания минус 18-20 °С при давлении 50 атм, температуре 322-378 °С. Результаты опытов, проведенных на установке, по влиянию температуры на процесс, показали, что при переработке фракций с температурой конца кипения 335-338 °С температура застывания снижается с минус 15 до минус 33-38 °С. В 2012 г. установку переоборудовали катализаторами гидроочистки «Axens» и гидродепарафинизации Hydex-G для получения топлив экологического класса К-5. Производительность установки увеличилась до 1 млн. т/год, выход зимнего дизельного топлива составил 90 %.

В г. Сургут (ОАО «Сургутнефтегаз») на заводе стабилизации конденсата в 2004 г. была введена установка ЛКС 35-64 с секцией 200 по производству ЗДТ. При этом в первые два реактора был загружен катализатор депарафинизации СГК-1, а в третий – катализатор гидрообессеривания КГУ-950 (рис.1.1).

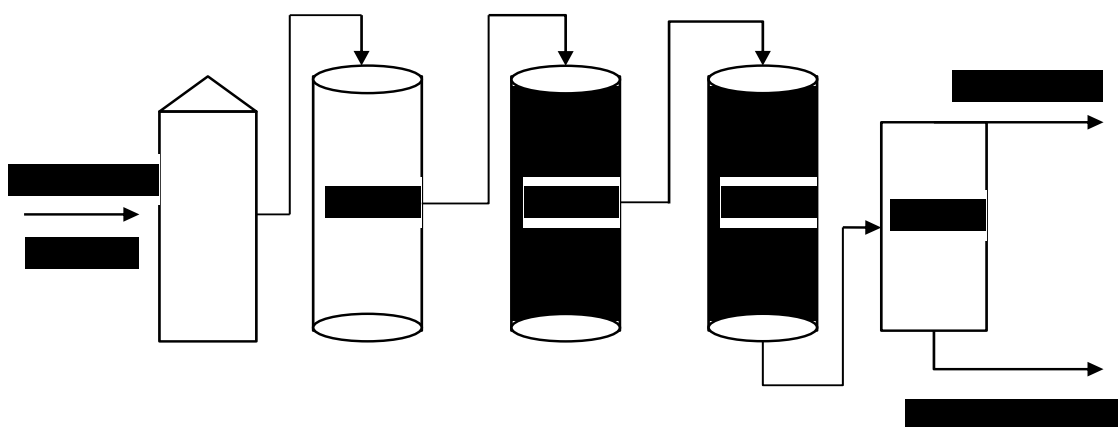


Рисунок 1.1 – Схема реакторного блока секции 200 установки ЛКС 35-64

П-201 – печь; Р-201-Р-203 – реакторы; К-201 – колонна стабилизации

В результате опытных пробегов на данной установке было создано четыре технологии по производству ЗДТ:

- Сырье депарафинировали в первых двух реакторах Р-201, Р-202 на катализаторе СГК-1, затем гидрообессеривали в Р-203.
- В гидродепарафинизат секции 200 была добавлена прямогонная дизельная фракция.

- В секции 200 смешивали гидрогенизат – результат очистки керосиновой фракции в секции 300 – с сырьем депарафинизации.
- Смешивали кубовые остатки секций 200 и 300.

Температура процесса с 2004 по 2012 г. составила 320-350 °С с выходом ЗДТ 88-90 %. В 2012-2014 гг. технология изменилась вследствие перестановки расположения катализаторов: теперь в реакторе Р-201 был загружен катализатор гидрообессеривания, в Р-202 катализатор депарафинизации, Р-203 – катализатор депарафинизации и обессеривания.

На НПЗ г. Кириши (ООО «Киришинефтьоргсинтез») в 2012 г. была введена установка Л-24-10/2000 для переработки смеси атмосферного газойля, прямогонных дизельных фракций и бензина висбрекинга. Она вырабатывает ЗДТ в течение 6 месяцев в году. Процесс проводится при высоком давлении 68-90 атм, температуре 345-415 °С. Установка состоит из трех реакторов (рис.1.2). Первые два реактора Р-1 и Р-2 загружены катализатором гидроочистки HR 538 («Ахенс»), Р-3 – катализатором депарафинизации Hydex-G сверху, и катализатором гидроочистки HR 506 снизу.

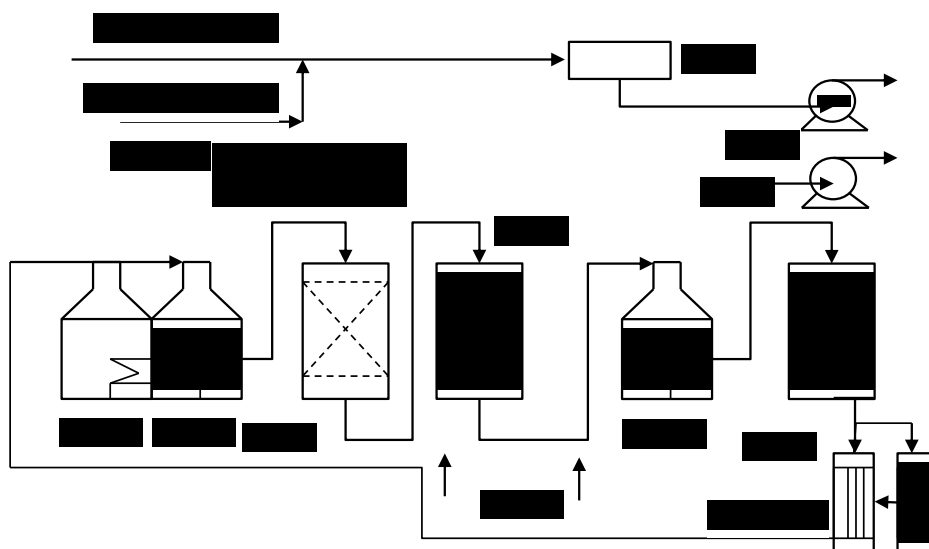


Рисунок 1.2 – Принципиальная схема установки Л-24-10/2000

В процессе происходит крекинг н-парафинов $C_{12}-C_{27}$ с образованием н-парафинов C_5-C_{11} с последующим гидрированием непредельных углеводородов. Также в процессе проходят реакции изомеризации

неразветвленных парафинов, циклизации олефинов в нафтенy с дальнейшим дегидрированием в полиароматику.

На Ачинском НПЗ (АО «ВНК АНПЗ») процесс осуществляют по двухстадийной схеме установки ЛК-6у секции 300/1 (рис.1.3). В зимнее время на данной установке производится ЗДТ класса 2 и АДТ класса 4 за счет включения в схему первых двух реакторов гидроочистки с катализатором HR 626 («Axens») P-301a и P-301б и третьего реактора депарафинизации P-301 с катализатором Hydex-G. Данная схема позволяет получать ДТ с содержанием серы менее 50 ppm.

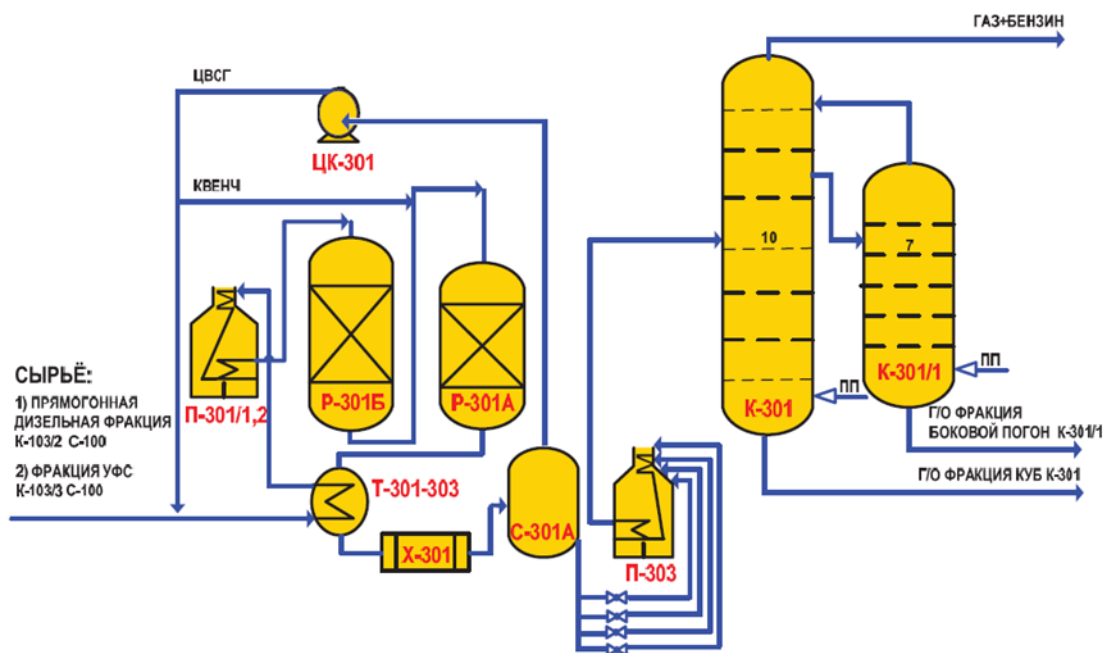


Рисунок 1.3 – Принципиальная схема секции С300/1 установки ЛК-6у

Р-301А – реактор депарафинизации;

Р-301Б – реактор гидроочистки; П-301/1,2, П-303 – печь; ЦК-301 циркуляционный компрессор водородсодержащего газа; Т-301–303 - теплообменники реакторного блока; Х-301 – воздушный холодильник; С-301А – сепаратор высокого давления; К-301 – колонна стабилизации; К-301/1 – колонна стабилизации бокового погона К-301; ЦВСГ – циркуляционный водородсодержащий газ; пп – перегретый водяной пар; г/о – гидроочищенная фракция

На Комсомольском НПЗ (ООО «РН Комсомольский НПЗ») в 2006 г. была построена установка глубокого облагораживания дизельного топлива (рис.1.4). Такая установка предназначена не только для гидрообессеривания дизельного топлива, но и для его глубокой деароматизации. В реакторе гидрообессеривания содержится четыре слоя катализатора – обессеривания и деазотирования.

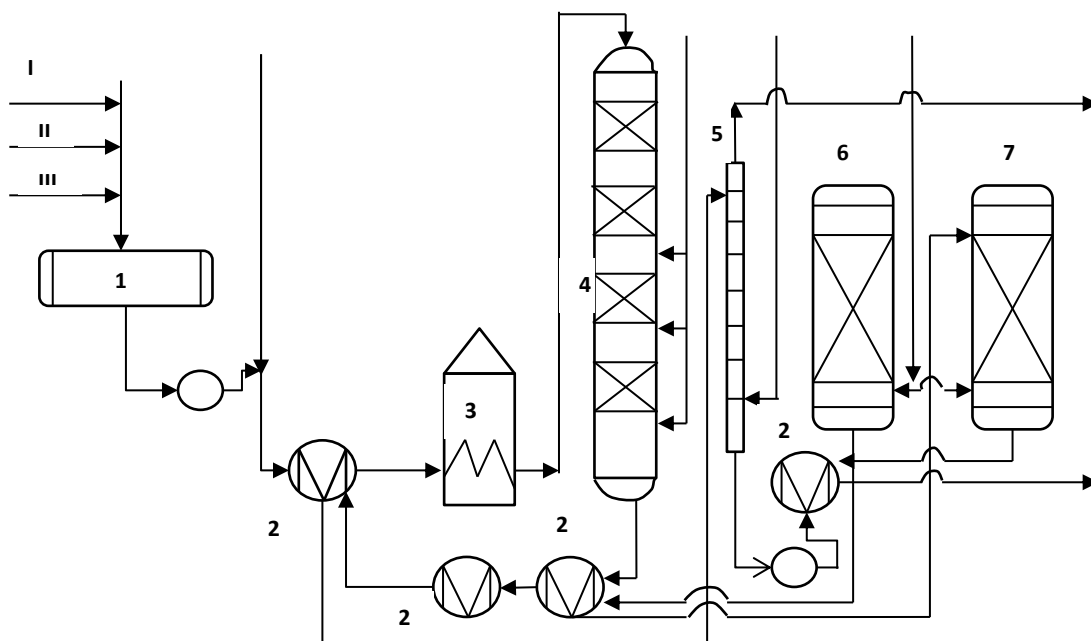


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема установки глубокого гидрооблагораживания дизельного топлива

1 – сырьевая емкость; 2 – теплообменник; 3 – печь нагрева сырья; 4,6,7 – реакторы первой, второй и третьей ступени; 5 – колонна отдувки сероводорода

Наиболее эффективная технология каталитической депарафинизации используется на Омском НПЗ (ОАО «Газпромнефть-ОМНПЗ»). Эта технология учитывает влияние серо- и азотсодержащих соединений на дезактивацию катализатора. На первом этапе производства снижают содержание серы до 10 ppm на установке Л-24-9хРТ, а затем на установке Л-24/6 снижают низкотемпературные свойства дизельного топлива на катализаторе «Крайтерион». Она состоит из трех ступеней и предназначена как для обессеривания, снижения температуры, так и для деароматизации. В настоящее время работает лишь реактор гидрообессеривания.

1.3.1 Катализаторы процесса каталитической депарафинизации

Селективность реакций в процессе достигается за счет применения специальных металлцеолитных катализаторов, приготовленных на основе узкопористых цеолитов, обладающих молекулярно-ситовым свойством. Катализаторы депарафинизации должны обладать бифункциональными свойствами, так как, с одной стороны, на их кислотных центрах проводятся реакции гидрокрекинга-изомеризации *n*-парафинов, а с другой стороны они должны иметь гидрирующие центры, на которых протекают реакции насыщения олефинов, а также предотвращение образования продуктов уплотнения. Катализаторы готовят путем ионного обмена щелочных катионов на катионы аммония, двух- или трехвалентные катионы главных подгрупп II и III групп, а также на катионы переходных металлов VIII группы. Так, в цеолиты вводят Ni, Co, Pd, Rh, Pt, W, Mo, а также сочетание двух и более металлов Ni-W, Ni-Mo, Ni-Co и т.д. [22]. В качестве крекирующего компонента выступают цеолиты, имеющие трубчатую пористую структуру с размерами пор 0,5-0,55 нм. Структурное строение цеолитов позволяет дифференцировать парафины нормального и изостроения (рис.1.5). Только неразветвленные нормальные парафины могут пройти через поры катализатора и превращаться в низкомолекулярные соединения через крекинг [30]. Микропоры имеют размеры около 5-10 Å. Цеолиты и некоторые активные угли – это переходнопористые, микропористые адсорбенты с повышенной энергией адсорбции [31]. Микропоры нужны в частности не для проведения катализа, а для стадии адсорбции. Мезопоры катализатора нужны для катализа, их размеры составляют 15-2000 Å. Это «артерии», по которым осуществляется подвод вещества к микропорам.

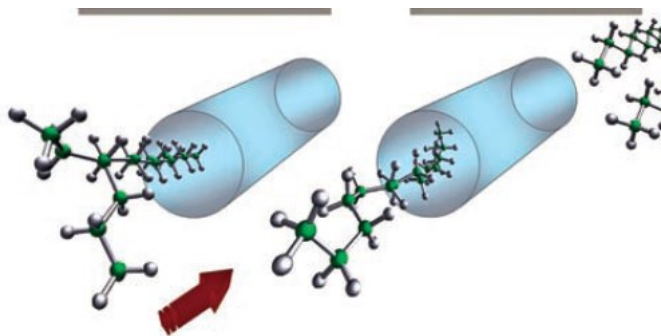


Рисунок 1.5 – Эффект строения цеолитов на селективный крекинг линейных молекул парафинов

Макропоры же значительно превышают по радиусу 1000-2000 Å, это крупные транспортные артерии.

На сегодняшний день существует около 100 типов синтетических цеолитов, но для процесса рекомендуется использовать цеолиты с внутрикристаллической структурой, доступной для проникновения молекул размером не более 5 Å: эрионит, шабазит, морденит, а чаще всего – ZSM-5 [32]. ZSM – это жесткий каркас из тетраэдрического оксида кремния и алюминия, соединенных оксидными мостиками. Цеолиты этого типа являются гидрофобными и высокоселективными по отношению к н-парафинам. С увеличением соотношения Si/Al стабильность цеолитов увеличивается даже при высоких температурах. Ведущими мировыми разработчиками данных типов катализаторов являются фирмы ExxonMobil Research&Engineering Co., Texaco Inc., Mobile Oil Co., British Petroleum Co. В частности, компания Mobil Oil занимает лидирующее положение по производству катализаторов депарафинизации – цеолитов типа ZSM-5MDDW. С его помощью фирма осуществляет процесс гидродепарафинизации не только средних дистиллятов, но и тяжелых фракций (температура конца кипения 566 °C) [33].

При приготовлении цеолита ZSM в качестве связующего компонента используют гидроксид алюминия со структурой псевдобемита (AlOOH), переходящий после прокалки в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В работе [36] было исследовано влияние содержания цеолита в катализаторе ZSM-5 на его свойства, авторы утверждают, что при уменьшении цеолита с 70 до 50 % снижается

концентрация «сильных» кислотных центров катализатора, но при этом увеличивается объем транспортных мезо- и макропор.

На отечественных установках также используют катализатор ЦВМ, являющийся структурным аналогом ZSM-5. Например, на ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» на основе ЦВМ выпускаются катализаторы селективного гидрокрекинга СГК-1, СГК-5, КДМ-10, созданные на основе силикагеля [35,38,39]. Было установлено, что температура застывания дизельного топлива на катализаторе ЦВМ с модифицированным MoO силикагеле, составила минус 52 °С при температуре процесса 330 °С.

1.3.2 Активность и дезактивация катализаторов каталитической депарафинизации

Одна из основных и часто решающих проблем производства – это дезактивация катализатора вследствие отравления серо- и азотсодержащими соединениями, а также коксообразования. Катализаторы процесса весьма требовательны к содержанию серы в сырьевых фракциях. Поэтому организация технологической схемы производства низкозастывающих и малосернистых компонентов дизельного топлива требует решения двух взаимосвязанных задач: улучшение низкотемпературных свойств и углубление сероочистки [27,28,40]. В связи с этим для обеспечения требуемого качества продуктов и продолжительной работы на промышленных установках катализатор депарафинизации комбинируют с катализатором гидроочистки. Его размещают перед или после катализатора гидроочистки, либо между двумя слоями. При этом катализаторы размещают в одном либо в нескольких реакторах. Стадии гетерогенного каталитического процесса включают в себя:

- Диффузию к внешней поверхности катализатора;
- Диффузию к внутренней поверхности катализатора;
- Адсорбцию реагентов (физическую и химическую);
- Химическую реакцию на поверхности;

- Десорбцию продуктов с поверхности;
- Диффузию продуктов внутри пор катализатора к поверхности зерна;
- Диффузию продуктов с поверхности зерна в газ, окружающий катализатор.

Промышленный катализатор имеет три важнейших свойства: активность, селективность и стабильность. Активность катализатора характеризует удельную скорость химической реакции под действием катализатора, селективность – выход целевого продукта относительно побочных на данном катализаторе, а стабильность – устойчивость этих показателей в течение срока жизни катализатора.

Активность катализатора является регулируемым свойством – в зависимости от баланса металлических и кислотных активных центров, отвечающих за разные механизмы реакций, можно получить катализатор с большим сроком службы. Основная проблема состоит в том, что определение данного соотношения центров является трудоемкой и сложной задачей, и часто результаты исследований не дают точной картины влияния количества и силы этих центров на активность.

Дезактивация катализатора происходит как по причинам механизма и кинетики самих реакций, так и в результате присутствия в сырье отравляющих ядов и старения катализатора. Важнейшие механизмы дезактивации [31]:

- Спекание (агломерация) частиц;
- Отравление;
- Коксообразование и блокировка поверхности.

Спекание частиц катализатора происходит со временем, вследствие высоких температур в реакторе, а также присутствия водорода. При этом, чем менее диспергированы частицы никеля, тем быстрее они спекаются. Например, порошок никеля начинает слипаться при температуре 62 °С. Процесс спекания также зависит от технологических условий установки: от наличия водорода или аргона, атмосферы кислорода, влияния температуры или времени контакта.

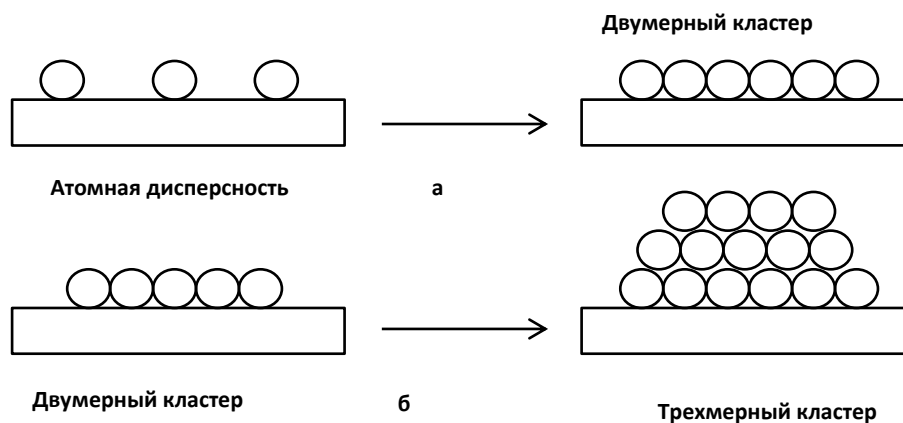


Рисунок 1.6 – Схема спекания платины на оксиде алюминия

А – формирование двумерного кластера; б – преобразование в трехмерный кластер

На рис.1.6 изображен процесс спекания для платины в восстановительной среде. В среде водорода двумерный кластер растет за счет поверхностной диффузии, а трехмерный – если когезия больше адгезии. Крупные трехмерные кристаллиты значительно стабильнее, чем мелкие, и растут за счет двух механизмов:

- 1) За счет отрыва атомов металла от одного кристаллита и его прилипания к другому;
- 2) За счет миграции самих кристаллов, их коалесценции. Миграция и столкновение кристаллитов происходят до тех пор, пока он не достигнет предельного размера. Крупные частицы становятся неподвижными.

Таким образом, в инертной или восстановительной среде скорость роста частиц зависит от температуры плавления металла. Чем она выше, тем меньше скорость роста частиц. По температуре плавления металлы располагаются в ряд: $\text{Ni}_{1453}^{\circ\text{C}} < \text{Pd}_{1552}^{\circ\text{C}} < \text{Pt}_{1770}^{\circ\text{C}} < \text{Rh}_{1966}^{\circ\text{C}} < \text{Re}_{3180}^{\circ\text{C}}$.

При отравлении катализатора ядом активные центры блокируются, не давая при этом доступ реагентам для протекания целевых реакций. Одним из распространенных ядов является сера и вещества, ее содержащие. Сера нарушает баланс кислотной и металлической активности, поэтому при ее

адсорбции необходимы вещества, способные ее десорбировать. Так, в работе [46] утверждается, что сера отравляет металлические центры, таким образом уменьшая соотношения метал/кислотный центр, тогда как пиридины, содержащие азот, отравляют кислотные центры (в особенности, Брондстедовские), увеличивая соотношение метал/кислотный центр. Подавляемая кислотная функция снизила каталитическую активность (катализатор – Pt/ZSM-23, с добавлением Mg) в отношении реакций гидрокрекинга. То есть, для реакций процесса гидродепарафинизации большое значение имеют именно кислотные активные центры. Диссоциация сероводорода на поверхности переходных металлов катализаторов имеет низкий энергетический барьер, вследствие слабых связей серы с водородом и высокой экзотермичности. Экспериментальные исследования взаимодействия сероводорода с никелем показали, что монослой из атомов серы быстро адсорбируется на поверхности никеля при температурах около 120 °С и может быть удален только при повышенных температурах.

В работе [47] проводились исследования по влиянию H_2S на процесс дезактивации. Авторы утверждают, что присутствие сероводорода ведет к снижению активности процесса гидрирования/дегидрирования на металлических центрах. Точный механизм отравления активных центров неизвестен. Так, имеется предположение, что отравление серой происходит при переносе электронов на свободную орбиталь металла. В работе сказано, что роль сероводорода – это модифицировать баланс между кислотной и гидрирующей активностью путем снижения металлической функции.

Коксообразование является существенной и наиболее не изученной причиной дезактивации катализатора гидродепарафинизации. Существует несколько механизмов коксообразования [42]:

- 1) Параллельный – кокс откладывается наряду с протеканием реакций;
- 2) Последовательный – кокс образуется только после появления промежуточного продукта.

Существуют также механизмы карбидного цикла (для металлов подгруппы Fe), механизм компенсированного распада (для металлов Pt группы) [43].

Коксогенные структуры являются неотвратимой причиной дезактивации катализатора, так как их формирование на поверхности катализатора обусловлено термодинамикой и кинетикой основных реакций. Через стадию дегидрирования нафтенов образуются продукты полууплотнения, также происходит полимеризация моноароматических соединений. Выключение активных центров с поверхности катализатора происходит уже при образовании предшественников кокса [43]. При исследовании процесса коксообразования большое значение имеет не столько механизм образования кокса, а механизм и кинетика дезактивации катализатора при его отложении.

При дезактивации катализатора отложением кокса можно определить математическую модель зависимости активности от концентрации кокса. При этом модель можно записать как функцию от любой причины дезактивации, необязательно концентрации кокса [42]:

$$\frac{-da}{dt} = f(C, T) a^d \quad (1.2)$$

Модель Левеншпиля, полученная после интегрирования этого уравнения, представляет собой функцию времени и условий работы катализатора $a = F(C, T, t)$. Общая линейная зависимость для активности принята как:

$$a = 1 - \gamma C_c \quad (1.3)$$

где γ – это отношение 1 к максимальной концентрации кокса C_m . Эта зависимость означает, что толщина кокса является постоянной на протяжении всего периода работы катализатора.

В реальности, на нанесенных катализаторах существует большая неоднородность коксообразования на металле. Большинство исследователей делят типы коксовых отложений на два:

- 1) Смолоподобные структуры «полиены» или «полиарены» с соотношением $H/C = 1,5-2$.

2) Графитоподобный кокс с соотношением Н/С = 0,2.

Полимерный кокс легко удаляется в среде водорода, а образование графитоподобного – необратимо. Наличие обратимого образования кокса делает возможным частичную регенерацию металлического катализатора, обеспечивая его длительную эксплуатацию.

В работе [44] авторы исследуют процесс формирования кокса на поверхности Ni и Ni-Cu катализаторов на цеолитах HZSM-5 в процессе гидродеоксигенации биотоплив. Авторы рассматривают наличие в цеолитах кислотных центров – льюисовских и брэндстедовских кислот, первые из которых отвечают за связь вещества с поверхностью катализатора, а вторые – за формирование карбокатионов, являющихся инициаторами коксогенных структур. Авторы выяснили экспериментальным путем, что при наличии сильных кислотных центров скорость основных реакций увеличивается, что соответственно приводит к более сильному удерживанию инициаторов кокса на льюисовских центрах, и увеличению скорости коксообразования.

Следует учитывать, что большое внимание уделяется кислотности катализатора гидроизомеризации, так как основополагающая реакция скелетной изомеризации проходит именно на кислотных центрах. В некоторых работах [48,49] говорится, что катализаторы с высокой гидрирующей активностью и слабой кислотностью более пригодны для реакций гидроизомеризации, чем для гидрокрекинга. Груданова А.И. в своей диссертации [50] исследует активность катализатора гидроизомеризации через кислотные центры средней и высокой силы. Так, автор утверждает, что при повышении соотношения кислотных центров высокой и средней силы выход дизельной фракции снижается с соответствующим улучшением низкотемпературных свойств. С увеличением количества сильных кислотных центров коксуемость катализатора увеличивается, в частности концентрация кокса, выгорающего при наиболее высоких температурах (выше 500-600 °С) и, соответственно, характеризующегося высокой степенью уплотнения.

1.4 Постановка цели и задач исследования

Дизельное топливо является востребованным нефтепродуктом по множеству причин, поэтому на российские НПЗ необходимо внедрять экономически эффективные и современные процессы производства дизельного топлива. Наиболее выгодным процессом является технология каталитической депарафинизации дизельных фракций, основанная на селективном гидрокрекинге парафиновых соединений в их составе. Данный процесс в совокупности с процессом гидроочистки позволяет производить топливо с улучшенными низкотемпературными показателями, что благоприятно в суровых климатических районах страны, и содержанием серы, соответствующим требованиям ЕВРО-5.

Так как рассматриваемый процесс относится к многокомпонентным и нестационарным ввиду постоянно изменяющегося состава сырья, технологических условий процесса, а также дезактивацию бифункционального катализатора, существует необходимость в возможности оптимизации условий процесса и прогнозирования работы установки для повышения ее ресурсоэффективности и сохранения ресурса дорогостоящего катализатора.

Таким образом, цель данного исследования заключается в разработке математической модели процесса каталитической депарафинизации, которая учитывает факторы нестационарности протекающих химических процессов, для возможности дальнейшего повышения эффективности работы установки путем оптимизации технологических режимов и прогноза работы катализатора на долгосрочный период.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Установить основные термодинамические и кинетические закономерности превращений на поверхности катализатора.

2. Определить уровень формализации схемы превращений процесса с целью избежать загруженности модели и сохранить ее чувствительность к переменному составу сырья.

3. Ввести функцию дезактивации катализатора в модель для возможности проведения расчетов по прогнозу работы катализатора и подбору оптимальных условий.

4. Провести оценку адекватности математической модели процесса путем сравнения расчетных и промышленных значений концентраций компонентов сырья.

5. С помощью компьютерной моделирующей системы провести оптимизационные расчеты для получения высокого выхода дизельного топлива с требуемого качества.

2 Объект и методы исследования

2.1 Объект исследования

Объектом исследования является промышленная установка каталитической депарафинизации легких и тяжелых дизельных фракций. Сырьем процесса является смесь прямогонных дизельных фракций, атмосферного газойля и бензина висбрекинга. Продуктами процесса являются фракции 180-240, 240-340 °С, остаточная фракция свыше 340 °С, стабильный бензин, а также углеводородные газы. Характеристики сырьевой смеси и продуктов представлены в прил. А.

В процессе депарафинизации происходит значительное снижение содержания неразветвленных алканов в составе фракций, снижение низкотемпературных характеристик. Процесс представляет собой сложную химико-технологическую схему с взаимосвязанными стадиями гидроочистки, депарафинизации, стабилизации и ректификации. Схема процесса представлена на рис.2.1 [51].

Реакторы Р-1 и Р-2 предназначены для глубокого гидрообессеривания сырья, реактор Р-3 – для процесса депарафинизации. При этом в нем используется два типа катализаторов: HYDEX-G – катализатор для депарафинизации и катализатор гидроочистки. Сырьевая смесь предварительно смешивается на «тройнике» смешения с водородсодержащим газом. После этого нагревается в теплообменнике и в печи и поступает в реактора Р-1 и Р-2. Между реакторами предусмотрен ввод квенча ВСГ для охлаждения. В них происходит гидрогенолиз серо-, азот- и кислородсодержащих соединений с образованием сульфидов, аммиака и воды. После реакторов гидроочистки предусмотрена печь нагрева газопродуктовой смеси перед реактором Р-3, в случае слишком низкой температуры сырья на входе в реактор, либо подача холодного ВСГ в случае излишне нагретого сырья. Далее в сепараторе С-1 происходит разделение газопродуктовой смеси на парогазовую смесь и нестабильный гидрогенизат, в сепараторе С-2 происходит дополнительное

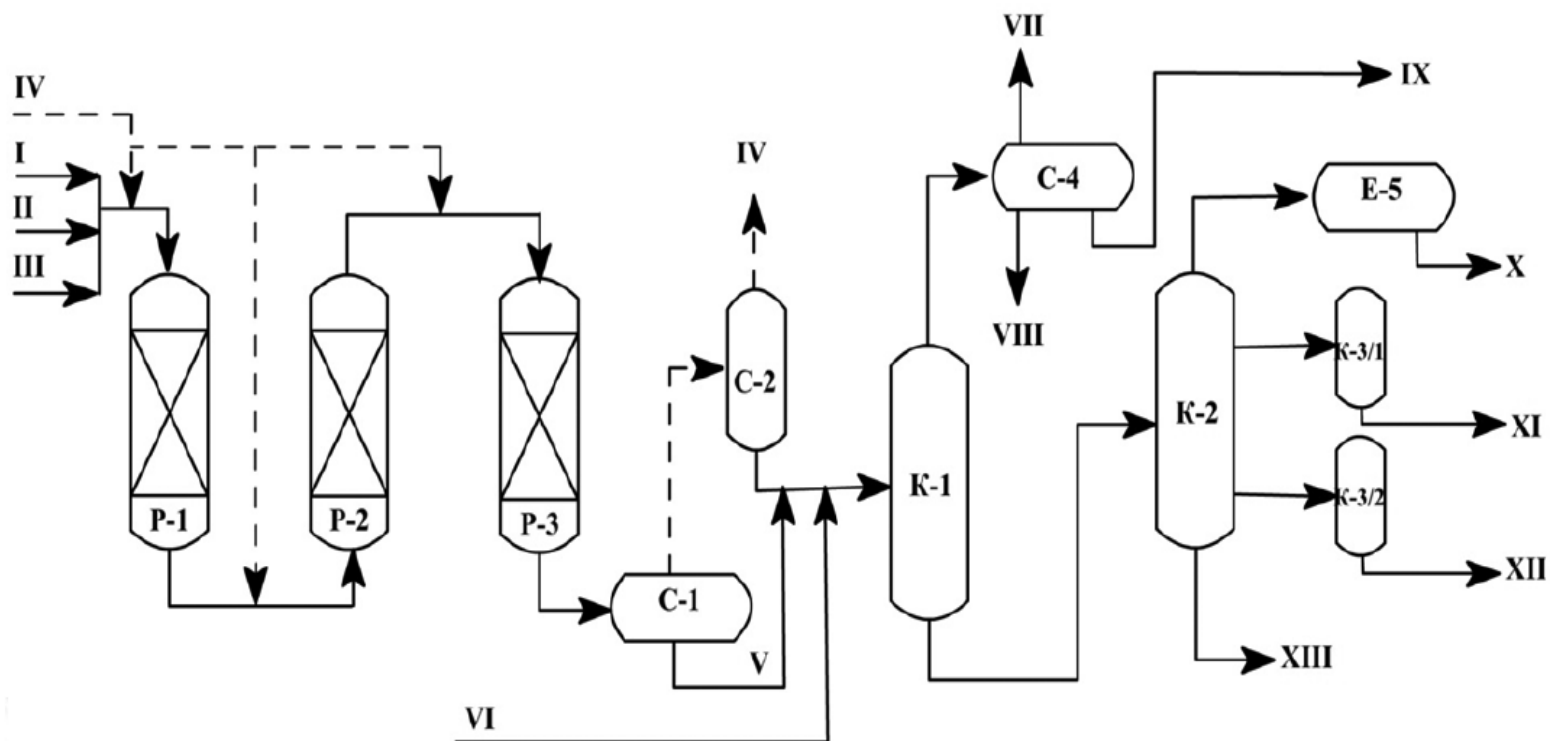


Рисунок 2.1 – Принципиальная технологическая схема процесса каталитической депарафинизации установки

Л24-10/2000

потоки: I – прямогонная дизельная фракция;

II – атмосферный газойль; III – бензин висбрекинга; IV – ВСГ;

V – нестабильный гидрогенизат; VI – бензин-отгон с гидроочисток;

VII – углеводородный газ; VIII – кислая вода; IX – легкий бензин;

X – стабильный бензин; XI – фр. 180-240 °C; XII – фр. 240-340 °C;

XIII – фр. > 340 °C

разделение на нестабильный гидрогенизат и циркуляционный газ, предварительно очищаемые и регенерируемый раствором МЭА в колонне регенерации и возвращаемый на центральный компрессор ЦК-1, либо на реакторный блок. После сепаратора С-2 в смесь добавляется бензин-отгон гидроочисток для вовлечения дополнительной фракции бензина, и поток направляется в колонну стабилизации К-1, где разделяется на легкие углеводороды, сероводород и легкий стабильный бензин. Легкие углеводороды сначала конденсируются и охлаждаются в воздушном и водном холодильниках, затем направляются в сепаратор С-4, где происходит деление смеси на углеводородный газ и легкий бензин. Легкий бензин из сепаратора С-4 подается в колонну К-1 в виде орошения, а балансовое количество выводится на установки первичной переработки нефти.

После блока стабилизации стабильный гидрогенизат с низа колонны К-1 проходит на блок ректификации в колонну К-2. В сложной колонне К-2 с двумя стриппингами К-3/1 и К-3/2 стабильный гидрогенизат разделяется на фракции: стабильный бензин (верх К-2), 180-240 °С, 240-340 °С и остаток – фракцию > 340 °С. Пары стабильного бензина из верхней части колонны К-2 после конденсации и охлаждения в воздушном конденсаторе-холодильнике поступают в рефлюксную емкость Е-5, откуда часть бензина возвращается в колонну К-2 в качестве рефлюкса, а балансовое количество выводится с установки. Технологические параметры установки представлены в табл.2.1.

Таблица 2.1 – Технологические условия процесса

Параметры	Значение
Расход сырья, м ³ /ч	238
Расход свежего ВСГ, м ³ /ч	42560
Расход циркулирующего ВСГ, м ³ /ч	87190
Объемная скорость по Р-1 и Р-2, ч ⁻¹	0,65
Объемная скорость по Р-3, ч ⁻¹	2,25
Температура на входе в Р-1, °С	322
Температура на выходе Р-1, °С	339
Температура на входе в Р-2, °С	339

Продолжение таблицы 2.1

Температура на выходе Р-2, °С	348
Температура на входе в Р-3, °С	346
Температура на выходе Р-3, °С	350
Давление на входе, МПа:	
Р-1	7,8
Р-2	7,4
Р-3	6,9
Отдув ВСГ, нм ³ /ч	10370
Кратность циркуляции, нм ³ /м ³ :	
Р-1	368
Р-2	428
Р-3	458

В составе сырья процесса содержание н-парафинов меняется от 14 до 20 %, содержание нафтенов – от 29 до 40 %, изо-парафинов – от 18 до 30 %, ароматических соединений – от 19 до 22 %. Состав продукта зависит от состава сырья, поэтому содержание тех или иных углеводородов постоянно колеблется, таблицы по составу приведены в прил. Б.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Математическая модель процесса каталитической депарафинизации

Процесс каталитической депарафинизации является комплексным многокомпонентным процессом, в котором одновременно протекает множество реакций. Главной проблемой процесса является его нестационарность, ввиду непостоянного состава сырья, меняющихся технологических условий, а также постепенной дезактивации катализатора. Поэтому задача оптимизации и прогнозирования такого процесса – это сложная задача, предполагающая комплексный подход в ее решении.

Решение данной проблемы представляется возможным с использованием математической модели, разработанной на основе фундаментальных закономерностей превращения углеводов на катализаторе с учетом факторов нестационарности. Применение такой модели позволяет подбирать оптимальные условия процесса при постоянно меняющемся составе сырьевых фракций и максимально приблизиться к правильному прогнозу поведения сложной химико-технологической системы с целью продления срока службы катализатора.

Решение этой задачи представляется возможным с внедрением в производство интеллектуальных компьютерных моделирующих систем для хранения и обработки информации, а также прогнозирования технологических режимов действующих промышленных каталитических установок, тем самым повышая их ресурсоэффективность. Они создаются на основе термодинамических и кинетических закономерностей процессов и явлений, протекающих внутри аппарата [52-56].

Составление математической модели состоит из нескольких этапов [57-68]:

1. Термодинамическая оценка реакционной способности углеводов различных гомологических групп, участвующих в физико-химических превращениях на поверхности катализатора.

2. Оценка физико-химического взаимодействия углеводов между собой и с катализатором на основе учета различной реакционной способности молекул сырья.

3. Кинетическое описание процесса превращения углеводов на основе формализованной схемы превращений.

4. Гидродинамическое описание реактора и составление математической модели процесса.

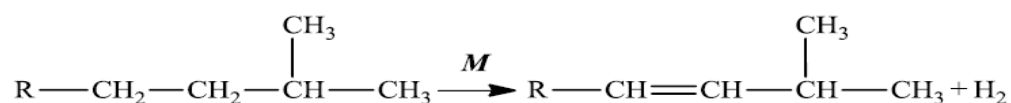
5. Разработка математической модели процесса с учетом факторов нестационарности через описание процесса дезактивации кислотных и металлических центров бифункционального катализатора.

6. Проверка математической модели на адекватность.

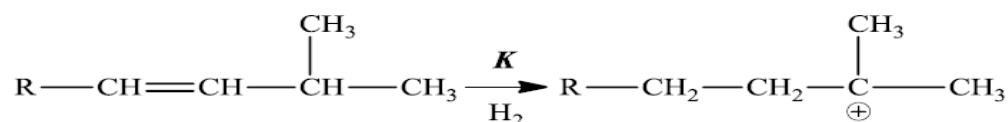
Первоначальный этап моделирования любого химико-технологического процесса – это изучение механизма реакций, на основе которого производится составление формализованной схемы превращений. При этом от уровня детализации схемы превращений зависит точность и информативность полученной модели. К модели предъявляется два основных требования: во-первых, она не должна быть загружена большим количеством реакций, от которых зависит количество кинетических параметров. Во-вторых, она должна быть достаточно адекватной реальному процессу для точных расчетов и отражать физическую и химическую сущность процесса [55].

Реакции гидрокрекинга и изомеризации осуществляются по карбокатионному механизму, состоящему из нескольких стадий. Во-первых, протекает дегидрирование на металлическом центре катализатора с образованием олефинов, которые начинают присоединять протоны на кислотных центрах с образованием карбокатионов. Через олефины протекают реакции циклизации, изомеризации и крекинга с образованием более стабильных третичных карбокатионов. Карбениевый ион возвращает протон и образует промежуточный олефиновый продукт, который гидрируется на металлическом центре и десорбируется с поверхности катализатора [59]:

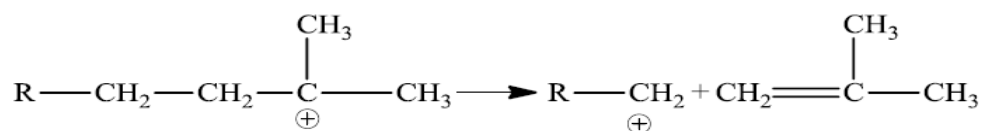
1) Образование олефина:



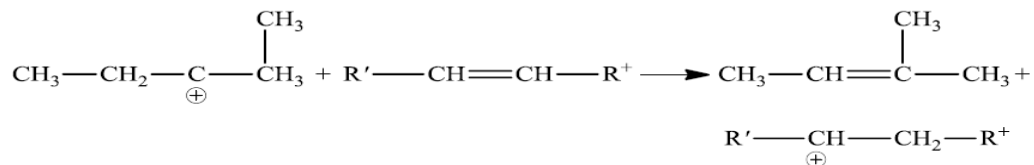
2) Образование третичного карбкатиона:



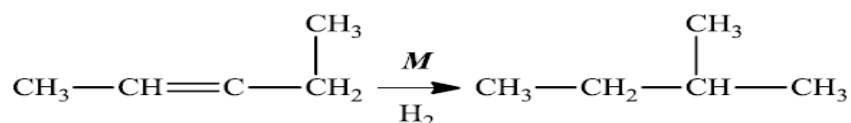
3) Крекинг на кислотном центре:



4) Карбокатион реагирует с олефином:



5) Гидрирование олефина:



М – металлический центр; К – кислотный центр.

Для оценки реакционной способности тех или иных углеводородов был проведен термодинамический анализ с расчетом энергии Гиббса ΔG . Термодинамический анализ проводился на основе квантово-химических методов расчета электронной структуры молекул, с использованием программного пакета Gaussian, при средних значениях технологических параметров в реакторе ($T=355^\circ\text{C}$, $P=6,9\text{ МПа}$). Усредненные значения термодинамических показателей реакций приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2 – Термодинамические параметры основных реакций

№	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , кДж/мольК
Процесс депарафинизации				
1.	Дегидрирование н-парафинов $\text{C}_{10}-\text{C}_{27}$	минус 144,93	минус 77,48	минус 108,37
2.	Гидрокрекинг олефинов	минус 36,7	минус 52,5	25,36
3.	Изомеризация и гидрирование олефинов	минус 146,91	минус 83,07	минус 102,9
4.	Циклизация олефинов	минус 91,22	минус 52,77	минус 61,78
5.	Дегидрирование нафтенов	минус 231,33	минус 55,31	минус 282,82
6.	Образование кокса из ПАУ	-87,9	-252,9	264,85

Продолжение таблицы 2.2

7.	Образование меркаптанов из олефинов и сероводорода	минус 97,88	минус 24,27	минус 118,25
8.	Крекинг н-парафинов	82,8	минус 3,79	139,12
Процесс гидроочистки				
9.	Гидрирование меркаптанов	минус 61,5	минус 74,2	20,39

Результаты термодинамического анализа показали, что наиболее вероятными превращениями будут реакции гидрокрекинга (ΔG = минус 77,48 кДж/моль), а также изомеризации и циклизации олефинов (ΔG = минус 83,07 кДж/моль и минус 52,77 кДж/моль). Основной побочной реакцией является коксообразование, а наличие сероводорода в системе обуславливает образование меркаптанов и обратную реакцию гидрогенолиза с выделением H_2S . Крекинг короткоцепочечных н-парафинов имеет низкое значение энергии Гиббса, тем не менее, данная реакция возможна. Процесс протекает в среде водородсодержащего газа с целью подавления побочной реакции коксообразования.

Данная схема превращений позволяет сократить описание математической модели по количеству протекающих реакций и время на решение системы уравнений материального и теплового балансов, сохранив при этом чувствительность модели к составу сырья.

На основе результатов исследования термодинамики и теоретических представлений протекания процесса была составлена формализованная схема превращений процесса каталитической депарафинизации (рис. 2.2).

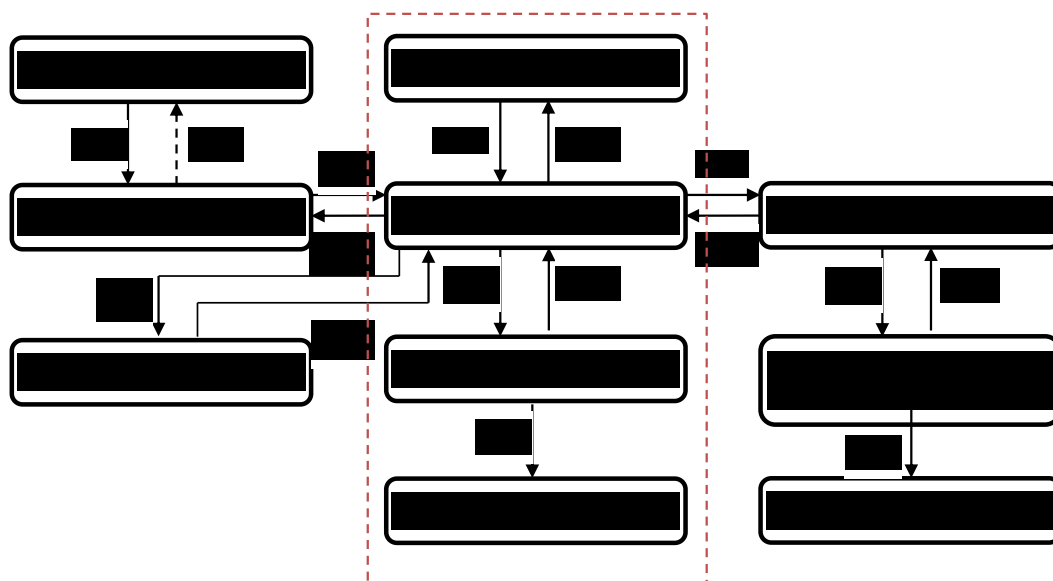


Рисунок 2.2 – Формализованная схема превращений

Индивидуальные углеводороды сгруппированы по принадлежности к гомологическим группам, а также по числу атомов углерода для установления влияния длины цепи нормальных парафинов на низкотемпературные свойства продукта. Также компоненты реакций группировались по значению изменения энергии Гиббса.

В предыдущих работах [54-62] схема превращений процесса не учитывала разделение неразветвленных алканов по числу атомов углерода 10-27 и 5-9, это необходимо для того, чтобы выделить основные реакции гидрокрекинга и дегидрирования высокомолекулярных парафинов, а также для изучения влияния количества атомов углерода в молекуле на кинетику протекающих реакций. Также новая схема превращений учитывает промежуточное положение олефинов, так как именно через образование этой группы углеводородов протекают основные реакции: циклизация олефинов с образованием нафтенных, изомеризация с образованием изо-парафинов (ранее было предположено, что нафтенны образуются путем циклизации изо-парафинов). Еще одно дополнение схемы – это образование углеводородного

газа C_1 - C_4 путем вторичной реакции крекинга низкомолекулярных n -парафинов C_5 - C_9 .

Кинетическая модель процесса депарафинизации представляет собой систему дифференциальных уравнений скоростей реакций, выраженных по закону действующих масс через изменение концентрации веществ во времени (прил. В). Данная кинетическая модель принимается квазигомогенной, то есть константы скорости реакций являются эффективными или суммарными константами всех промежуточных стадий.

Реактор депарафинизации представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с аксиальным вводом сырья (прил. Г). Размеры данного реактора позволяют сделать допущение о том, что гидродинамический режим внутри реактора соответствует режиму идеального вытеснения [59]. Таким образом, для составления математической модели реактора каталитической депарафинизации были приняты следующие допущения: реактор представляет собой адиабатический аппарат с гидродинамическим режимом, соответствующим режиму идеального вытеснения, кинетическая модель процесса квазигомогенна.

Математическая модель реактора представляет собой систему уравнений материального и теплового балансов по i -му компоненту сырья в объеме катализатора. Для управления процессом и обеспечения возможности прогнозирования работы катализатора, была принята функция дезактивации катализатора, которая также введена в уравнение материального баланса [61-64]:

$$\begin{cases} G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^m a_j \cdot W_j \\ G \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{\rho \cdot C_p^{cm}} \sum_{j=1}^m Q_j \cdot a_j \cdot W_j \end{cases} \quad (2.1)$$

Начальные условия:

$$z = 0: C_i = C_{i,0}; T = T_0;$$

$$V=0: C_i = C_{i,0}; T = T_0,$$

где z – объем переработанного сырья с момента загрузки свежего катализатора, м^3 ; G – расход сырья, $\text{м}^3/\text{час}$; $z = G \cdot t$ (t – время работы катализатора с момента загрузки свежего катализатора, ч); C_i – концентрация i -го компонента, моль/л ; V – объем слоя катализатора, м^3 ; a_j – активность катализатора в j -ой реакции; ρ – плотность смеси, кг/м^3 ; $C_p^{\text{см}}$ – удельная теплоемкость смеси, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; Q_j – тепловой эффект j -ой реакции, Дж/моль ; T – температура, К ; W_j – скорость j -ой реакции, $\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$, m – количество реакций.

Активность катализатора может быть определена как отношение константы скорости в некоторый момент времени к константе скорости в начальный момент времени, когда на установку был загружен свежий катализатор:

$$a_j = \frac{k_{j,t}}{k_{j,0}}, \quad (2.2)$$

где $k_{j,0}$ – константа скорости j -ой реакции в начальный момент времени (на свежем катализаторе); $k_{j,t}$ – константа скорости j -ой реакции в текущий момент времени.

$$a_j = A_j \cdot e^{-\alpha_j \cdot C_K}, \quad (2.3)$$

где A_j , α_j – коэффициенты дезактивации; C_K – концентрация кокса, % мас.

Коэффициент дезактивации включает дезактивацию кислотных и металлических центров:

$$a_j = a_{\kappa,j} + a_{\text{м},j}, \quad (2.4)$$

где a_{κ} – активность кислотных центров катализатора; $a_{\text{м}}$ – активность металлических центров катализатора.

Далее необходимо определить кинетические параметры протекающих реакций (предэкспоненциальный множитель k_0 и энергию активации E_a) (табл.3.3). Данные параметры должны быть присущи только определенным реакциям, поэтому исследование процесса на математической модели упрощается. Ввиду того, что экспериментальное определение этих параметров

на установке является технически невозможным, решается обратная кинетическая задача.

Таблица 2.3 – Кинетические параметры целевых и побочных реакций

№	Реакция	Кинетические параметры		
		E_a , кДж/моль	k_0	k
Процесс депарафинизации				
1.	Дегидрирование н-парафинов	110	$4.12 \cdot 10^9$	2.46
2.	Гидрокрекинг олефинов	140	$1.04 \cdot 10^6$	$1.90 \cdot 10^{-6}$
3.	Изомеризация и гидрирование олефинов	130	$6.07 \cdot 10^8$	$7.64 \cdot 10^{-3}$
4.	Циклизация олефинов	180	$6.47 \cdot 10^{10}$	$5.23 \cdot 10^{-5}$
5.	Дегидрирование нафтенов	140	$3.70 \cdot 10^3$	$6.76 \cdot 10^{-9}$
6.	Коксообразование	190	$2.39 \cdot 10^{12}$	$2.80 \cdot 10^{-4}$
7.	Крекинг н-парафинов	200	$1.1 \cdot 10^7$	$1.87 \cdot 10^{-10}$
8.	Образование меркаптанов	80	$2.95 \cdot 10^6$	$5.78 \cdot 10^{-1}$
Процесс гидроочистки				
9.	Гидрирование меркаптанов	80	$3.67 \cdot 10^7$	7.19

Для проверки адекватности модели, расчетные значения концентраций углеводородных компонентов в составе дизельной фракции на модели были сравнены с экспериментальными значениями с промышленной установки (табл.2.4).

Таблица 2.4 – Сравнение расчетных и экспериментальных концентраций углеводородов

Эксперимент, % масс.	Расчет, % масс.	Погрешность (отн.) %
н-парафины C ₁₀ –C ₂₇		
10,17	11,18	1,01
13,54	11,85	1,69
10,08	10,19	0,11
9,32	9,48	0,16
изо-парафины		
26,46	26,40	0,06
22,95	24,1	1,15
24,66	24,82	0,16
23,14	25,67	2,53
Олефины		
1,74	1,99	0,25
2,63	2,58	0,05

Продолжение таблицы 2.4

3,07	2,35	0,72
2,25	2,35	0,10
Моно-ароматические соединения		
20,53	20,06	0,47
19,90	20,09	0,19
18,53	19,23	0,70
19,30	19,73	0,43

Погрешность расчетов концентраций на модели не превышает 5 %, что свидетельствует о том, что модель является адекватной реальному промышленному процессу, и ее можно использовать в дальнейших исследованиях, для оптимизации и прогнозирования процесса. В соответствии с данной моделью была разработана компьютерная моделирующая система расчета реактора процесса каталитической депарафинизации, с использованием языка объектно-ориентированного программирования Delphi 7 (прил. Д). Данная программа позволяет производить пересчет фракционного состава фракций в групповой, подбирать оптимальные параметры процесса в зависимости от состава сырья и требований к продуктовой дизельной фракции. Также в программе есть возможность прогнозировать процесс накопления кокса на поверхности катализатора.

2.2.2 Методика пересчета фракционного состава сырья и продуктов депарафинизации в углеводородный состав

Существенной проблемой на нефтеперерабатывающем производстве является невозможность определения группового состава сырьевых фракций процессов ввиду отсутствия необходимых технических средств. Существуют лабораторно-экспериментальные методы определения группового состава, например жидкостная хроматография, комбинированная газовая хроматография и масс-спектрометрия, флуоресцентная адсорбция. Аппараты для проведения таких анализов стоят больших денег: так, цена жидкостного

хроматографа составляет до 2 млн. рублей. Поэтому необходимо использовать менее затратные способы определения углеводородного состава фракций. Таким способом может быть численная методика пересчета фракционного состава сырья, так как его групповой состав коррелирует с различными физико-химическими величинами фракции. При исследовании процесса каталитической депарафинизации на модели необходимо использовать именно групповой состав сырьевых фракций, так как модель должна учитывать химизм превращения углеводородов, а также по содержанию индивидуальных углеводородов исследуются низкотемпературные свойства дизельной фракции и степень дезактивации катализатора.

В свое время Riazі и Daubert [70] разработали методику по пересчету фракционного состава нефтяных фракций, основываясь на корреляции содержания групп углеводородов и таких физико-химических свойств фракций, как интерцепт рефракции, вязкость, плотность, температура выкипания. Еще ранее были использованы методики n-d-M, включающие также оптические свойства фракций. Данные методики являются достаточно сложными, и не всегда имеется информация о некоторых свойствах фракций. Наиболее просто определяемым свойством любой нефтяной фракции является плотность, так как ее определение в лабораторных условиях не требует больших усилий и затрат.

Разработанная методика представляет собой корреляцию между относительной плотностью, температурой выкипания 50 % (в градусах Ранкина) фракции и содержанием групп углеводородов. Ниже представлено математическое описание методики:

1. Молекулярная масса фракции рассчитывается по формуле:

$$MM = 0,4448 \cdot T_{50\%} - 237,56 \quad (2.5)$$

где $T_{50\%}$, °Ra – температура выкипания 50% фракции.

Данная зависимость является эмпирической, так как была найдена из экспериментальных значений молекулярных масс и температур выкипания. Необходимо добавить, что уравнения различаются в зависимости от вида сырья

(легкое и тяжелое). Легким сырьем считаются фракции с молекулярной массой меньше 200 ($MM \leq 200$ г/моль), тогда как тяжелым сырьем являются фракции с молекулярной массой свыше 200 ($MM > 200$ г/моль) [70].

2. Содержание ароматических углеводородов для легких фракций (X_a^l):

$$X_a^l = -0,8333 \cdot d + 0,988 \quad (2.6)$$

где d – плотность фракции, кг/м³.

Содержание ароматических углеводородов для тяжелых фракций (X_a^h):

$$X_a^h = 0,815 \cdot d - 0,4155 \quad (2.7)$$

3. Содержание нормальных парафинов (X_n):

$$X_{n-par}^l = -2,6667 \cdot d + 2,4253 \quad (2.8)$$

$$X_{n-par}^h = -2,4425 \cdot d + 2,2416 \quad (2.8)$$

4. Суммарное содержание нафтен и изо-парафинов ($X_{n+i-par}$):

$$X_{n+i-par}^l = 3,3333 \cdot d - 2,2727 \quad (2.9)$$

$$X_{n+i-par}^h = 3,6138 \cdot d - 2,5619 \quad (2.10)$$

5. Исходя из соотношения и-парафины/нафтен=3,5/2 [71] и экспериментальных значений концентраций суммы нафтен и изопарафинов, найдено соотношение для расчета отдельно содержания изо-парафинов и нафтен (%):

$$X_n = \frac{(X_{n+i-par}^h \cdot 2)}{5,5} \quad (2.11)$$

$$X_{i-par} = X_{n+i-par}^h - X_n \quad (2.12)$$

Возможность использования методики была доказана путем сравнения экспериментальных и расчетных значений содержания углеводородов в сырьевых фракциях (прил. Е).

Погрешность расчетов по разработанной методике составила не более 5 %, что соответствует погрешности хроматографического анализа для определения состава углеводородных смесей. Методика пересчета составов

сырья и продукта заложена в компьютерную моделирующую систему по расчету реактора процесса депарафинизации.

3 Расчеты и аналитика

3.1 Повышение ресурсоэффективности установки каталитической депарафинизации

Как известно, на стадии депарафинизации в реакторе протекает реакция гидрогенолиза, направленная на удаление сероорганических соединений из сырья. Как следствие, в газопродуктовой смеси реактора Р-3 есть некоторая концентрация сероводорода, который должен удаляться в колонне стабилизации К-1. Основная проблема работы колонны в том, что технологический режим ее работы не позволяет полностью очищать стабильный гидрогенизат от сероводорода, в результате около 0,00005-0,0001 % мас. сульфида водорода остается в его составе на выходе из колонны. Это может привести к повышенному коррозионному износу последующей колонны ректификации К-2, так как сероводород скапливается в верхней части колонны.

Задачей повышения ресурсоэффективности сопряженной системы «реактор депарафинизации-колонна стабилизации» является оптимизация потоков и режимов колонны с целью полного удаления сероводорода из стабильного гидрогенизата и вывода его из колонны ректификации с углеводородным газом и легким бензином. При этом следует учитывать состав сырья, которое поступает на установку каталитической депарафинизации и процессы, протекающие предварительно в реакторе Р-3. Технологический режим колонны К-1 представлен в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Технологические параметры колонны стабилизации К-1

Параметры	Значение
Расход, кг/ч	
Нестабильный гидрогенизат	251139
Бензин-отгон гидроочисток	7574
Стабильный бензин в П-2	1628
Углеводородный газ из С-4	4763
Легкий бензин	15120
Стабильный гидрогенизат в К-2	240458
Острое орошение К-1	49928

Продолжение таблицы 3.1

Температура, °С	
Низ колонны К-1	313
Верх колонны К-1	99
Питание колонны К-1	236
Выход стабильного гидрогенизата из печи П-2	364
Горячей струи К-1	370
Давление, кПа	
Верх колонны К-1	660
Низ колонны К-1	670

Для решения поставленной задачи была разработана модель колонны с использованием программного пакета Aspen Hysys. Расчеты проводились для нестабильного гидрогенизата из реактора Р-3 с содержанием сероводорода от 0,1 до 0,3 % мас. Было предположено, что путем создания дополнительного парового потока можно увеличить степень отделения сероводорода из гидрогенизата [67]. На рис. 3.1 изображено, как меняется концентрация сероводорода в стабильном гидрогенизате в обычном режиме колонны [57,64-66].

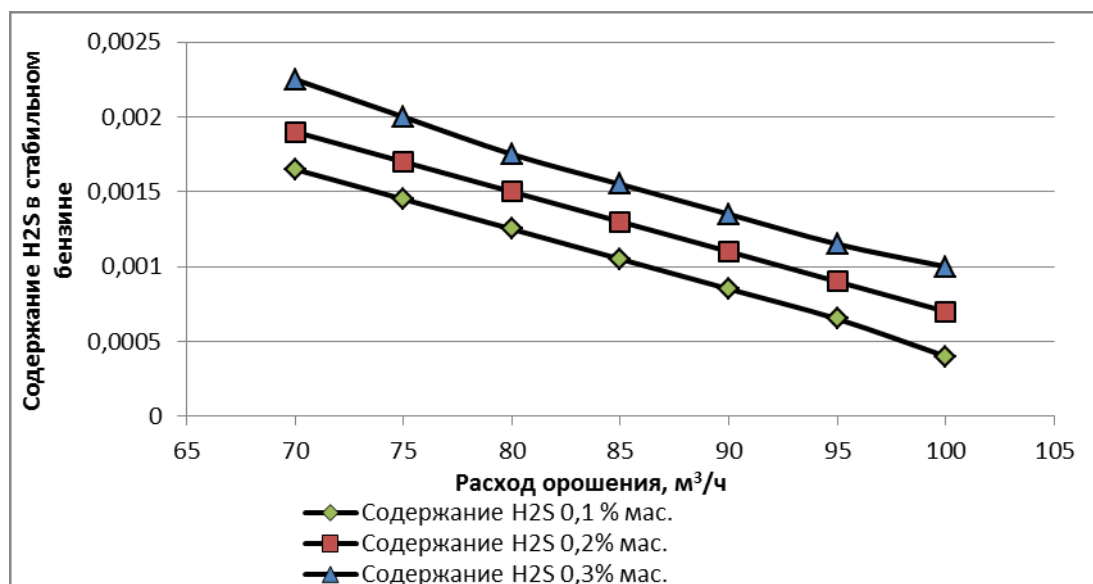


Рисунок 3.1 – Зависимость содержания сероводорода в стабильном гидрогенизате от расхода орошения

Как показано на графике, увеличение расхода орошения в колонну с 70 до 100 м³/ч приводит к снижению содержания сероводорода в стабильном

гидрогенизате вплоть до 0,0007, 0,0004, 0,001 % мас. в зависимости от начального содержания H_2S в нестабильном гидрогенизате. Тем не менее, такое количество сероводорода считается излишним и может отрицательно повлиять на состояние верхнего тракта колонны. Поэтому была предложена переобвязка колонны К-1: 1) в качестве дополнительного испаряющего агента был взят поток рециркулирующего стабильного бензина из колонны ректификации К-2; 2) в качестве дополнительного испаряющего агента был взят поток водородсодержащего газа. Оба потока подаются в низ колонны К-1 (рис. 3.2 а и б).

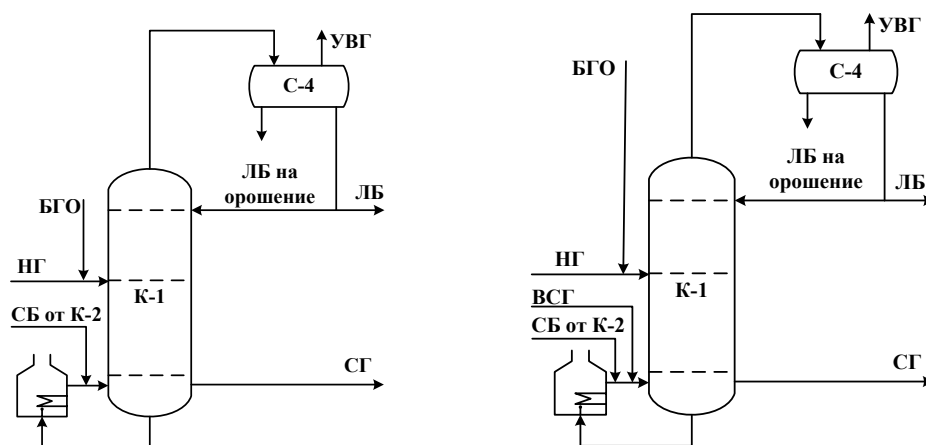


Рисунок 3.2 – а) схема потоков – 1 б) схема потоков – 2

На рис. 3.3 представлен график изменения концентрации сероводорода в стабильном гидрогенизате при применении первой схемы потоков.

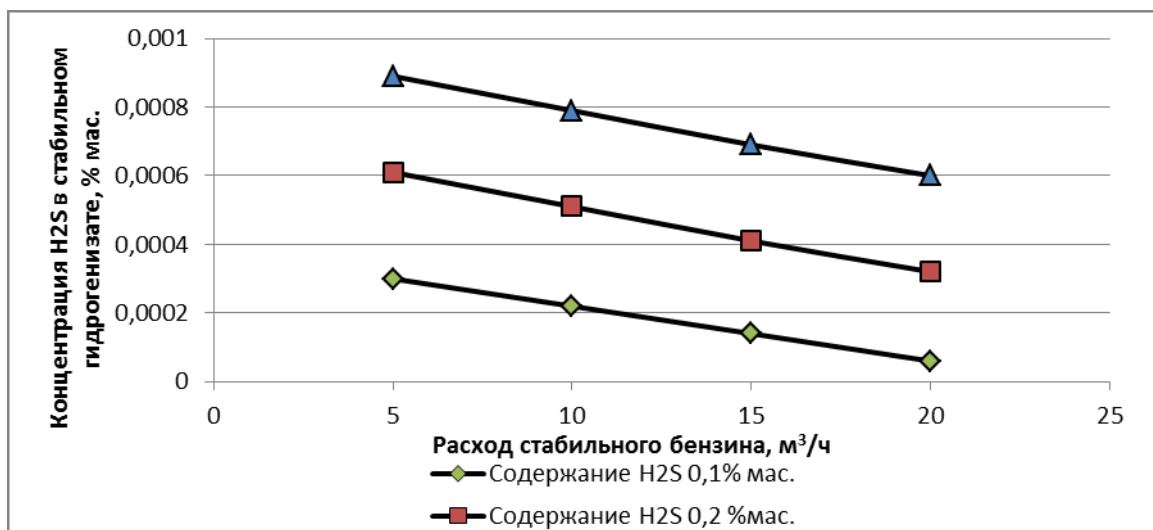


Рисунок 3.3 – Зависимость содержания сероводорода в стабильном гидрогенизате от расхода стабильного бензина в низ колонны

При повышении расхода стабильного бензина в низ колонны К-1 содержание сероводорода в продукте колонны снижается до 0,00006, 0,00032, 0,0006 % мас. соответственно для его концентрации в НГ 0,1, 0,2, 0,3 % мас.

На следующем графике (рис. 3.4) изображено, как меняется содержание сероводорода при добавлении водородсодержащего газа в низ колонны дополнительно к рециркуляту стабильного бензина.

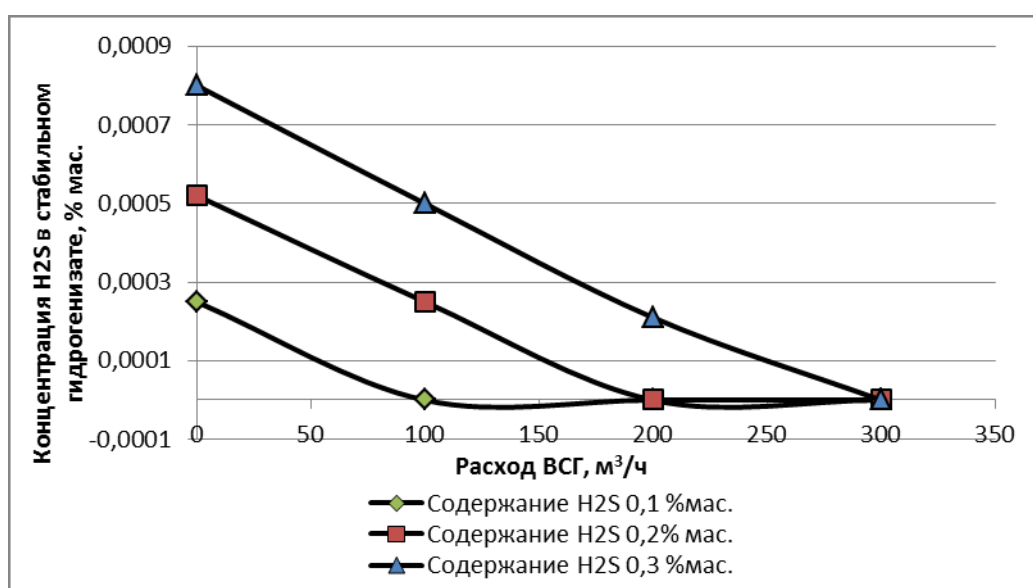


Рисунок 3.4 – Зависимость содержания сероводорода в стабильном гидрогенизате от расхода водородсодержащего газа в низ колонны

Расчеты на модели показали, что добавление ВСГ в количестве 100-300 м³/ч позволяет добиться полного удаления сероводорода из стабильного гидрогенизата, и, соответственно, избежать отрицательного влияния коррозии на аппаратуру, что позволяет продлить срок ее эксплуатации.

3.2 Оценка степени дезактивации катализатора депарафинизации

Ранее было обозначено, что дезактивация катализатора приводит к изменению соотношения активных кислотных и металлических центров

катализатора. Следствием этого процесса (и его показателем) является изменение соотношения продуктовых фракций установки (бензиновой и дизельной).

Результаты исследований показали, что за 4 года промышленной эксплуатации катализатора происходило постепенное снижение выхода дизельных фракций с 90 до 44 % с одновременным увеличением выхода бензиновых фракций с 8 до 20 % (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Выход фракций в процессе депарафинизации в период 2012 – 2016 г.

Год	2012	2013	2014	2015	2016
Выход дизельной фракции, %	74 – 90	63 – 88	52 – 65	54 – 60	44 – 52
Выход бензиновой фракции, %	8 – 10	10 – 12	15 – 18	18 – 20	20 – 21
Выход остатка >340 °С	5 – 15	10 – 25	25 – 30	30 – 35	35 – 40

Это свидетельствует о том, что преобладающими реакциями в процессе становятся реакции крекинга и коксообразования, приводящие к снижению выхода дизельных фракций и увеличению выхода легких фракций. При этом увеличение выхода остатка (фракция >340 °С) свидетельствует об уменьшении общей активности катализатора, что приводит к снижению конверсии сырья.

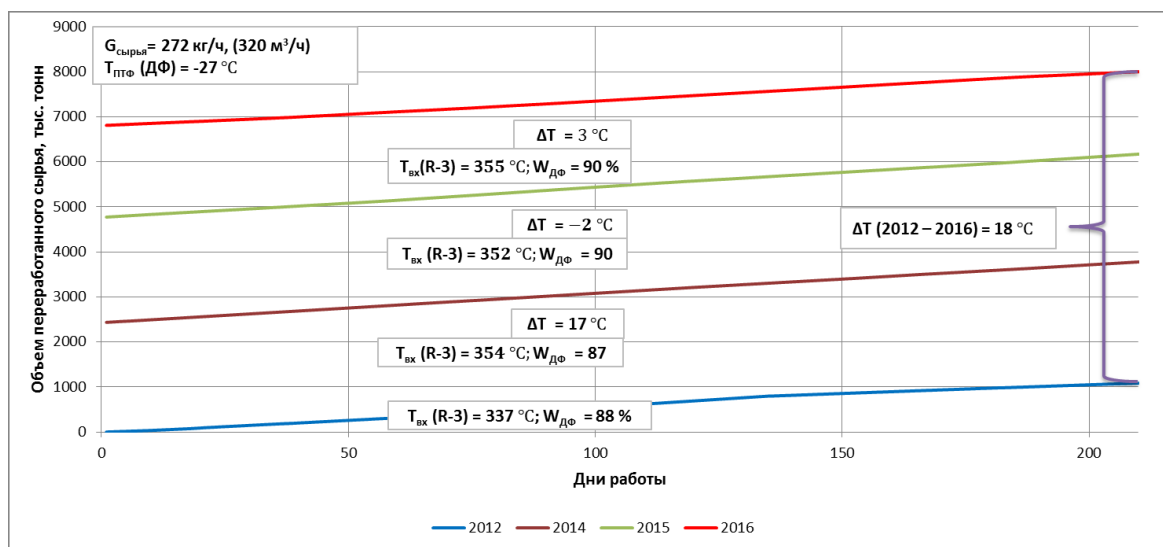


Рисунок 3.5 – Оценка температуры в реакторе без учета дезактивации катализатора за 4 года работы установки

Расчет на модели показал, что температура в реакторе депарафинизации без дезактивации катализатора в среднем ниже фактической на 19 °С (рис. 3.5) при условии обеспечения определенного выхода продукта одинакового качества по предельной температуре фильтруемости (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Расчет температуры, компенсирующей дезактивацию

Дата	Выход фракции 240-340 (ДТ), %	ПТФ, °С	Т на входе в Р-3 (факт), °С	Т на входе в Р-3 (расчет), °С	ΔТ, °С
25.01.2016	41,4	-34	341	318	23
27.01.2016	41,8	-37	352	332	20
29.01.2016	41,5	-44	360	345	15
05.02.2016	43,0	-41	369	350	19

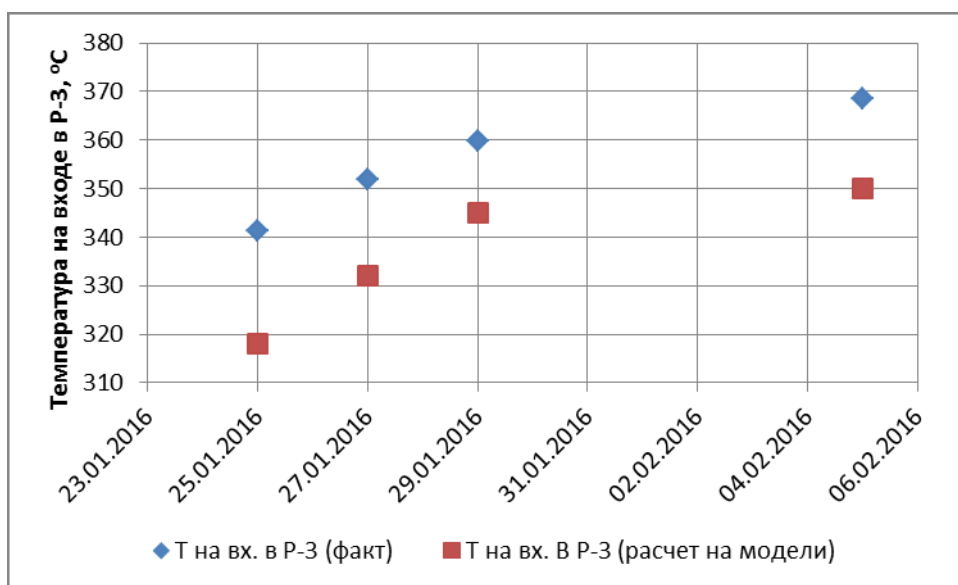


Рисунок 3.6 – Расчет температуры, компенсирующей дезактивацию

Уровень относительной активности катализатора на конец цикла (2016 год) составляет:

$$Akt = \frac{\Delta - \Delta T}{\Delta} = \frac{60 - 19}{60} = 0,68 \quad (3.1)$$

где Δ – максимально возможный температурный интервал процесса (330 – 390 °С); ΔТ – температура, компенсирующая дезактивацию. Активность свежего катализатора = 1. Таким образом, дезактивация катализатора за период работы составила 32 %.

3.3 Прогнозирование температуры в реакторе депарафинизации в зависимости от состава сырья и активности катализатора

С использованием математической модели были проведены расчеты оптимальной температуры в реакторе депарафинизации для переработки сырья разного состава (отличающегося содержанием нормальных алканов). При этом были заданы критерии оптимизации: ПТФ со значением минус 26 °С в соответствии с [15], выход дизельной фракции 86 %. Характеристики сырья представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 – Составы сырья процесса депарафинизации

	Сырье-1	Сырье-2	Сырье-3
Фракционный состав, °С			
10 %	262	195	241
50 %	322	277	296
90 %	377	347	350
Плотность при 20 °С	861	833,4	840,1
Н-парафины, % мас.	15,62	17,6	21,24

Таблица 3.5 – Технологические параметры

Параметр	Значение
Расход сырья, м ³ /ч	280
Квенч ВСГ в Р-3, м ³ /ч	15000
Давление в Р-3, МПа	6,799

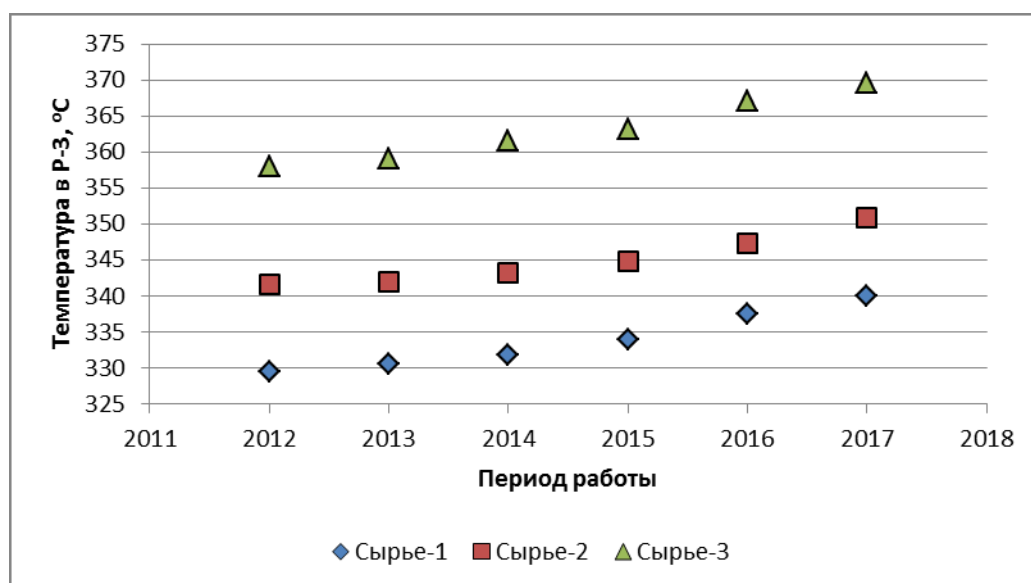


Рисунок 3.7 – Изменение температуры в реакторе для разного состава сырья

На графике рис.3.7 показано, что с увеличением содержания количества н-парафинов в сырье температура в реакторе повышается с 329 до 369 °С. При этом для любого типа сырья за 5 лет работы установки температура в реакторе растет в среднем на 10 °С, что обусловлено процессом дезактивации катализатора. На диаграмме (рис. 3.8) показана тенденция изменения активности катализатора, рассчитанная на модели.

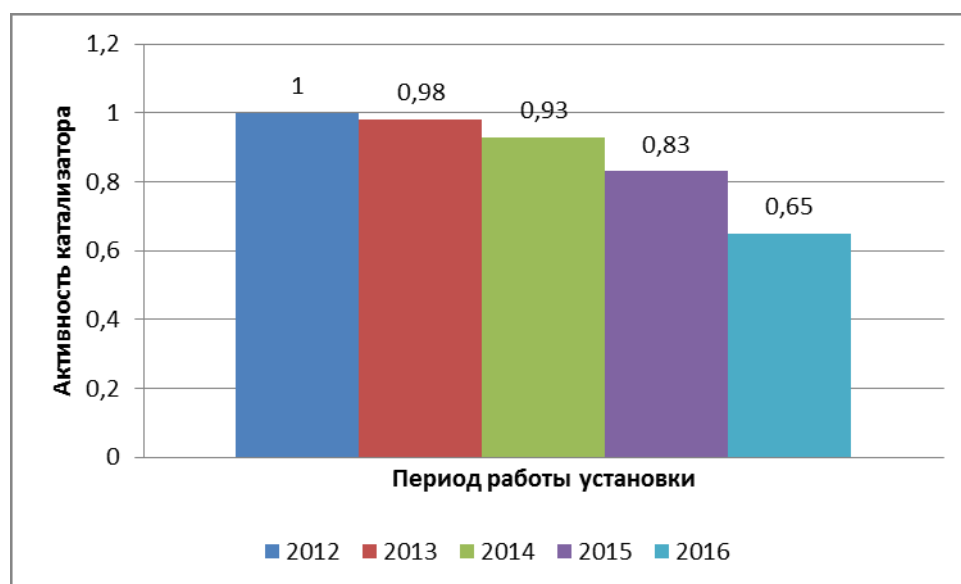


Рисунок 3.8 – Расчет изменения активности катализатора за период работы установки

За пять лет работы установки активность катализатора снизилась с 1 до 0,65.



Рисунок 3.9 – Коксонакопление за период работы установки

За период работы установки количество кокса на катализаторе выросло с 0 до 14,36 % мас. Таким образом, повышение температуры в реакторе депарафинизации в период с 2012 по 2016 г. за счет дезактивации катализатора составляет 10 °С при получении продукта с ПТФ минус 26 °С и выходе продукта 86 %.

3.4 Оптимизация температурного режима в реакторе депарафинизации

С использованием математической модели была найдена оптимальная температура на входе в реактор с получением дизельного топлива, имеющего значение ПТФ минус –26 °С для зимнего режима (рис. 3.10-3.13).

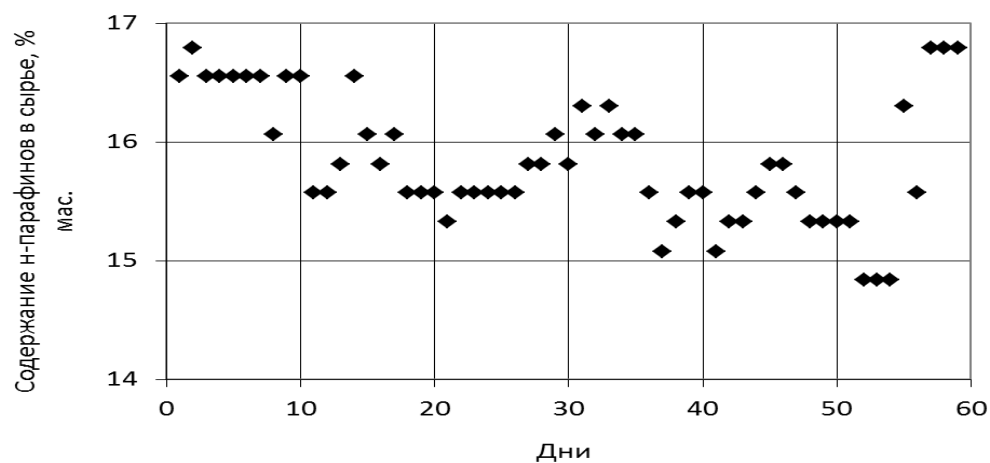


Рисунок 3.10 – Изменение содержания н-парафинов в сырье реактора

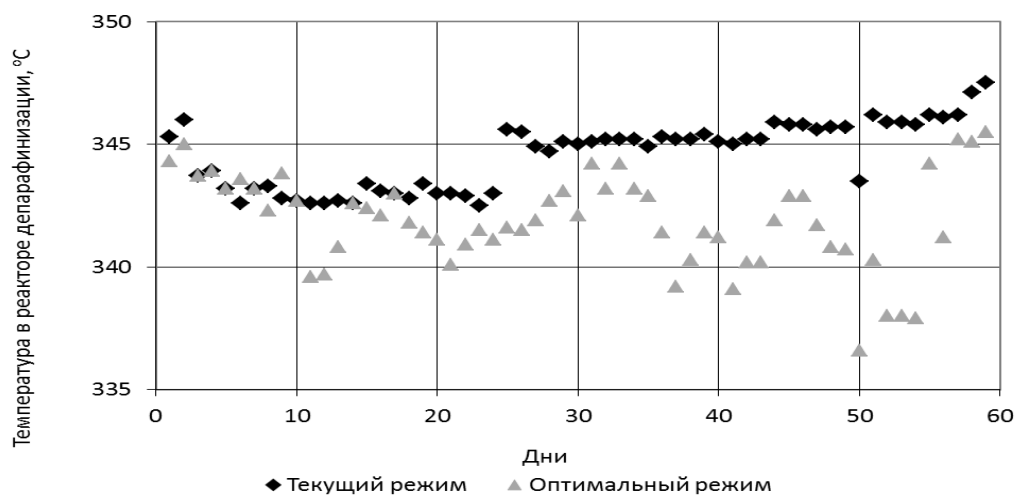


Рисунок 3.11 – Изменение температуры на входе в реактор в зависимости от состава сырья

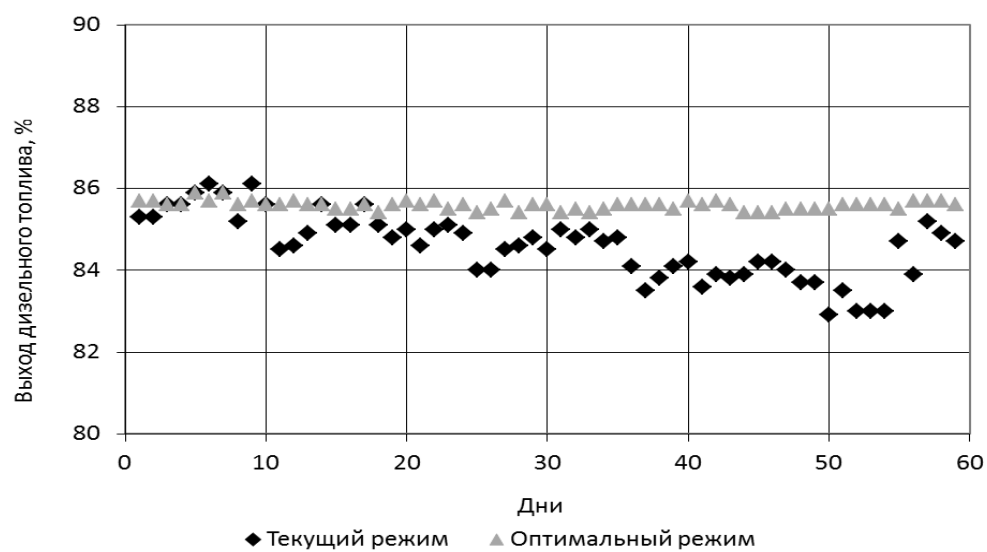


Рисунок 3.12 – Изменение выхода дизельной фракции в зависимости от состава сырья

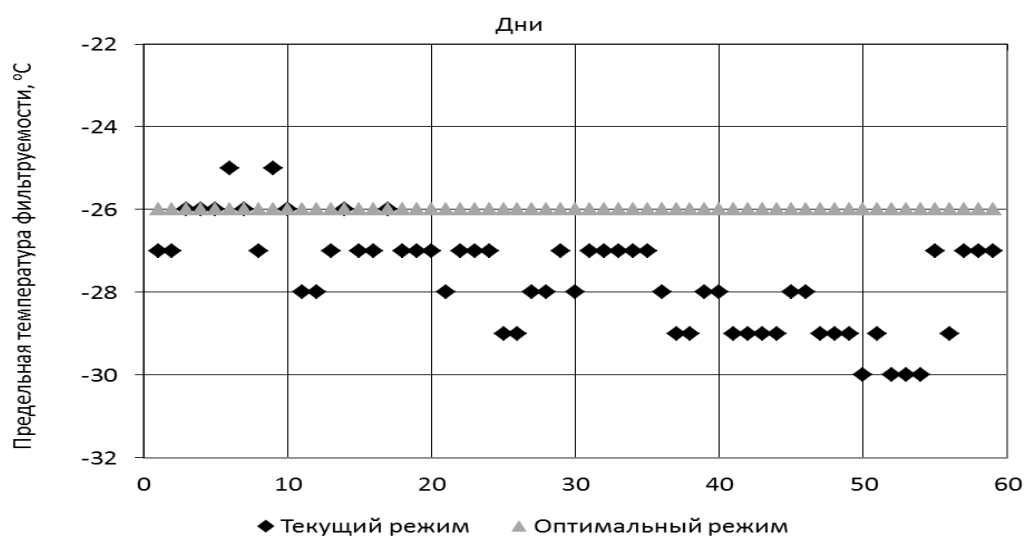


Рисунок 3.13 – Изменение предельной температуры фильтруемости продукта в зависимости от состава сырья

Как показано на рис. 3.10, содержание н-парафинов в сырье изменялось от 14,8 до 16,79 % мас. В соответствии с данным составом, температура на входе реактора изменялась в узком диапазоне 342,5 °C - 347,5 °C без учета изменения состава сырья (рис.3.11). Путем подсчетов на модели было установлено, что при оптимальной температуре, которая составила значения на 4 – 8 °C ниже, чем фактическая, для различного состава сырья, значение ПТФ для продукта соответствует требованиям (ПТФ = минус 26 °C), а выход дизельной фракции остается высоким (85 – 86 %).

4 Результаты проведенного исследования

1. Усовершенствована математическая модель процесса каталитической депарафинизации с учетом новой формализованной схемы превращений в реакторе. Составлена новая кинетическая модель процесса, а также добавлена функция дезактивации катализатора.

2. С использованием математической модели процесса депарафинизации и компьютерной моделирующей системы, разработанной в Delphi 7, и модели колонны стабилизации, разработанной в Hysys, был предложен путь повышения эффективности работы химико-технологической системы сопряженных аппаратов «реактор – колонна стабилизации». Ввод рециркулята стабильного бензина и водородсодержащего газа в нижнюю часть колонны стабилизации позволит повысить количество восходящего парового потока и полностью удалить сероводород из состава нестабильного гидрогенизата. В зависимости от начального содержания сероводорода в нестабильном гидрогенизате необходимо добавлять от 70 до 100 м³/ч острого орошения (легкого бензина), от 5 до 20 м³/ч стабильного бензина и от 100 до 300 м³/ч водородсодержащего газа. Это позволит снизить содержание H₂S и тем самым избежать его коррозионной активности.

3. Проведена оценка степени дезактивации катализатора депарафинизации за пятилетний период работы установки. Показано, что за счет потери активности катализатора в процессе депарафинизации происходит изменение соотношения количества продуктовых фракций. Так, выход дизельной фракции снижается с 90 до 44 %, бензиновой фракции – с 8 до 20 %. Также растет выход остатка с 5 до 35 %. Уровень активности катализатора на конец периода работы установки составил 68 %, что было показано, используя экспериментальные данные с промышленной установки, и путем расчетов на модели.

4. С помощью оптимизационных расчетов компьютерной

моделирующей системы был определен диапазон оптимальной температуры для получения высокого выхода (85 – 86 %) дизельной фракции с ПТФ минус 26 °С из сырья с содержанием нормальных парафинов от 14,8 до 16,79 % мас. Оптимальная температура в реакторе депарафинизации на 4 – 8 °С ниже, чем фактическая.

5. Было определено, что для сырья с варьирующимся содержанием нормальных парафинов от 15,62 до 21,24 % мас., при расходе сырья 280 м³/ч и квенче ВСГ 15000 м³/ч, за пять лет работы промышленной установки повышение температуры в реакторе с учетом процесса дезактивации составляет в среднем 10°С. При этом активность катализатора снижается с 1 до 0,65 пунктов. Количество образовавшегося кокса составило 14,86 % мас.

5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

На сегодняшний день потенциал развития экономики России существенно опирается на нефтяную промышленность. А научные исследования, проводимые с целью поисков путей совершенствования существующих технологий, являются опорой для стратегического развития нефтеперерабатывающей промышленности в целом. Для долгосрочного планирования работы любого нефтеперерабатывающего предприятия необходимо учитывать не только размеры завода, но также и объем инвестиций, которые вкладывают предприниматели в процессы подготовки и переработки с учетом переменного состава нефти. Международный рынок нефтепереработки диктует условия необходимости поиска новых, коммерчески конкурентоспособных решений для устранения основных проблем на НПЗ.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является не только расчет бюджета научного исследования, но и оценка его перспективности и эффективности на рынке с позиции энерго- и ресурсосбережения.

5.1 Предпроектный анализ

5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

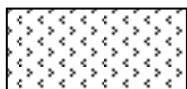
Для того чтобы оценить потенциальных пользователей результатов исследования, необходимо провести анализ целевого рынка и его сегментирование по наиболее существенным признакам. В данной работе результатом исследования является компьютерная моделирующая система, которая может быть использована непосредственно, как программный продукт на предприятии (производстве); обучающая программа в образовательных учреждениях; а также может быть инструментом для выполнения

индивидуальных расчетов для предприятий-заказчиков. Поэтому необходимо составить карту сегментирования целевого рынка (рис.5.1) по продажам компьютерных моделирующих систем (КМС).

Потребитель	Вид услуги		
	Продажа программного продукта	Оказание услуг по исследованию и оптимизации	Продажа электронного тренажера
Крупные НПЗ			
Средние НПЗ			
Мелкие НПЗ			
Образовательные учреждения			
Проектные институты			

Рисунок 5.1 – Карта сегментирования рынка услуг по применению КМС

- Aspen Technology, Inc., г. Кэмбридж



- Schneider Electric, г. Рюэй-Мальмезон



- Schlumberger, г. Москва



Для составления данной карты было взято три фирмы, которые находятся в числе крупнейших по разработке симуляторов подготовительных и перерабатывающих процессов в нефтехимии. Как показано на карте, данные компании в основном занимаются разработкой и продажей своего программного обеспечения (ПО) для крупных предприятий, образовательных учреждений и проектных институтов. При этом следует учесть, что доля моделирующих утилит для процессов промышленной подготовки в этих

программах выше, чем для процессов переработки, так как они в принципе проще. Ни одна из КМС данных фирм не включает в себя процесс каталитической депарафинизации. Исследованием процессов и их мониторингом занимаются технологи на производстве с применением данного ПО, сами фирмы непосредственно оптимизацией занимаются редко. Также следует отметить, что данные компании не распространяют электронные тренажеры для обучения как инженерно-технического персонала, так и обучающихся по соответствующим программам обучения.

Исходя из всего этого, можно сделать вывод, что наиболее перспективными на рынке КМС являются направления создания доступных по цене моделирующих систем, имеющих функции мониторинга и оптимизации действующих производств, в частности, процесса каталитической депарафинизации, а также возможность проведения прогнозирующих расчетов для действующих и строящихся производств. Такие системы могут быть применены как в качестве полноценных симуляторов, так и в качестве упрощенных тренажеров в образовательных целях.

5.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки, ее перспективности, и определить направления для ее будущего повышения. Данный анализ будет проводиться с применением оценочной карты, представленной в табл.5.1. Такая карта позволяет взглянуть на проект с разных сторон и оценить его экономическую эффективность в перспективе применения на крупном предприятии. Для сравнения были приняты две конкурирующие разработки – компьютерные симуляторы технологических процессов Aspen HYSYS и Gibbs.

Таблица 5.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности промышленной установки кат.депарафинизации	0,2	4	5	2	0,8	1	0,4
2. Удобство в эксплуатации	0,06	5	4	3	0,3	0,24	0,18
3. Энергоэкономичность в производстве дизельного топлива	0,06	5	5	1	0,3	0,3	0,06
4. Надежность	0,04	4	4	1	0,16	0,16	0,04
5. Безопасность	0,06	4	5	1	0,24	0,3	0,06
6. Простота эксплуатации	0,05	5	4	5	0,25	0,2	0,25
7. Качество интеллектуального интерфейса	0,03	3	5	4	0,09	0,15	0,12
8.Возможность подключения в сеть ЭВМ	0,03	3	4	4	0,09	0,12	0,12
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,2	4	5	3	0,8	1	0,6
2. Уровень проникновения на рынок	0,05	2	5	3	0,1	0,25	0,15
3. Цена	0,05	4	4	3	0,2	0,2	0,15
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,06	5	5	4	0,3	0,3	0,24
5. Финансирование научной разработки	0,04	4	5	4	0,16	0,2	0,16
6. Срок выхода на рынок	0,05	2	5	3	0,1	0,25	0,15
7. Наличие сертификации разработки	0,02	1	5	3	0,02	0,1	0,06
Итого		5	0	4	,91	,77	,74

Разрабатываемая модель является потенциально конкурентоспособной, так как имеет ряд преимуществ. Во-первых, такая модель обладает чувствительностью к составу перерабатываемого сырья (она может воспринимать как «легкое», так и «тяжелое» сырье). Во-вторых, модель имеет способность прогнозирования работы промышленных установок в динамическом режиме с учетом дезактивации катализатора и оптимизации параметров с целью продления срока службы катализатора, что является важной частью капитальных затрат предприятия. В-третьих, модель обладает

достаточно простым и удобным интерфейсом, который будет понятен как инженерно-техническому персоналу, так и студентам в качестве тренажера.

5.1.3 Диаграмма Исикавы

Основной проблемой при разработке математической модели действующего промышленного процесса является неадекватность полученной модели экспериментальным данным с установки. В соответствии с приемом 6М, на диаграмме необходимо указать причинно-следственные связи по категориям персонала, метода, материалов, среды, материалам, измерениям (прил. Ж).

5.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Наиболее сложным этапом в создании инновации является введение результатов научно-технических разработок на рынок, или так называемая коммерциализация. Чтобы понять, насколько исследуемый проект готов к коммерциализации, необходимо оценить степень проработанности проекта. Для этого необходимо заполнить форму в табл.5.2, приведенную ниже.

Таблица 5.2 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	5	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	3
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	5

Продолжение таблицы 5.2

4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	3	5
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	5
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	2
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	3	3
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	3
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	2
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	4
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	3	3
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	2
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	4	2
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	5
	ИТОГО	48	48

Оценке степени проработанности научного проекта количество баллов соответствует следующим критериям: 1 балл – не проработанность проекта, 2 балла – слабая проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Оценке уровня имеющихся знаний у разработчика количество баллов соответствует следующим критериям: 1 – не знаком или мало знаю, 2 – в объеме теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать.

Оценка готовности проекта к коммерциализации определяется, исходя из суммы баллов по каждому направлению. В соответствии с [72], количество баллов в 48 соответствует перспективности проекта, выше среднего. Для повышения уровня перспективности проекта и его коммерциализации необходимы следующие меры:

- привлечение большего объема инвестиций в виде государственного финансирования;
- изучение целевого рынка сбыта продукта и имеющихся конкурентов;
- привлечение в команду исследователей грамотного специалиста по стратегии выхода продукта на рынок и оценке рисков;
- оценка финансовой составляющей проекта и стоимости интеллектуальной собственности.

5.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Владение интеллектуальной собственностью непосредственно влияет на развитие внутренней экономики страны, так как оно обеспечивает доступ к новшествам крупным предприятиям, тем самым стимулируя применение в производственной сфере усовершенствованных технических решений. Эффективной конкуренции на рынке новейших мировых технологий можно достичь за счет защиты интеллектуальной собственности патентами.

Для успешной коммерциализации разработанной КМС для ЭВМ можно применить следующие методы:

1. Инжиниринг или заключение коммерческого договора с производством, на котором имеется действующая установка каталитической депарафинизации дизельного топлива. По данному договору заказчик (в лице производства) предоставляет имеющиеся данные по мониторингу установки и работе катализатора, а консультант (в лице научной группы исследователей)

предоставляет услуги моделирования, оптимизации и прогнозирования установки. Таким образом, продукт доводится до рыночной формы совместно двумя сторонами и внедряется в производство, а в дальнейшем и на рынок. Так как университет, где проводятся исследования, тесно сотрудничает с предприятием, где налажено производство с помощью данной установки, такой подход наиболее вероятен.

2. Торговля патентными лицензиями. Такая форма коммерциализации является достаточно широко распространенной. Объектом купли-продажи является программа для ЭВМ. По такому договору право на торговлю лицензией передается лицензиату на определенный срок (5-7 лет), при этом лицензиат обеспечивает гарантии в освоении лицензионного продукта, малые технические и коммерческие риски, постоянный доход (роялти). А лицензиар получает прибыль без капитальных вложений, сокращает сроки окупаемости затрат на исследования, упрощает процедуру выхода на рынок. Данный продукт удовлетворяет всем необходимым критериям, предъявляемым к продаже по лицензиям: уникальность, небольшой объем инвестиций, наличие налаженного производства, предложение программного обеспечения и др. [73].

5.2 Инициация проекта

Прежде чем приступить к выполнению проекта, необходимо определить его изначальные цели и финансирование, а также результаты, на которые он будет направлен. Определяются заинтересованные стороны проекта, а также его участники, работы и сроки выполнения работ [72]. Вся перечисленная информация закрепляется в Уставе проекта. Данный Устав имеет следующую структуру:

1. Цели и результат проекта. В табл. 5.3 перечислены заинтересованные стороны проекта.

Таблица 5.3 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Научно-исследовательский Томский политехнический университет	а) Разработка инновационного проекта, который будет являться показателем научных исследований университета; б) Публикации в журналах, индексируемых широко известными базами данных в мировом научном сообществе.
ООО «КИНЕФ», г. Кириши	Внедрение программного продукта на предприятие с целью прогнозирования и оптимизации работы установки депарафинизации
Научно-исследовательская группа	Разработка качественного ПО, получение финансирования на дальнейшие исследования и совершенствование продукции

Далее в табл. 5.4 представлены цели проекта и ожидаемые результаты.

Таблица 5.4 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	1.Разработка адекватной математической модели процесса каталитической депарафинизации дизельного топлива. 2.Создание компьютерной моделирующей системы установки каталитической депарафинизации дизельного топлива.
Ожидаемые результаты проекта:	1.Возможность оптимизации и прогнозирования промышленной установки каталитической депарафинизации дизельного топлива. 2.Продление срока службы катализатора, повышение выхода продукции, соответствующей требованиям.
Критерии приемки результата проекта:	Адекватность полученной модели должна составлять не менее 95%
Требования к результату проекта:	Требования
	Оценка адекватности модели должна показать, что абсолютная погрешность расчетов не превышает 5%
	Моделирующая система должна производить расчеты оптимальных параметров процесса с целью получения максимального выхода продукта, соответствующего требованиям стандартов
	Моделирующая система должна оценивать степень дезактивации катализатора с целью подбора оптимальных параметров и сохранения срока его службы

2.Организационная структура проекта. В табл.5.5 представлены участники данного проекта и функции, которые они выполняют.

Таблица 5.5 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо- затраты, час (за 2 года)
1	Иванчина Э.Д. ТПУ, проф. каф. ХТТ и ХК	Руководитель проекта	Координирует деятельность участников проекта	1050
2	Францина Е.В., ТПУ, доцент каф. ХТТ и ХК	Руководитель проекта	Координирует деятельность участников/выполняет отдельные работы	1050
3	Белинская Н.С., ТПУ, асс. каф. ХТТ и ХК	Руководитель проекта	Координирует деятельность участников/Выполняет отдельные работы по проекту	1020
4	Луценко А.С., аспирант	Исполнитель по проекту	Выполняет отдельные работы по проекту	400
5	Майлин М.М., аспирант	Исполнитель по проекту	Выполняет отдельные работы по проекту	400
6	Попова Н.В., магистрант	Исполнитель по проекту	Выполняет отдельные работы по проекту	2208
7	Зырянова И.В., магистрант	Исполнитель по проекту	Выполняет отдельные работы по проекту	778
8	Белозерцева Н.В., магистрант	Исполнитель по проекту	Выполняет отдельные работы по проекту	778
9	Афанасьева Д.А., студент	Исполнитель по проекту	Выполняет отдельные работы по проекту	130
10	Кошутин С.Н., сотрудник ООО «КИНЕФ»	Эксперт проекта	Консультирует научную группу со стороны производства	400

3.Ограничения и допущения проекта. В табл. 5.6 указаны основные действующие ограничения данного проекта по бюджету, срокам и прочим ограничениям.

Таблица 5.6 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
Бюджет проекта	1 672 760,8
Источник финансирования	ТПУ, грант Президента РФ
Сроки проекта:	проект не ограничен по срокам
Дата утверждения плана управления проектом	-
Дата завершения проекта	-

5.3 Планирование управления научно-техническим проектом

5.3.1 План проекта

В прил. И приведен график Ганта для выполненной работы, отражающий этапы разработки проекта, виды выполняемых работ магистрантом и руководителем, а также период для каждого этапа.

5.3.2 Бюджет научного исследования

Процесс формирования бюджета научного исследования происходит группирование его по статьям.

Таблица 5.7 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Марка	Кол-во	Цена за единицу, руб	Сумма, руб
Блокнот	-	3 шт	40	120
Ручка	Erich Krause	10 шт	17	170
Картридж для принтера (ч/б)	Advantage Black	2 шт	1090	2180
Картридж для принтера (цв)	Advantage Tri-Colour	1 шт	890	890
Бумага	SvetoCopy, A4	1 шт	300	300
	Всего за материалы			3660
	Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)			146
	Итого по статье			1806

Таблица 5.8 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс. руб	Общая стоимость оборудования, тыс. руб
1	ПО Microsoft office	1	5979	5979
2	ПО Borland Delphi	1	46000	46000

Таблица 5.9 – Расчет основной заработной платы

№ п/п	Исполнитель по категориям	Трудоемкость, чел.-дн.	Заработная плата, приходящаяся на один чел.-дн., тыс.руб.	Всего заработная плата по тарифу (окладам), тыс.руб.
1	Руководитель	30	1,19	35,7
4	Аспирант	100	0,72	72
5	Магистрант	175	0,36	57,6
6	Студент	100	0,36	36
7	Эксперт	20	1,5	30

Статья расчета заработной платы включает в себя основную заработную плату работников и дополнительную.

$$C_{зн} = Z_{осн} + Z_{доп} \quad (5.1)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб.; $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.

В свою очередь основная заработная плата определяется как:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб} \quad (5.2)$$

где $T_{раб}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб.дн.; $Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Средняя заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_M \cdot M}{F_d} \quad (5.3)$$

где Z_M – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года (при 24 днях $M=11,2$ мес., при 48 днях

$M=20,4$ мес.); F_d – действительный годовой фонд рабочего времени персонала, раб.дн. (табл.5.10).

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_M = Z_6 \cdot (k_{np} + k_d) \cdot k_p \quad (5.4)$$

где Z_6 – базовый оклад, руб.; k_{np} – приемлимый коэффициент; k_d – коэффициент доплат и надбавок; k_p – районный коэффициент.

Таблица 5.10 – Баланс рабочего времени за два года

Показатели рабочего времени	Руководители	Аспиранты	Магистранты	Студент (работал один год)	Эксперт
Календарное число дней	730	730	730	365	730
Количество нерабочих дней					
-выходные дни	101	156	101	86	101
- праздничные дни	14	14	14	7	14
Потери рабочего времени					
-отпуск	48	24	48	24	48
-невыходы по болезни	5	4	5	4	14
Действительный годовой фонд рабочего времени (за два года)	562	532	562	244	553

Размер заработной платы научных сотрудников НИ ТПУ определяется в соответствии с Приказом об оплате труда профессорско-преподавательского состава, надбавок и районного коэффициента (табл.5.11).

Таблица 5.11 – Расчет основной заработной платы

Исполнитель	Z_6 , руб.	k_p	Z_M , руб.	$Z_{дн}$, руб.	$T_{раб}$, раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель 1	36 800	1,3	47 840	885,3	562	497 538,6
Руководитель 2	26 300	1,3	34 190	632,7	562	355 576
Руководитель 3	20 800	1,3	27 040	500,4	562	281 216

Продолжение таблицы 5.11

Аспирант 1	7 921	1,3	10 297	216,8	532	115 337,6
Аспирант 2	7 921	1,3	10 297	216,8	532	115 337,6
Магистрант 1	7 904	1,3	10 275	190,1	562	106 860
Магистрант 2	7 904	1,3	10 275	190,1	562	106 860
Магистрант 3	7 904	1,3	10 275	190,1	562	106 860
Студент	6 750	1,3	8 775	402,8	244	98 283,2
Эксперт	35 000	-	35 000	658,2	553	364 000

Дополнительная заработная плата рассчитывается в размере 12% от основной заработной платы в качестве выплат за отпуска, выслугу лет, общественные работы и т.д.

$$Z_{доп} = Z_{осн} \cdot k_{доп} \quad (5.5)$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты.

Таблица 5.12 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель (3 человека)	Аспирант (2 человека)	Магистрант (3 человека)	Студент	Эксперт
Основная зарплата	1 134 330,6	230 675,2	320 580	98 283,2	364 000
Дополнительная зарплата	136 119,7	27 681	38 469,6	11 794	43 680
Итого по статье $C_{зп}$	1 270 450,3	258 356,2	359 049,6	110 061,5	407 680

В соответствии с №212-ФЗ от 24.07.2009 (34 ст. Налогового Кодекса РФ с 04.05.2017) сумма отчислений в Пенсионный Фонд, медицинское и социальное страхование составляет 30% от размера заработной платы. Для образовательных и научных учреждений данная ставка является пониженной и составляет 27,1%. С учетом того, что со стипендий аспирантов, магистрантов и студентов данная сумма не взимается, сумма данного налога составит 466 596 руб.

Сумма расходов на научные и производственные командировки составляет 10% от суммы основной и дополнительной заработной платы всего персонала, занятого на выполнении проекта. Эта сумма составит 240 559,8 руб.

При группировании бюджета в статье «Основная заработная плата» необходимо учесть долю участия каждого работника проекта. Тогда общая заработная плата будет рассчитываться как:

$$Z_{осч} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot Z_{осчi} \quad (5.6)$$

где x_i – доля участия в работе каждого человека; $Z_{осчi}$ – заработная плата каждого работника.

Степень участия для каждого работника соответствует: для руководителя 1 – 0,4; руководителя 2 и 3 – 0,1; аспиранта 1 и 2 – 0,07 и 0,05 соответственно; магистранта 1 – 0,07; магистранта 2 и 3 – 0,04; студента – 0,07; эксперта – 0,06.

Итоговая группировка бюджета научного исследования представлена в табл. 5.13.

Таблица 5.13 – Группировка затрат проекта по статьям

Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Научные и производственные командировки	Итого плановая себестоимость
1 806	51 979	321 284	38 554,1	79 553,6	35 983,8	529 160,5

Таким образом, бюджет научного исследования с учетом всех приведенных пунктов составит 529 160,5 руб.

5.3.3 Матрица ответственности

Матрица ответственности формируется с целью распределения задач между участниками проекта.

Таблица 5.14 – Матрица ответственности

Этапы проекта	Руководитель проекта	Аспирант	Магистрант	Студент	Эксперт
Установление проблемы и задач, составление технического задания	О	И	И	И	О
Литературный обзор	С	И	И	И	С
Проведение расчетов	С	И	И	И	С
Анализ полученных данных	С	И	И	И	С
Оформление результатов	С	И	О	И	С

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

5.4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

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

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^{исп.i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} \quad (5.7)$$

где $I_{\Phi}^{исп.i}$ – интегральный финансовый показатель разработки; Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения; Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Данный научный проект может быть выполнен в нескольких вариантах. Бюджет одного аналога проекта может быть увеличен за счет применения более совершенного программного обеспечения и объектно-ориентированного языка программирования. Например, использование C++ вместо Delphi 7 или приобретение новой базы данных Oracle. Тогда бюджет проекта составит 1 922 760 руб.

Бюджет второго варианта исполнения проекта можно уменьшить за счет сокращения количества участников проекта, например, одного аспиранта и двух магистрантов. Таким образом, бюджет проекта снизится до 1 470 054,7 руб. Максимальная стоимость проекта с учетом новейшего программного обеспечения и дополнительного экспертного персонала с производства может составить 2 млн. руб.

Рассчитаем интегральные финансовые показатели для различных вариантов исполнения проекта:

$$I_{\Phi}^{мек.разр.} = \frac{167270,8}{2000000} = 0,836 \quad (5.8)$$

$$I_{\Phi}^{учн.2} = \frac{1922760}{2000000} = 0,961 \quad (5.9)$$

$$I_{\Phi}^{учн.3} = \frac{1470054,7}{2000000} = 0,735 \quad (5.10)$$

Полученные величины интегральных финансовых показателей разработки отражают соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разгах.

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

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i \quad (5.11)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки; a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки; b^a_i, b^p_i – бальная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – число параметров сравнения (табл.5.15).

Таблица 5.15 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда инженерно-технического персонала	0,25	5	5	4
2. Удобство в эксплуатации	0,15	4	5	4
3. Помехоустойчивость	0,1	4	5	3
4. Энергосбережение	0,20	4	5	4
5. Надежность	0,20	4	5	3
6. Материалоемкость	0,1	5	5	5
ИТОГО	1	26	30	23

$$I_{тек.пр}^p = 0,15 \cdot 4 + 0,10 \cdot 4 + 0,20 \cdot 4 + 0,20 \cdot 4 + 0,10 \cdot 5 = 3,1 \quad (5.12)$$

$$I_{исп-2}^p = 0,15 \cdot 5 + 0,10 \cdot 5 + 0,20 \cdot 5 + 0,20 \cdot 5 + 0,10 \cdot 5 = 3,75 \quad (5.13)$$

$$I_{исп-3}^p = 0,15 \cdot 4 + 0,10 \cdot 3 + 0,20 \cdot 4 + 0,20 \cdot 3 + 0,10 \cdot 5 = 2,8 \quad (5.14)$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки и аналога определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{тек.пр}^{финр} = \frac{I_{тек.пр}^p}{I_{тек.пр}^ф} \quad (5.15)$$

$$I_{исп-2}^{финр} = \frac{I_{исп-2}^p}{I_{исп-2}^ф} \quad (5.16)$$

$$I_{разр} = \frac{3,1}{0,836} = 3,71 \quad (5.17)$$

$$I_{исп2} = \frac{3,75}{0,961} = 3,90 \quad (5.18)$$

$$I_{исп3} = \frac{2,8}{0,735} = 3,81 \quad (5.19)$$

Сравнительная эффективность проекта составит:

$$\mathcal{E}cp_1 = \frac{I_{тек.пр}^{финр}}{I_{исп-2}^{финр}} = \frac{3,71}{3,90} = 0,95 \quad (5.20)$$

$$\mathcal{E}cp_2 = \frac{I_{тек.пр}^{финр}}{I_{исп-3}^{финр}} = \frac{3,71}{3,81} = 0,97 \quad (5.21)$$

Таблица 5.16 – Сравнительная эффективность разработки

№	Показатели	Тек.проект	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,836	0,961	0,735
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,1	3,75	2,8
3	Интегральный показатель эффективности	3,71	3,90	3,81
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения		0,95	0,97

Сравнение значений интегральных показателей из табл.5.16 позволяет сделать вывод, что наиболее эффективным вариантом решения поставленной задачи в диссертации является вариант 2, то есть необходимо применение более совершенных методов программирования и использования более нового программного обеспечения.

6 Социальная ответственность

6.1 Производственная безопасность

Процессы нефтепереработки реализуются с использованием сложных технологий, высокопроизводительного оборудования и широкой номенклатуры сырьевых материалов. Как правило, установки переработки сырья представляют собой крупногабаритные аппараты, эксплуатация которых зачастую сопровождается высоким уровнем вибраций, шума, а также ультра- и инфразвука. Вовлекаемое технологическое сырье представляет собой легковоспламеняющиеся, а иногда и высокотоксичные вещества.

На всех нефтеперерабатывающих предприятиях имеется автоматизированная система учета и контроля, электронно-вычислительное оборудование, в связи с чем ухудшаются условия труда и степень воздействия на организмы работников.

Охрана здоровья рабочих и служащих в процессе исполнения трудовых обязанностей закреплена в трудовом законодательстве. Соблюдение требований безопасности выпускаемых машин, оборудования, инструментов столь же обязательно, как и основных технико-экономических параметров. Необходимость изучения основных понятий безопасности жизнедеятельности и охраны труда вызвана стремительно развивающимся научно-техническим прогрессом и является одной из наиболее актуальных тем на сегодняшний день.

6.1.1 Анализ вредных факторов, которые может создать объект исследования

Объектом исследования данной работы является установка производства низкотемпературных дизельных топлив – каталитической депарафинизации дизельного топлива. При обслуживании такой установки могут возникнуть

следующие вредные и опасные производственные факторы: повышенная загазованность и запыленность рабочей зоны; повышенная или пониженная температура поверхности оборудования или воздуха рабочей зоны; повышенный уровень шума и вибраций; ультра- и инфразвуковых колебаний; повышенная напряженность электрического или электромагнитного полей; высокое напряжение в электрической цепи; недостаточная освещенность и т.д.

Вредные вещества

Основными веществами, с которыми работает персонал данной установки, является прямогонная дизельная фракция, продуктовая дизельная фракция 240-360°C, бензин и углеводородный газ. По [15], требования безопасности дизельного топлива разных марок соответствуют данным, приведенным в табл. 6.1.

Таблица 6.1 – Требования безопасности дизельного топлива

Характеристика	Значение
Плотность по воздуху, кг/м ³	850
Предельно-допустимая концентрация паров алифатических УВ, мг/м ³	
В рабочей зоне	300
Класс опасности	4
Действие на организм	Раздражение слизистой оболочки глаза и кожи. Постоянный контакт вызывает хронические экземы и острые воспаления
Температура самовоспламенения, °C:	
-марки Л, Е	300
-марки З	310
-марки А	330

Бензины содержат в своем составе до 20% ароматических соединений, являющихся токсичными и действующими через органы дыхания. По [82] требования безопасности бензина разных марок соответствуют данным, приведенным в табл. 6.2.

Таблица 6.2 – Требования безопасности бензина неэтилированного

Характеристика	Значение
Плотность по воздуху, кг/м ³	725-780
Предельно-допустимая концентрация паров, мг/м ³ В рабочей зоне	100
Класс опасности	4
Действие на организм	Обладает наркотическим действием, раздражают верхние дыхательные пути, слизистую оболочку глаз и кожу человека. Постоянный контакт с бензинами может вызвать острые воспаления и хронические экземы
Температура самовоспламенения, °С:	255-370

Помимо этого, в процессе может происходить выделение сероводородного газа и аммиака. Сероводород – высокотоксичный нервный яд, вдыхание которого в концентрации 1000 мг/м³ и выше может привести к смерти. При хроническом отравлении сероводородом у человека наблюдается расстройство нервной, сердечно – сосудистой системы, органов пищеварения и дыхания, ПДК – 10 мг/м³. Аммиак может вызвать поражения слизистых оболочек, а также привести к сердечной и легочной недостаточности и летальному исходу. ПДК – 20 мг/м³ [88].

Отклонение показателей микроклимата

Основными параметрами микроклимата является температура, относительная влажность и скорость воздуха. Микроклимат оказывает влияние на самочувствие человека, его трудоспособность и протекания физиологических процессов в течение 8-ми часовой рабочей смены.

Для оценки метеоусловий в помещениях производят измерения температуры, влажности, запыленности, скорости движения воздуха.

Выполняемая работа относится к категории Ia по тяжести выполняемых работ, производится сидя и сопровождается незначительным физическим напряжением. Для данной категории работ определены оптимальные и допустимые границы основных параметров микроклимата, которые приведены в табл. 6.3. и 6.4. [90].

Таблица 6.3. Оптимальные параметры микроклимата на рабочем месте

Период года	Категория работ	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, φ%	Скорость движения воздуха
Холодный	Ia	22-24	21-25	60-40	0,1
Теплый	Ia	23-25	22-26	60-40	0,1

Таблица 6.4 –Допустимые параметры микроклимата на рабочем месте

Период года	Категория работ	Температура воздуха, °С		Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, φ%	Скорость движения воздуха	
		Диапазон ниже оптимальных величин	Диапазон выше оптимальных величин			Для диапазона температур воздуха ниже оптимальных величин, не более	Для диапазона температур воздуха выше оптимальных величин, не более
Холодный	Ia	20,0-21,9	24,1-25,0	19,0-26,0	15-75	0,1	0,1
Теплый	Ia	21,0-22,9	25,1-28,0	20,0-29,0	15-75*	0,1	0,2

Производственная вибрация

Источниками вибрации на исследуемом производственном объекте могут служить насосы, технологическая установка, а также транспорт при перемещении операторов по территории завода. В соответствии с [84] данный объект можно отнести к категориям 3 «а» и 3 «в», так как, с одной стороны, имеются работники непосредственно на установке депарафинизации с воздействием вибрации насосов и установки, а с другой стороны, имеются работники в диспетчерской, операторной и лаборатории, занимающиеся умственным трудом.

Длительное вибрационное воздействие может привести к снижению работоспособности, нарушению функций центральной нервной системы, опорно-двигательного аппарата и др. [74]

Гигиенические допустимые уровни вибрации регламентируют ГОСТ 12.1.012-90 "Вибрационная безопасность. Общие требования", а также СН 2.2.4/2.1.8.566–96 по значениям виброускорения, виброскорости и их логарифмических уровней в децибелах.

Для снижения воздействия вибрации на работников необходимо размещение оборудования и машин с минимизацией уровней вибрации; введением ограждений и средств виброзащиты на рабочих местах; введением режимов отдыха; санитарно-профилактическими мероприятиями.

Повышенный уровень шума

Длительное воздействие звуковых волн отрицательно влияет на нервную систему человека, вызывает потерю остроты слуха и зрения, повышает давление и приводит к профессиональным заболеваниям. Источниками производственного шума могут служить технологическое оборудование, инструменты или машины.

В производственном помещении и на территории предприятия допускаются такие уровни звукового давления (табл.6.5) с соответствующим уровнем звука 80 дБА [78]:

Таблица 6.5 – Допустимые уровни звукового давления

Среднегеометрическая частота октавных полос, Гц	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000
Уровень звукового давления, дБ	103	96	91	88	85	83	81	80

Для измерения уровня шума применяют шумомеры (TESTO AG, Center, АКТАКОМ) с микрофоном и преобразователем в электрический сигнал.

Для защиты от шума пользуются ограждающими конструкциями с требуемой звукоизоляцией; звукопоглощающими конструкциями (кулисы, облицовки); звукоизолирующими кожухами на шумных агрегатах и др.

Недостаточная освещенность

В дневное время производство освещается естественным светом. Требования к освещенности представлены в [91]. Искусственная освещенность

производства зависит от точности выполняемых работ, расстояния до установок, степени светлоты, размеров объектов и т.д. (табл.6.6).

Аварийное освещение должно составлять не менее 5% от нормы рабочего освещения. При этом допускается питание от сети рабочего освещения при его автоматическом включении от независимого источника.

Таблица 6.6 – Санитарные нормы уровня освещенности рабочих поверхностей

Освещаемые объекты	Освещённость рабочих поверхностей или минимальная освещённость в горизонтальной плоскости, лк
Кабинеты и рабочие комнаты	300
Химическая лаборатория	500
Операторная	200
Насосные блоки	150
Технологические площадки	20
Пожарные проезды, дороги	0,5
Пешеходные дорожки	0,5
Ступени и площадки лестниц и переходных мостиков	3
Площадки перед зданиями, подъезды и проходы к зданиям, стоянки транспорта	2
Места расположения маркировочных щитков, надписей, предупреждающих знаков и знаков безопасности	
- при использовании люминесцентных ламп	150
- при использовании ламп накаливания	50
Фотолюминесцентные знаки безопасности	25

Повышенный уровень электромагнитных полей

На нефтеперерабатывающем предприятии электромагнитные поля (ЭМП) могут формироваться из-за наличия контрольно-измерительных приборов, воздействия технологических установок, систем передачи и распределения электроэнергии (трансформаторы, линии электропередач), различные приборы с потреблением электроэнергии.

Предельно допустимые уровни воздействия магнитных и электромагнитных полей в зависимости от таких факторов, как время работы, локальное или общее воздействие, режим генерации поля и др. указаны в [92].

6.1.2 Анализ опасных факторов, которые может создать объект исследования

Взрывобезопасность

В соответствии с приказом [96] на нефтеперерабатывающем производстве необходимо деление технологических блоков по категориям взрывоопасности (I, II, III) в соответствии с техническими расчетами (по энергетическому потенциалу и массе парогазовой среды), при этом категория взрывоопасности должна быть обоснована в проектной документации. В соответствии с той или иной категорией, дается обоснование по применению эффективных мер защиты и предотвращения взрывоопасности.

Требования по взрывобезопасности к технологическому оборудованию включают в себя защиту оборудования от взрывоопасности внутри и защиту оборудования от разрушения и ограничение вредных выбросов в атмосферу при разгерметизации. При этом данную безопасность обеспечивают технологические регламенты с указанием предельно-допустимых значений концентраций взрывоопасных смесей и веществ. Безопасного ведения отдельного технологического процесса добиваются путем:

- подбора оптимальных сырьевых смесей для избегания превышения предельно-допустимых концентраций;
- введения инертных разбавителей в смесь для предотвращения взрывов;
- рационализации гидродинамических режимов установок и подбора оптимальных технологических параметров процесса;
- надежного энергообеспечения и др.

Производственный процесс проектируется так, чтобы возможность возникновения взрыва на любом взрывоопасном участке не превышала значение 10^{-6} в течение года [83]. Взрывоопасность среды характеризуется температурой вспышки, самовоспламенения, скоростью распространения пламени, минимальным содержанием кислорода, минимальной энергией зажигания и др.

При взрыве смеси на участке образуется ударная волна, от избыточного давления которой зависит степень разрушения строительных конструкций, коммуникаций, оборудования и травм. Максимальные значения избыточного давления во фронте ударной волны составляют при взрыве газовоздушной и паровоздушной смеси – 800 и 100-200 кПа соответственно, пыли – 700 кПа. При этом для человека безопасным считается давление менее 10 кПа, тогда как при значениях более 100 кПа он получает травмы, несовместимые с жизнью [74].

Возможность взрыва на производстве предупреждают проведением безопасных мер, к которым относится герметизация оборудования; вентиляция производственных и хозяйственных помещений; удаление взрывоопасной среды; контроль состава и концентрации воздушной смеси в воздухе и др.

Электробезопасность

Источником электроопасности на предприятии могут быть электрические сети, оборудование, питающееся от сети, и инструменты, а также вычислительная и организационная техника.

Для протекания непрерывного технологического процесса необходимо обеспечить его электробезопасным оборудованием, создать благоприятные условия труда для человека, связанного с электричеством.

Основные опасности, обусловленные электрическим током:

1. Опасность напряжения прикосновения – при прикосновении человека к неизолированным токоведущим частям электроустановок, находящихся под напряжением.
2. Опасность напряжения перехода – при прикосновении человека к нетоковедущим металлическим частям электроустановок, находящихся под напряжением.
3. Опасность токов короткого замыкания.

При нарушении правил эксплуатации или неисправности электрооборудования возникает опасность воздействия электрического тока на

человека. Электробезопасность обеспечивается в соответствии с [85] и относится к особо опасной категории.

Основными техническими способами и средствами защиты от поражения электрическим током являются:

- защитное зануление;
- выравнивание потенциалов;
- защитное заземление;
- электрическое разделение сети;
- изоляция токоведущих частей;
- оградительные устройства и другое.

Также используются электрозащитные средства, такие как: изолирующие штанги, клещи (для работы с заземлением и предохранителями); изолирующие устройства; диэлектрические перчатки, галоши, ковры, накладки; экранирующие комплекты; оградительные устройства и диэлектрические колпаки; плакаты и знаки безопасности и т.д. [79].

6.1.3 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов

Ниже будут приведены мероприятия и средства защиты исследователя в соответствии с вышеперечисленным (см. п. 1.2) списком опасных факторов на рабочем месте.

Пожаробезопасность. В соответствии с Федеральным Законом от 22.07.2008 [97] система обеспечения пожарной защиты включает в себя систему предотвращения пожара, систему противопожарной защиты, а также комплекс необходимых мероприятий по обеспечению безопасности. Так как на рабочем месте вероятно возникновение пожаров класса А и В, то основными требованиями к созданию эффективной пожаробезопасности будут являться:

А) Применение вентиляционных систем и систем, которые будут исключать распространение горючей среды в помещении;

Б) Установка систем пожарной сигнализации, оповещения и управления при эвакуации;

В) Устройство необходимых путей эвакуации людей;

Г) Применение систем коллективной и индивидуальной защиты (противодымная защита, незадымляемые лестничные клетки, противогазы);

Д) Применение первичных средств пожаротушения (огнетушители порошковые, пенные, углекислотные и др., пожарные краны, песок, асбестовое одеяло);

Е) Проведение первичного инструктажа по технике безопасности и правилам пользования средствами пожаротушения.

Электробезопасность. В соответствии с [85] электробезопасность должна обеспечиваться путем организационных и технических мероприятий, а также техническими способами и средствами защиты.

А) Для обеспечения защиты при поражении электрическим током должны использоваться способы защитного заземления и зануления;

Б) Необходима защитная изоляция всех проводов, наличие рубильников;

В) Необходимо проведение первичного инструктажа по технике безопасности и оказанию первой доврачебной помощи при поражении электрическим током.

Освещенность. В соответствии с [91] на рабочем месте необходимо проведение нормированного искусственного освещения с использованием разрядных либо ламп накаливания по шкале освещенности.

6.2 Экологическая безопасность

6.2.1 Анализ возможного влияния объекта исследования на окружающую среду

По классификации промышленных предприятий в зависимости от характера производства, нефтеперерабатывающие производства относятся к I классу санитарно-защитной зоны химических производств [93].

Нефтеперерабатывающее производство так или иначе отрицательно влияет на атмосферу путем сброса газовых, жидких или твердых отходов. В случае исследуемого нефтеперерабатывающего производства влияние на гидросферу и литосферу в виде сброса жидких и твердых остатков (шлама) отсутствует.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия таких вредных газов, как оксид углерода и серы указаны в [88,89].

6.2.2 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды

Технический прогресс в области промышленных технологий, к сожалению, часто приводит к обратному эффекту по отношению к природе и окружающей среде. Поэтому в 21 веке основным направлением в развитии нефтеперерабатывающих технологий является их усовершенствование в направлении ресурсо- и энергосбережения, а также малоотходности производства. Основопологающей мерой для уже существующих и строящихся производств является нормирование уровней энергетического, химического и других загрязнений, превышение которых недопустимо в той или иной местности [77].

Контролю должны подвергаться все места временного хранения отходов, образующихся на предприятии, и отходов потребления, с учётом их физико-химических свойств.

Малотоксичные отходы, не обладающие высокой реактивной способностью, которые хранятся на территории предприятия при соблюдении санитарных норм и правил и своевременно вывозятся либо утилизируются, не включаются в план-график контроля. По отношению к этим отходам должен проводиться визуальный контроль за соблюдением правил хранения и своевременным вывозом, который осуществляется в соответствии с инструкцией «Порядок сбора, хранения и транспортировки отходов», разработанный на предприятии. Визуальный контроль проводится также

госинспекторами местного комитета по охране окружающей среды и представителями Центра санэпиднадзора.

Для борьбы с загрязнением атмосферы на каталитической установке применяют следующие меры:

- воздух, с компрессорных установок проходит очистку в центробежных циклонах, после чего сбрасывается в атмосферу;
- газы, которые не могут быть использованы в дальнейшем для переработки, подаются на факельную установку;
- совершенствование производства и создания новых технологий (например, безотходная технология для совместного получения АИ-93 и А-76, переход на производство неэтилированного бензина, уменьшение ароматических углеводородов в бензине);
- каталитический дожиг выбросов;
- использование котлов утилизаторов для утилизации тепла отходящих газов с целью снижения теплового загрязнения атмосферы;
- сооружение линий аварийных сбросов давления в факельную линию.

6.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

6.3.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований

Пожаровзрывоопасность

Исследуемый процесс проводится с использованием оборудования, работающего при высоких давлениях (порядка 6-8 МПа) и высоких температурах. По различным причинам, которые могут включать в себя разгерметизацию оборудования, неправильное ведение процессом из-за человеческого фактора, физический износ аппаратуры, скопление газов,

возможна авария, сопровождаемая взрывами огромной ударной волны. В соответствии с [86] поражающими факторами такого производства могут быть физические (ударная волна, тепловое излучение и др.), так и химические факторы (токсическое воздействие вредных веществ).

Последствия таких техногенных аварий, как правило, оцениваются различными методами, заключающимися в определении размеров зоны поражения, степени поражения людей или нанесенного ущерба [76]. Основным фактором при этом является избыточное давление ударной волны.

На заводе возможны взрывы топливновоздушных смесей или парогазовоздушного облака, которые могут воспламеняться и распространять пожар на большие расстояния. Это может происходить при испарении разлившейся горючей жидкости – нефти, бензина, ароматики и т.д. При взрыве аппаратов под давлением в энергию взрыва переходит не только химическая энергия горючего газа, но и потенциальная энергия сжатого газа [76]. На установке процесс ведется в среде водородсодержащего газа и сероводорода, что может приводить к возникновению межкристаллитной водородной и сероводородной коррозии оборудования и трубопроводов, что в свою очередь приводит к разгерметизации оборудования. Условия проведения технологического процесса - высокие температура и давление - усиливают коррозию.

Розлив токсичных продуктов производства и выброс опасных химических веществ

При взрыве или разгерметизации оборудования может произойти утечка жидких промежуточных или конечных продуктов установки с возможностью их попадания в атмосферу или гидросферу. Также в воздух могут попасть опасные и вредные вещества, такие как оксиды серы или азота, а также сероводородный газ. Это может привести к распространению токсичных веществ по воздуху в близлежащие населенные пункты, стать причиной распространения респираторных и других заболеваний.

6.3.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС

На рабочем месте исследователя. Согласно [98] не электротехническому персоналу, выполняющему работы, при которых может возникнуть опасность поражения электрическим током, присваивается группа I по электробезопасности.

Пожарная безопасность обеспечивается системой предотвращения пожара и системой пожарной защиты [99]. На кафедре размещены таблички с указанием номера телефона вызова пожарной охраны, кроме того размещен схематичный план эвакуации людей при пожаре; дополнительно разработана инструкция, определяющая действия персонала в случае возникновения очага возгорания. Согласно Статье 11 [100] установлен и выполняется запрет на курение в помещении. Определен порядок хранения и уборки отходов химических веществ, так как они используются рядом с рабочим местом. В соответствии с требованиями пожарной безопасности и охраны труда, проводится регулярный инструктаж и проверка знаний по технике безопасности на рабочем месте. Помещение оснащено первичными средствами пожаротушения: огнетушители, лопаты, ящики с песком, асбестовые одеяла.

В случае возникновения пожара, необходимо предпринять следующие меры: обесточить помещение, вызвать службу пожарной охраны. При возгорании электроприбора – накрыть его асбестовым одеялом или другим плотным материалом и дожидаться прекращения горения. Затем воспользоваться порошковым огнетушителем. Если масштабы возгорания велики, то необходимо закрыть дверь в горящее помещение, чтобы снизить скорость распространения огня, соблюдать спокойствие и эвакуироваться.

На производстве. 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;
- применяемые, обращающиеся и получаемые вещества не обладают способностью быстро и спонтанно полимеризоваться, реагировать с водой, саморазогреваться и самовоспламеняться, не склонны к произвольному термическому разложению при высоких температурах и давлениях;
- на установке отсутствуют открытые поверхности аппаратов и трубопроводов с температурой выше температуры самовоспламенения обрабатываемых веществ;
- контроль и управление процессом осуществляется автоматически и дистанционно из операторной с использованием электронной системы приборов;
- предусмотрены система аварийного освобождения аппаратов от нефтепродукта в аварийную емкость и аварийный сброс на факел;
- на наружной установке, где расположено оборудование, в котором обращаются взрывопожароопасные вещества, предусмотрены датчики загазованности, сигналы от которых поступают в операторную.

В соответствии с требованием норм по пожаротушению на установке должны быть предусмотрены первичные и стационарные средства пожаротушения, а также пожарная сигнализация.

Согласно технологическому регламенту установки предусмотрены следующие средства пожаротушения:

- первичные средства пожаротушения (огнетушители – пенные ОХП-10, корьюшковые ОПУ-10, 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;
- лафетные стволы на лафетных вышках (4 вышки);
- пожарные краны в помещении компрессорной.
- для печей предусмотрена система паротушения, а вокруг печей предусмотрена паровая завеса, включающаяся автоматически по сигналу загазованности на наружной установке.

Предотвращение распространения пожара на предприятии – это сложная задача, так как персоналу необходимо грамотно определить истинную причину возникновения пожара и быстро на нее среагировать. Действиями персонала и технических работников при возникновении пожара являются:

- Немедленное оповещение пожарных служб о происшествии;
- Принятие усиленных мер по эвакуации людей с одновременным установлением причины пожара и его тушением с помощью всех перечисленных выше средств.

Для локализации проливов опасных веществ и предотвращения их испарения и воспламенения применяется покрытие розливов пеной, песком, водяным паром, асбестовым полотном.

Для исключения растекания нефтепродуктов по территории установки группы аппаратов имеют защитные ограждения в виде бетонных бортиков.

Для исключения разгерметизации оборудования по причине коррозии на установке предусмотрены следующие решения: конструкционные материалы, применяемые на установке, по коррозионной стойкости и работоспособности в условиях высоких давлений и температур соответствуют условиям эксплуатации; реакторы имеют внутреннее защитное покрытие; с целью своевременного проведения ремонта установки осуществляется контроль за соблюдением графиков планово-предупредительных ремонтов (ППР) оборудования установки со стороны технических служб; после проведенных

ремонтпроводится опрессовка технологических трубопроводов, проверка аппаратов на герметичность.

Для исключения разгерметизации оборудования и трубопроводов с целью предупреждения аварийных выбросов опасных веществ на установке предусмотрено:

- постоянный контроль параметров технологического режима установки, не допускающий превышения реальных значений температур и давлений над паспортными данными;

- применяется прокладочный материал высокого качества (паронит, фторопласт, алюминий), обеспечивающий необходимую герметичность разъемных соединений в течение межремонтного периода эксплуатации установки;

- защита оборудования от превышения давления осуществляется системой предохранительных клапанов, сброс от которых производится в закрытую факельную систему через факельную емкость.

6.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Охрана труда в нашей стране является неотъемлемой частью рабочей и производственной деятельности. Составные части производственной безопасности отражены в нормативно-правовых источниках, которыми пользуются все организации организационно-правовых норм. Отношения, в которые вступают работники, основываются на трудовом праве.

Высшей силой и основой правового законодательства по охране труда является Конституция РФ [102]. Трудовой Кодекс [101] РФ имеет основные требования, направленные на урегулирование и создание безопасных условий труда. Согласно данному Кодексу, в частности статье 212 ТК РФ, а также в соответствии с [87] работодатель должен обеспечить безопасность труда,

включая средства индивидуальной и коллективной защиты, выплаты и компенсации, женский труд и др.

Контроль эффективности мероприятий по охране труда проводится специальными органами. Сюда относятся ФЗ № 134-ФЗ от 8.08.01 г. «О защите прав юридических лиц и индивидуальных предпринимателей при проведении государственного контроля (надзора)», приказ МЧС №132 «Инструкция по организации и осуществлению пожарного надзора в Российской Федерации», приказ МЗ № 228 «О порядке проведения мероприятий по контролю при осуществлении государственного санитарно-эпидемиологического надзора» и др.

За состоянием безопасности труда ведется надзор различными органами государства, ведомств и общества, такими как Прокуратура РФ, Федеральные надзоры России в разных областях, Госкомсанэпиднадзор, Рострудинспекция. Также немалое значение имеют профсоюзы РФ, осуществляющими надзор и контроль за соблюдением условий безопасности труда на производстве через техническую инспекцию труда.

6.4.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства

К специальным правовым нормам при данном типе исследований можно отнести ст.251 ТК РФ о применении норм к категориям работников, которые выполняют работу в специальных природно-климатических условиях. Так как исследования проводятся в г. Томск, приравненном к районам Крайнего Севера, то имеются некоторые льготы в виде надбавочного коэффициента при получении заработной платы или стипендиальных выплат.

Заключение

Анализ литературы показал, что существующие на сегодняшний день технологии производства зимнего и арктического дизельного топлива являются не достаточно экономически эффективными и обоснованными. Часть этих процессов не представляет возможности полного и безостаточного вовлечения сырья, например, смешение дизельной фракции с керосиновой, уменьшение температуры конца кипения фракции путем экстракции некоторых соединений. Другая часть может оказаться слишком дорогостоящей в больших масштабах производства, например применение депрессорных присадок. Поэтому процесс каталитической депарафинизации, основанный на селективном превращении неразветвленных алканов в изо-соединения, имеющие более низкие значения температур застывания, помутнения и предельной фильтруемости, становится все более широко используемым на нефтеперерабатывающих производствах. Преимущество этого процесса перед конкурентной ему технологией изомеризационной депарафинизации заключается в стоимости катализатора, составляющую большую часть расходов производства. Такой процесс позволяет получать марки зимнего и арктического дизельного топлива, соответствующие требованиям ГОСТ и европейский стандартов по низкотемпературным характеристикам и содержанию серы.

Основная проблема, возникающая при эксплуатации промышленных установок данного процесса – это сложность оптимизации технологических параметров ввиду нестационарности процесса. Реакции протекают в динамическом режиме в неподвижном слое бифункционального катализатора. Катализатор, как правило, со временем теряет свою активность из-за протекания побочных реакций, ведущих к необратимому закоксовыванию кислотных и металлических активных центров катализатора.

Математическая модель процесса каталитической гидродепарафинизации, разработанная на основе термодинамических и кинетических закономерностей основных и побочных процессов, протекающих

на поверхности катализатора, а также учитывающая факторы нестационарности процесса, такие как дезактивация катализатора, меняющийся состав сырья установки, варьирующиеся технологические параметры, позволяет решить одновременно несколько задач. Во-первых, оптимизировать технологические режимы реактора с учетом состава сырья, с возможностью получения высокого выхода дизельного топлива (до 86%) требуемого качества, низкого выхода углеводородных газов (1-2%), а также минимизации количества кокса, накопленного на поверхности катализатора. Во-вторых, модель позволяет прогнозировать технологические условия в реакторе с целью получения оптимальных параметров, которые помогут сохранить ресурс катализатора на максимально продолжительный срок. В-третьих, применение модели для расчетов взаимосвязанных аппаратов системы «реактор-колонна стабилизации» делает возможным повышение энерго- и ресурсоэффективности этой системы с целью избежать повышенной коррозии и продлить срок службы оборудования.

Разработанная математическая модель адекватна реальному процессу, что было доказано путем сравнения экспериментальных и расчетных по модели данных по составам сырья, – максимальная погрешность расчетов составила 5 %, что не превышает погрешности хроматографического анализа. А, следовательно, модель применима для оптимизации процесса в интервалах допустимых промышленных параметров (расход сырья 280-325 м³/ч, температура 345-375 °С) и прогнозирования выхода продуктов и активности катализатора на долгосрочный период.

Список публикаций

1. Иванчина Э.Д. , Белинская Н.С. , Францина Е.В. , Попова Н.В. , Луценко А.С., Аверьянова Е.В. Прогнозирование активности катализатора процесса депарафинизации дизельных топлив на установке ооо «кинеф» методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. - №4. – с. ??
2. Иванчина Э.Д. , Белинская Н.С. , Францина Е.В. , Попова Н.В. , Кошутин С.Н. Математическое моделирование и оптимизация процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций и атмосферного газойля // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2016. - №6. – с. 37-46.
3. Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Ivanchina E.D., Popova N.V., Belozertseva N.E. Determination of optimal temperature of catalytic dewaxing process for diesel fuel production [Electronic Resources] // Petroleum and Coal. – 2016. – Vol.58 – №7. – p. 695-699. Mode of access: <http://www.vurup.sk/sites/vurup.sk/archivedsite/vurup.sk/pc/slovak.html>
4. Frantsina E.V., Belinskaya N.S., Popova N.V. Development of the mathematical model of diesel fuel catalytic dewaxing process taking into account factors of nonstationarity (article num. 01023) // MATEC Web of Conferences. – 2016. – Vol. 85. – p. 1-5.
5. Frantsina E.V., Belinskaya N.S., Popova N.V., Mityanina O.E. Research of diesel fuels dewaxing process via mathematical model (Article num. 060017) // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1772. – p. 1-7.
6. Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Ivanchina E.D., Popova N.V., Zyryanova I.V., Averjyanova E.V. Intensification and forecasting of low-pour-point diesel fuel production via modelling reactor and stabilizer column at industrial unit (Article num. 012062) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – Vol. 43. – p. 1-6.
7. Belinskaya N.S., Popova N.V., Zyryanova I.V., Frantsina E.V., Ivanchina E.D. Increase of the product stabilization efficiency in the middle distillate

catalytic dewaxing process // 11th International Forum on Strategic Technology (IFOST-2016): Proceedings: in 2 vol., Novosibirsk, June, 1-3, 2016. – Novosibirsk: NSTU, 2016. – Vol.1 – p. 211-215.

8. Попова Н.В., Францина Е.В., Иванчина Э.Д., Зырянова И.В. Контроль и управление качеством процесса производства дизельных топлив // Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее: сборник научных трудов V Международной конференции школьников, студентов, аспирантов, молодых ученых: в 3 т., Томск, 3-8 октября 2016. – Томск: ТПУ, 2016. – Т.1. – с. 165-169.

9. Popova N.V. Low-temperature properties estimation of diesel fuels with the application of computer modeling system of catalytic dewaxing system // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-тилетию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 4-8 апреля 2016. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т.2. – с. 1167-1169.

10. Popova N.V., Frantsina E.V. Mathematic model of catalytic diesel fuel dewaxing process // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева, посвященной 120-тилетию Томского политехнического университета, Томск, 17-20 мая 2016. – Томск: ТПУ, 2016. – с. 521-522.

11. Zyryanova I.V., Popova N.V., Belinskaya N.S. Influence of technological parameters of stabilization column operation (a part of diesel fuel production unit) on the content of hydrogen sulphide in stable gasoline // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-тилетию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 4-8 апреля 2016. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т.2. – с. 1197-1199.

12. Зырянова И.В., Попова Н.В., Белинская Н.С. Исследование влияния технологических параметров в колонне стабилизации установки

каталитической депарафинизации на содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-тилетию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 4-8 апреля 2016. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т.2. – с. 495-497.

13. Белинская Н.С., Зырянова И.В., Попова Н.В. Повышение эффективности процесса стабилизации на установке каталитической депарафинизации средних дистиллятов // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 26-29 апреля 2016. – Томск: ТПУ, 2016. – Т.2 Химия. – С. 62-64.

14. Белинская Н.С., Луценко А.Н., Попова Н.В. Влияние расхода сырья и температуры на процесс гидродепарафинизации с помощью математической модели // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-тилетию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 4-8 апреля 2016. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т.2. – с. 460.

15. Белинская Н.С., Попова Н.В. Модуль расчета колонны стабилизации производства компонентов зимнего дизельного топлива // Молодежь и современные информационные технологии: сборник трудов XIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Томск, 9-13 ноября 2015. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т.2. – с. 67-68.

16. Попова Н.В., Белинская Н.С. Расчет низкотемпературных свойств дизельных топлив с применением компьютерной моделирующей системы процесса каталитической депарафинизации // Молодежь и современные информационные технологии: сборник трудов XIII Международной научно-

практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Томск, 9-13 ноября 2015. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т.2. – с. 158-159.

17. Белинская Н.С., Францина Е.В., Луценко А.С, Попова Н.В., Зырянова И.В. Математическое моделирование процесса каталитической депарафинизации дизельного топлива // Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения): материалы Всероссийской научной конференции, Самара 3-5 ноября 2016. – Самара СамГТУ, 2016. – с. 36-37.

18. Белинская Н.С., Францина Е.В., Попова Н.В. Оптимизация производства компонентов низкозастывающего дизельного топлива // Современные технологии и научно-технический прогресс: тезисы докладов Международной научно-технической конференции, Ангарск, 20 апреля- 1 июня 2016. – Ангарск: АГТА, 2016. – с. 5-6.

19. Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Попова Н.В., Зырянова И.В. Модернизация колонны стабилизации на установке гидродепарафинизации дизельных топлив // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: Материалы 6-й Международной научно-технической конференции, Омск, 25-30 апреля, 2016. – Омск: ОмГТУ, 2016. – с. 5-6.

20. Belinskaya N.S., Popova N.V., Frantsina E.V., Ivanchina E.D. Mathematical modelling of «Reactor-Stabilization Column» system in catalytic dewaxing of diesel oil cuts and atmospheric gasoil [Electronic Resources] // XXII International Conference on Chemical Reactors(CHEMREACTOR-22): Abstracts, London, September 19-23, 2016. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2016. – p. 175-176 – CD

21. Ivanchina E.D., Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Popova N.V. Optimization of diesel fuel components production using the model of interconnected hydrotreating and hydrodewaxing processes // Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining (STS 2016): II Scientific-Technological Symposium: Abstracts, Belgrad, April 17-23, 2016. - Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2016. – p. 134-135.

22. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016663653 от 13 декабря 2016 г. «Пересчет состава сырья, используемого в процессе каталитической депарафинизации дизельных топлив, из фракционного в углеводородный» / Белинская Н.С., Попова Н.В., Францина Е.В., Иванчина Э.Д.

23. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016663744 от 15 декабря 2016 г. «Моделирование процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив» / Белинская Н.С., Францина Е.В., Попова Н.В., Белозерцева Н.Е., Иванчина Э.Д.

Список использованных источников

1. Адушев М.Н. Современные проблемы нефтеперерабатывающей промышленности России // Вестник Пермского университета. Экономика. – 2015. – № 1. – с.55-68.
2. Бажанов В.А. Производство нефтепродуктов, нефтехимические и химические производства в России: состояние, проблемы, прогнозы // Вестник НГУ. Серия: социально-экономические науки. – 2013. – Т.13. – с. 85-97.
3. Еренков О.Ю. Повышение эффективности процессов химической технологии нефтепереработки // Вестник ТОГУ. – 2010. – № 1. – с. 65-72.
4. Солодова Н.Л., Черкасова Н.И. Тенденции развития нефтепереработки в России // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т.19. – № 21. – с. 57-63.
5. Роль процесса каталитического крекинга в производстве высокооктановых автомобильных бензинов. Шарипов Р.А., Сидоров Г.М., Зиннатулин Р.Р., Дмитриев Ю.К. // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1. – 7 с.
6. Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. – Н.:Техника, 2001. - 384 с.
7. Eduard M., Juma H. Hydrocracking of vacuum residue with solid and dispersed phase catalyst: Modeling of sediment formation and hydrodesulfurization // Fuel Process Technology. 2017. Vol. 159. pp. 320-327.
8. Порошин Ю.Б., Долгий В.И., Матушкин М.А. О направлениях повышения эффективности деятельности промышленного предприятия в условиях модернизации экономики // Вестник СГСЭУ. – Изд-во СГСЭУ.– 2014. – № 1. – с.77-81.
9. Абдуллин А.И., Сираев И.Р. Гидрокрекинг как процесс получения дизельного топлива // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 10. – с. 41-43.

10. Рустамов М.И. и др. Справочник процессов нефтепереработки. Нефтегазовые технологии. – 2005. – №3. – С. 63-93.
11. Ишков А.М., Иовлева Е.Л. Влияние качества дизельного топлива на работоспособность автомобилей // Вестник ИрГТУ. – 2014. – № 10. – с. 193-199.
12. Производство нефтепродуктов, Официальный сайт Минэнерго России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://minenergo.gov.ru/node/1213>.
13. Утам Р. Чаудури. Нефтехимия и нефтепереработка. Процессы, технологии, интеграция: пер. с англ. яз. под ред. И.А. Голубевой, О.Ф. Глаголевой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 432 с., ил.
14. ГОСТ Р 52368-2005. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2009. – 34 с.
15. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2013. – 27 с.
16. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту от 18.10.2011.
17. ГОСТ Р 55475-2013 Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2013. – 12 с.
18. Перспективные процессы производства дизельных топлив для холодного и арктического климата с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками / Груданова А.И., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Сергиенко С.А., Красильникова Л.А., Мисько О.М. // Мир нефтепродуктов. – 2013. – № 13. – с. 3-7.
19. Разработка промышленной технологии производства зимнего дизельного топлива смешиванием дизельной и керосиновой фракции / Афанасьев И.П., Ишмурзин А.В., Талалаев С.Ю., Лебедев Б.Л. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 4. – с. 10-18.

20. Производство зимнего дизельного топлива в России / Лебедев Б.Л., Афанасьев И.П., Ишмурзин А.В., Талалаев С.Ю. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 4. – с. 19-27.
21. Гилева М.В., Кулакова Н.А., Рябов В.Г. Применение депрессорно-диспергирующей присадки при получении дизельного топлива для арктического климата // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2015. – № 4. – с. 147-160.
22. Получение низкозастывающих продуктов методами депарафинизации / Гайнуллин Р.Р., Гизятуллин Э.Т., Солодова Н.Л., Абдуллин А.И. // Вестник КТУ. – 2013. – Т.16. – № 10. – с. 257-265.
23. Безводородная депарафинизация дизельных фракций на цеолитсодержащих катализаторах типа ВЕТА / Овчарова А.С., Князева Е.Е., Савенкова И.В., Овчаров С.Н. // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. – 2013. – № 2. – с. 42-46.
24. Райская Н.В., Тараканов Г.В. Получение низкозастывающих дизельных топлив из газовых конденсатов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 1. – с. 32-34.
25. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. – 320 с.
26. Модификаторы кристаллизации парафинов и их роль в процессах депарафинизации / Мухторов Н.Ш., Горячев Ю.В., Колокольников А.С., Чугунов М.А. // Мир нефтепродуктов. – 2013. – № 11. – с. 23-27.
27. Современное состояние производства низкозастывающих дизельных топлив на заводах России / Митусова Т.Н., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Калинина М.В., Виноградова Т.Я. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 2. – с.6-8.
28. Гидрооблагораживание высокосернистых дизельных фракций / Лахова А.И., Петрова А.Н., Петров С.М., Баранов Д.М. // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18. – № 14. – с. 99-103.

29. Бурюкин Ф.А., Косицына С.С., Савич С.А. Улучшение качества низкозастывающих дизельных топлив в процессе каталитической гидродепарафинизации // Известия Томского политехнического университета. Химия и химические технологии. – 2014. – Т. 325. – № 3. – с.14-22.
30. Rakoczy R.A., Morse P.M. Consider catalytic dewaxing as a tool to improve diesel cold-flow properties // Hydrocarbon Processing. – July 2013. – p. 67-69.
31. Сибаров Д.А., Смирнова Д.А. Катализ, каталитические процессы и реакторы: Учебное пособие. – СПб.: Изд-во «Лань», 2016. – 200 с.: ил.
32. Есипко, Е.А., Мартыросов Р.А., Гончаренко А.Д., Дорогочинский А.З. Каталитическая гидродепарафинизация нефтяных фракций. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982.- 58 с.
33. Кунанбаева И.А. Применение процесса гидрокаталитической депарафинизации для получения низкозастывающего дизельного топлива // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2012. – № 5. – с. 80-83.
34. Киселева Т.П., Алиев Р.Р., Посохова О.М., Целютина М.И. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. Часть 1 // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – № 1. – с. 3-8.
35. Киселева Т.П., Алиев Р.Р., Посохова О.М., Целютина М.И. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. Часть 2 // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – № 1. – с. 3-8.
36. Синтез и исследование физико-химических свойств каталитической системы на основе цеолита ZSM-5 / Шавалеев Д.А., Травкина О.С., Алехина И.Е., Эрштейн А.С., Басимова Р.А., Павлов М.Л. // Вестник Башкирского университета. – 2015. – Т.20. – № 1. – с. 58-65.
37. Jitendra K., Rupali J., Bharat K.M. Applications of zeolite with activities in petroleum refinery // International Journal of Chemistry and Chemical Engineering. – 2013. – V.3. – № 2. – p. 75-80.

38. Разработка новых катализаторов депарафинизации ОАО «АЗК и ОС» для процессов получения низкозастывающих топлив и масел / Киселева Т.П., Скорникова С.А., Колесников С.С., Резниченко И.Д. // Вестник ИрГТУ. Химия и металлургия. – 2013. – № 9. – с. 192-196.

39. Система катализаторов гидроочистки и депарафинизации для получения дизельного топлива ЕВРО / Киселева Т.П., Посохова О.М., Целютина И.М., Резниченко И.Д., Алиев Р.Р., Скорникова С.А.// Катализ в промышленности. – 2014. – № 2. – с. 45-50.

40. Климов О.В. Бифункциональные катализаторы в гидрогенизационных процессах нефтепереработки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – № 19. – с. 59-66.

41. Ерофеев В.И. Применение катализаторов на основе цеолитов типа ZSM-5 в нефтехимии / В. И. Ерофеев, В. В. Горностаев, Л. В. Адяева, Н. В. Тихонова // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы III Всероссийской научной конференции. – 2004. – с. 332-333.

42. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов: Математические модели и их применение. – М.: Наука, 2001. – 334 с.: ил.

43. Bas M. V., Petr S., Thomas F. v.d. Z. Catalyst deactivation during thiophene HDS: The role of structural sulfur // Applied Catalysis A. – 2007. – General 318. – p.28-36.

44. Coke formation on the surface of Ni/HZSM-5 and Ni-Cu/HZSM-5 catalysts during bio-oil hydrodeoxygenation / Yu L., Changen Z., Youggang L., Songshan T. et al // Fuel. – 2017. – Vol. 189. – p. 23 – 31.

45. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Часть 1 // Герасимова Д.Н., Фадеев В.В., Логинова А.Н., Лысенко С.В. // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 2015. – № 1. – с. 27-54.

46. Seung-Woo L., Son-Ki I. Hydroisomerization and hydrocracking over platinum loaded ZSM-23 catalysts in the presence of sulfur and nitrogen compounds for the dewaxing of diesel fuel // Fuel. – 2014. – Vol. 134. – p. 237-243.

47. Effect of metal–acid site balance on hydroconversion of decalin over Pt/Beta zeolite bifunctional catalysts. Carlos A. A. M., Denise C., Jose L. Z., Dilson C. // *Fuel*. – 2015. – Vol. 160. – p. 71–79.

48. Changing the Si distribution in SAPO-11 by synthesis with surfactants improves the hydroisomerization/dewaxing properties / T. Blasco, A. Chica, A. Corma, W.J. Murphy, J. Agúndez-Rodríguez, J. Pérez-Pariente. // *Journal of Catalysis*. – 2006. – Vol. 242. – p. 153–161.

49. Hydroisomerization activity and selectivity of n-dodecane over modified Pt/ZSM-22 catalysts / Gang Wang, Qianjie Liu, Weiguang Su, Xiujie Li, Zongxuan Jiang, Xiangchen Fang, Chongren Han, Can Li. // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 335. – p. 20–27.

50. Груданова А.И. Повышение эффективности производства низкозастывающих дизельных топлив регулированием состава катализаторов термогидрокаталитических процессов: дисс. ...канд. техн. наук. – Москва, 2015. – 182 с.

51. Исследование закономерностей превращения углеводородов в реакторах риформинга и гидродепарафинизации с целью увеличения ресурса перерабатываемого сырья методом математического моделирования / Белинская Н.С., Силко Г.Ю., Иванчина Э.Д. [и др.] // *Фундамент. исследования*. – 2013. – № 8. Ч. 3. С. 534-538.

52. Интеллектуализация нефтеперерабатывающих процессов с использованием компьютерных моделирующих систем / Е.Н. Ивашкина, И.М. Долганов, Э.Д. Иванчина, М.В. Киргина, С.А. Фалеев, А.В. Кравцов // *Известия Томского политехнического университета*. – 2011. – Т. 319. – № 5. – с. 80-86.

53. Повышение технико-экономической эффективности работы промышленной установки ЛЧ-35-11/1000 методом математического моделирования / Молотов К.В., Фалеев С.А., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Шарова Е.С., Дементьев А.Ю. // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2009. – № 12. – с. 3-7.

54. Математическое моделирование и оптимизация процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций и атмосферного газойля / Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Францина Е.В., Попова Н.В., Кошутин С.Н. // Мир нефтепродуктов. – 2016. – № 6. – с. 37-46.

55. Разработка формализованной схемы превращений углеводородов и кинетической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив / Белинская Н.С., Силко Г.Ю., Францина Е.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т.322. – № 3. – с. 129-133.

56. Роль метода математического моделирования в повышении эффективности нефтехимических процессов. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Белинская Н.С., Долганова И.О. // Проблемы геологии и освоения недр. Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В. А. Обручева и 130-летию академика М. А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школ. Том 1: Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – 854 с.

57. Этапы построения математической модели производства дизельного топлива. Силко Г.Ю., Белинская Н.С., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. // Проблемы геологии и освоения недр. Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В. А. Обручева и 130-летию академика М. А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. Том 1: Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – 854 с.

58. Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Silko G.J. Some stages of hydrodewaxing process modeling // Сборник научных статей международной молодежной школы-семинара "Ломоносовские чтения на Алтае". – 2012. – с. 131-137.

59. Белинская Н.С. Совершенствование работы сопряженной системы «реактор – колонна стабилизации» процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций нефти методом математического моделирования: дисс. ...канд. техн. наук. – Томск, 2015. – 170 с.

60. Research of diesel fuels dewaxing process via mathematical model. Evgeniya F., Nataliya B., Natalya P., and Olga M. // AIP Conference Proceedings. 2016. Vol. 1772. doi: 10.1063/1.4964597

61. Belinskaya N.S. Mathematical modelling and optimization of catalytic dewaxing of diesel oil cuts and atmospheric gas oil // PetCoal. – 2016. – № 58. – p. 126-134.

62. Frantsina E.V., Belinskaya N.S., Popova N.V. Development of the mathematical model of diesel fuel catalytic dewaxing process taking into account factors of nonstationarity // MATEC Web of Conferences. 2016. Vol. 85. doi: 10.1051/matecconf/20168501023.

63. Frantsina E.V., Belinskaya N.S., Afanasyeva D.A. Prediction of resource base increase of catalytic dewaxing by a mathematical modeling method // PetCoal. – 2017. – Vol. 59. – pp. 82-88.

64. Monitoring and quality control of diesel fraction production process. Frantsina E.V., Belinskaya N.S., Lutsenko A.S., Popova N.V. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol. 189. doi: 10.1088/1757-899X/189/1/012002.

65. Силко Г.Ю., Белинская Н.С., Киселева С.В. Исследование закономерностей процесса каталитической депарафинизации с использованием метода математического моделирования // XI Межд.конф.студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск. 22-25 апреля. – 2014. – с. 480-482.

66. Increase of the product stabilization efficiency in the middle distillate catalytic dewaxing process. Belinskaya N., Popova N., Zyryanova I., Frantsina E., Ivanchina E. // 11th International Forum on Strategic Technology (IFOST-2016):

Proceedings: in 2 vol., Novosibirsk, June, 1-3, 2016. – Novosibirsk: NSTU, 2016. – Vol.1 – p. 211-215.

67. Mathematical modeling of the process of catalytic hydrodewaxing of atmospheric gasoil considering the interconnection of the technological scheme devices / Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Chuzlov V.A., Faleev S.A. // *Procedia Engineering*. – 2015. – Vol. 113. – p. 68-72.

68. Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Ivanchina E.D. Mathematical modelling of “reactor – stabilizer column” system in catalytic dewaxing of straight run and heavy gasoils // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. (in press, corrected proof).

69. Samborskaya M.A., Gusev V.P., Gryaznova I.A., et. al. Crude oil distillation with superheated water steam: parametrical sensitivity and optimization // *Procedia Chem*. – 2014. – Vol. 10. – P. 337–342.

70. Mohammad R.R., Thomas E.D. Prediction of the composition of petroleum fractions // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1980. – Vol. 19. – P. 289-294.

71. Справка ООО «Киришинефтьоргсинтез» № 21-15.

72. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.В. Шаповалова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.

73. Кудашов В.И., Нечепуренко Ю.В. Формы и методы коммерциализации интеллектуальной собственности // *Труды БГТУ. Экономика и управление*. – 2015. – №7. – с. 34-38.

74. Безопасность жизнедеятельности. Безопасность технологических процессов и производств. Охрана труда : учебное пособие для вузов / П. П. Кукин [и др.]. — 5-е изд., стер. — Москва: Высшая школа, 2009. — 335 с.: ил. — Для высших учебных заведений. —Безопасность жизнедеятельности. — Библиогр.: с. 333.

75. Максименко Г.Т. Техника безопасности при применении пожароопасных, взрывоопасных и токсичных материалов / Г. Т. Максименко, В. М. Покровский. — 3-е изд., перераб. и доп. — Киев: Будівельник, 1987. — 150 с.: ил.: 22 см. — Библиогр.: с. 148 (27 назв.).

76. Матрюков Б.С. Безопасность в чрезвычайных ситуациях в природно-техногенной сфере. Прогнозирование последствий : учебное пособие / Б. С. Матрюков. — Москва: Академия, 2011. — 368 с.: ил. — Высшее профессиональное образование. Безопасность жизнедеятельности. — Библиогр.: с. 364-365.

77. Панин В.Ф., Сечин А.И., Федосова В.Д. Экология для инженера // под ред. проф. В.Ф. Панина. — М.: Изд. Дом «Ноосфера», 2000. — 284 с.

78. Пряников В.И. Техника безопасности в химической промышленности : учебное пособие / В. И. Пряников. — Москва: Химия, 1989. — 288 с.: ил. — Библиогр.: с. 240-242.

79. Техника безопасности в электроэнергетических установках : справочное пособие / под ред. П. А. Долина. — Москва: Энергоатомиздат, 1987. — 400 с.: ил.

80. Экология: учебник / В. И. Коробкин, Л. В. Передельский. — 19-е изд., доп. и перераб. — Ростов-на-Дону: Феникс, 2014. — 603 с.

81. ГОСТ 12.0.003-74. ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. — Введ. 01.01.76. — М.: Изд-во стандартов, 2004. — 4 с.

82. ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Введ. 01.01.15. — М.: Стандартиформ, 2014. — 10 с.

83. ГОСТ 12.1.010–76 ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования. Введ. 01.01.78. — М.: Изд-во стандартов, 2003. — 7 с.

84. ГОСТ 12.1.012–90 ССБТ. Вибрационная безопасность. Общие требования. Введ. 01.07.91. — М.: Стандартиформ, 2006. — 31 с.

85. ГОСТ Р 12.0.07-95 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. Введ. 10.12.09. — М.: Стандартиформ, 2010. — 32 с.

86. ГОСТ Р 22.0.07-95. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Источники техногенных чрезвычайных ситуаций. Классификация и номенклатура поражающих факторов и их параметров. Введ. 02.11.95. – М.:Изд-во стандартов, 1996. – 5 с.

87. ГОСТ 12.0.006-2002. Система стандартов безопасности труда. Общие требования к системе управления охраной труда в организации. Введ. 29.05.09. – М.:Изд-во стандартов, 2003. – 16 с.

88. Гигиенические нормативы: ГН 2.2.5.1313 – 03. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны: утверждено Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации. – М.: Минздрав России, 2003. – 201 с.

89. Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Гигиенические нормативы: ГН 2.2.5.2308 – 07. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008. – 59 с.

90. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Утверждены и введены в действие Постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 1 октября 1996 г.

91. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации от 06.04.2003 г.

92. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.4.1191–03. Электромагнитные поля в производственных условиях. Утверждены постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 19 февраля 2003 г.

93. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200–03. Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация

предприятий, сооружений и иных объектов. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г.Г. Онищенко 30 марта 2003 г.

94. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки: санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.562–96: утв. постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 31 октября 1996 г.

95. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий: санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.566–96: утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 31 октября 1996 г.

96. Приказ об утверждении Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности "Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств": утверждено федеральной службой по экологическому, технологическому и атомному надзору от 11.03.13 г.

97. Федеральный закон "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности" от 22.07.2008 N 123-ФЗ.

98. Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок: приказ Минтруда России от 24.07.2013 г.

99. Приказ МЧС РФ от 18 июня 2003 г. "Об утверждении норм пожарной безопасности "Перечень зданий, сооружений, помещений и оборудования, подлежащих защите автоматическими установками пожаротушения и автоматической пожарной сигнализацией".

100. Федеральный закон Российской Федерации от 23 февраля 2013 г. № 15-ФЗ «Об охране здоровья граждан от воздействия окружающего табачного дыма и последствий потребления табака».

101. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ.

102. Конституция Российской Федерации от 12.12.1993 г. – ГУ издательство "Юридическая литература" Администрации Президента Российской Федерации, 2009. – 64 с.

Приложение А

(справочное)

Характеристика сырьевых фракций и продукта каталитической депарафинизации

Показатели	Фракционный состав	Сырье	Продукты		
		ДФ+АГ	СБ	Фракция 180- 240+240- 340 °С	Фракция >340 °С
Плотность при 20 °С, кг/м ³		843,7	738,0	829,5	860,5
Температура выкипания, °С	НК	112	104	171	279
	10 %	232	110	204	317
	30 %	274	114	236	330
	50 %	299	120	259	344
	70 %	323	128	278	360
	90 %	352	140	305	383
	КК	370	154	328	413
Температура помутнения, °С		плюс 1	–	минус 26	минус 16
Предельная температура фильтруемости, °С		–	–	минус 28	минус 17
Температура застывания, °С		–	–	минус 35	– минус 25

Содержание н-парафинов, % мас.	17,00	–	8,19	2,91
--------------------------------	-------	---	------	------

Таблица А.1 – Физико-химические характеристики сырья и продукта

Приложение Б

(справочное)

Групповой состав сырья и продукта каталитической депарафинизации

Таблица Б.1 – Групповой состав сырья

Компонент	Сырье-1	Сырье-2	Сырье-3	Сырье-4	Сырье-5
% мас.					
Н-парафины C10-C27	19,19	17,09	16,46	16,12	14,86
Н-парафины C5-C9	1,15	0,58	2,22	0,69	0,60
Олефины	2,50	2,10	0,45	1,09	1,98
Нафтенy	38,91	35,00	38,34	29,19	39,85
И-парафины	18,25	24,36	21,90	29,92	22,70
Моноароматические углеводороды	18,82	19,68	19,40	21,68	18,82
Полиароматические углеводороды	1,12	1,09	1,20	1,23	1,12
Сероводород	0,0555	0,0975	0,0333	0,0842	0,0703

Таблица А.2 – Групповой состав продукта

Компонент	Продукт-1	Продукт-2	Продукт-3	Продукт-4	Продукт-5
% мас.					
Н-парафины C10-C27	11,10	13,54	10,08	10,17	9,32
Н-парафины C5-C9	2,17	0,11	1,99	2,10	0,57
Олефины	2,01	2,63	3,07	1,74	2,25
Нафтенy	40,50	35,23	40,17	23,07	43,16
И-парафины	23,14	26,46	22,95	40,36	24,66
Моноароматические углеводороды	19,30	20,53	19,90	20,99	18,53
Полиароматические углеводороды	1,78	1,50	1,83	1,57	1,51
Сероводород	0,0493	0,0848	0,0296	0,0721	0,0592

Приложение В

(обязательное)

Кинетическая модель процесса каталитической депарафинизации

Таблица В.1 – Кинетическая модель

Компонент	Изменение концентрации компонента
Процесс депарафинизации	
Н-парафины C ₁₀ -C ₂₇	$\frac{dC_{\text{н-парафиныC}_{10}\text{-C}_{27}}}{dt} = -k_1 C_{\text{н-парафиныC}_{10}\text{-C}_{27}} + k_{-1} C_{\text{олефины}} C_{H_2}$
Н-парафины C ₅ -C ₉	$\frac{dC_{\text{н-парафиныC}_{5}\text{-C}_{9}}}{dt} = 2k_2 C_{\text{олефины}} C_{H_2} - 2k_{-2} C_{\text{н-парафиныC}_{5}\text{-C}_{9}}^2 - k_7 C_{\text{н-парафиныC}_{5}\text{-C}_{9}}$
Олефины	$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{олефины}}}{dt} = & k_1 C_{\text{н-парафиныC}_{10}\text{-C}_{27}} - k_{-1} C_{\text{олефины}} C_{H_2} - k_2 C_{\text{олефины}} C_{H_2} + k_{-2} C_{\text{н-парафиныC}_{5}\text{-C}_{9}}^2 \\ & - k_3 C_{\text{олефины}} C_{H_2} + k_{-3} C_{\text{изо-парафины}} - k_4 C_{\text{олефины}} + k_{-4} C_{\text{нафтенны}} - k_8 C_{\text{олефины}} C_{H_2S} + k_{-8} C_{\text{меркаптаны}} \end{aligned}$
Изо-парафины	$\frac{dC_{\text{изо-парафины}}}{dt} = k_3 C_{\text{олефины}} C_{H_2} - k_{-3} C_{\text{изо-парафины}}$
Нафтенны	$\frac{dC_{\text{нафтенны}}}{dt} = k_4 C_{\text{олефины}} - k_{-4} C_{\text{нафтенны}} - k_5 C_{\text{нафтенны}} + k_{-5} C_{\text{ароматика}} C_{H_2}^3$
Ароматика	$\frac{dC_{\text{ароматика}}}{dt} = k_5 C_{\text{нафтенны}} - k_{-5} C_{\text{ароматика}} C_{H_2}^3 - k_6 C_{\text{ароматика}}$
Кокс	$\frac{dC_{\text{кокс}}}{dt} = k_6 C_{\text{ароматика}}$
Углеводородный газ	$\frac{dC_{\text{угв. газ}}}{dt} = k_7 C_{\text{н-парафиныC}_{5}\text{-C}_{9}}$
Меркаптаны	$\frac{dC_{\text{меркаптаны}}}{dt} = k_8 C_{\text{олефины}} C_{H_2S} - k_{-8} C_{\text{меркаптаны}}$

Сероводород	$\frac{dC_{H_2S}}{dt} = -k_8 C_{\text{Олефины}} C_{H_2S} - k_{-8} C_{\text{Меркаптаны}}$
Водород	$\begin{aligned} \frac{dC_{H_2}}{dt} = & k_1 C_{\text{Н-парафиныC}_{10}\text{-C}_{27}} - k_{-1} C_{\text{Олефины}} C_{H_2} - k_2 C_{\text{Олефины}} C_{H_2} + k_{-2} C_{\text{н-парафиныC}_{5}\text{-C}_{9}}^2 \\ & - k_3 C_{\text{Олефины}} C_{H_2} + k_{-3} C_{\text{Изо-парафины}} + 3k_5 C_{\text{Нафтенны}} - 3k_{-5} C_{\text{Ароматика}} C_{H_2}^3 + k_6 C_{\text{Ароматика}} \end{aligned}$
Процесс гидроочистки	
Н-парафины C ₅ -C ₉	$\frac{dC_{\text{Н-парафиныC}_{5}\text{-C}_{9}}}{dt} = k_9 C_{\text{Меркаптаны}} C_{H_2} - k_{-9} C_{\text{Н-парафиныC}_{5}\text{-C}_{9}} C_{H_2S}^2$
Меркаптаны	$\frac{dC_{\text{Меркаптаны}}}{dt} = -k_9 C_{\text{Меркаптаны}} C_{H_2} + k_{-9} C_{\text{Н-парафиныC}_{5}\text{-C}_{9}} C_{H_2S}^2$
Сероводород	$\frac{dC_{H_2S}}{dt} = 2k_9 C_{\text{Меркаптаны}} C_{H_2} - 2k_{-9} C_{\text{Н-парафиныC}_{5}\text{-C}_{9}} C_{H_2S}^2$
Водород	$\frac{dC_{H_2}}{dt} = 2k_9 C_{\text{Меркаптаны}} C_{H_2} + k_{-9} C_{\text{Н-парафиныC}_{5}\text{-C}_{9}} C_{H_2S}^2$

Начальные условия: $t=0$, $C_i=C_{i0}$. Граничные условия: $t = \tau$.

где t – время, с; dC_i – изменение концентрации i -го компонента, моль/м³; C_{i0} – содержание i -го компонента в сырье, моль/м³; τ – время контакта, с.

Приложение Г

(справочное)

Реактор процесса каталитической депарафинизации

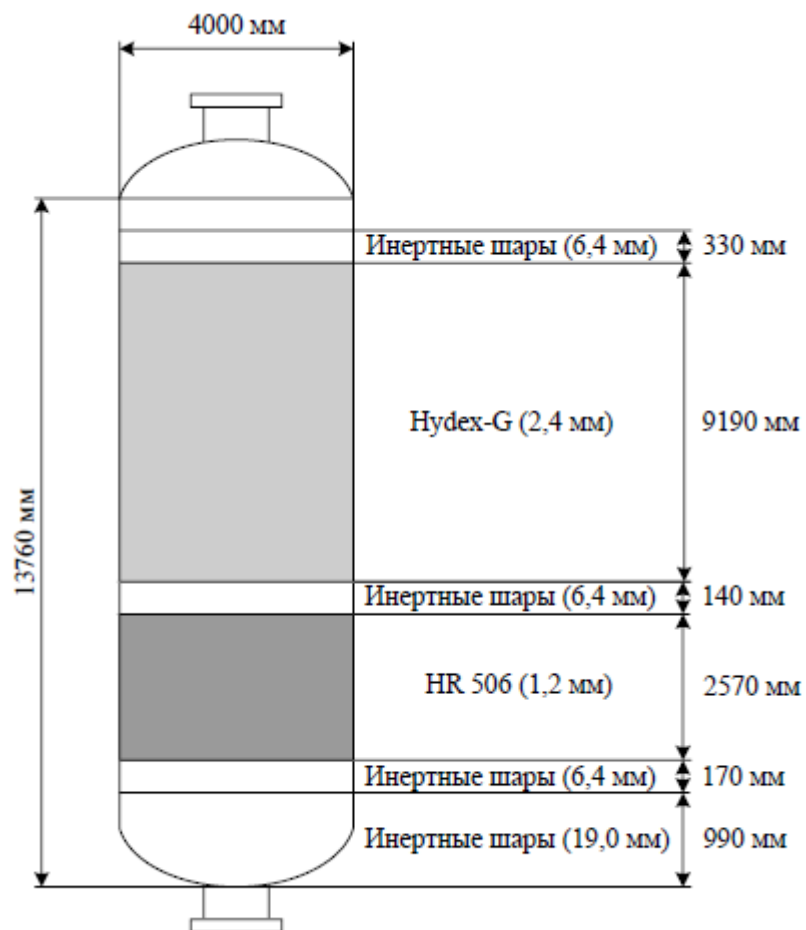


Рисунок Г.1 – Схематичное изображение реактора депарафинизации

Приложение Д (обязательное)

Компьютерная моделирующая система процесса каталитической депарафинизации

Файл Расчет Список реакций

Дата 03.01.2012

Сырье

Тсырья, гр. С 296,648

Фракционный состав

10 %	242
50 %	283
90 %	355
Пл. при 20 гр. С, кг/м3	845

Групповой состав

Компонент	% мас.
Н-парафины	17,77
И-парафины	27,6
Нафтенy	17,88

Свойства

ПТФ, гр. С	-11
Цетановое число	49,9

Перераб. сырье, куб. м	10764
Перераб. сырье, тыс. т	10000
Кокс на кат., % мас.	0

ВСГ

Твсг, гр. С 50,597

Р-3

Температура на входе, °С 295

Расход сырья, м³/ч 177,217

Квенч ВСГ, м³/ч 2684,874

Давление, МПа 7,07

Температура на выходе, °С -

Продукт

Тпродукта, гр. С -

Выход продуктов

ДФ, %	-
БФ, %	-
ДФ+БФ, %	-
Газ, %	-

Групповой состав

Компонент	% мас.
Н-парафины	-
И-парафины	-
Нафтенy	-

Свойства

ПТФ, гр. С	-
Цетановое число	-

Перераб. сырье, куб. м	-
Перераб. сырье, тыс. т	-
Кокс на кат., % мас.	-

Рисунок Д.1 – Окно расчета реактора депарафинизации

Список реакций

Гидродепарафинизация

№	Реакция	dH, кДж/моль	dG, кДж/моль	Ea, кДж/моль	k0	knp	коб
1.	Дегидрирование n-парафинов	-144,93	-77,48	110	1310000	0,00010024	0
2.	Гидрокрекинг олефинов	-36,7	-52,2	140	10000000	1,33E-6	0
3.	Изомеризация и гидрирование олефинов	-146,91	-83,07	130	10000000	1,108E-5	0
4.	Циклизация олефинов	-91,22	-52,77	180	10000000	0	0
5.	Дегидрирование нафтенов	-231,33	-55,31	140	10000000	1,33E-6	0
6.	Образование кокса	-87,9	-252,9	190	6980000000	2E-8	0
7.	Крекинг n-парафинов	82,8	-3,79	200	10000000	0	0
8.	Образование меркаптанов	-97,88	-24,27	80	10000000	0,43928132	0,002574748

Редактировать таблицу Пересчитать константы скорости

A (кат. деп.) Alfa (кат. деп.)
 1 0,047 $Akt_kat = A \cdot \exp(-Alfa \cdot Ck)$

Рисунок Д.2 – Окно расчета кинетических характеристик реакций

Результаты расчета

Файл

Результаты Расширенные результаты Оптимизация

Дата	Н-пар. (с), % мас.	Выход ДФ, %	Выход БФ, %	Выход газа, %	н-пар. C10-C27 (п), % мас.	н-пар. C5-C9 (п), % мас.	олеф. (п), % мас.
15.11.2013	15,3	86,3	10,8	2,9	13,32	0	3,39
16.11.2013	15,3	85,7	11,3	2,9	13,05	0	3,66
17.11.2013	15,3	85,1	11,8	3	12,78	0	3,92
18.11.2013	15,3	90,8	7,1	2,2	15,37	0	1,38
20.11.2013	15,3	93,5	4,8	1,7	16,62	0	0,14
21.11.2013	15,3	84	12,8	3,2	12,24	0	4,44
22.11.2013	15,72	83,9	12,9	3,2	12,2	0	4,95
23.11.2013	15,72	84,1	12,7	3,2	12,33	0	4,82
24.11.2013	15,72	84,1	12,7	3,2	12,31	0	4,84
25.11.2013	15,72	84	12,8	3,2	12,28	0	4,88

Рисунок Д.3 – Окно результатов расчета

Приложение Е

(обязательное)

Оценка адекватности методики пересчета фракционного состава в групповой

Таблица Е.1 – Сравнение рассчитанных по методике и экспериментальных значений концентраций компонентов

Дата	Массовая доля		Погрешность, %
	Ароматика (расчет)	Ароматика (эксперимент)	
25.01.2016	0,274	0,282	-2,84
27.01.2016	0,269	0,267	0,79
29.01.2016	0,265	0,261	1,54
02.02.2016	0,272	0,267	2,01
05.02.2016	0,267	0,274	-2,38
06.02.2012	0,278	0,275	1,11
Дата	Массовая доля		Погрешность, %
	Нафтенy+и-парафины (расчет)	Нафтенy+и-парафины (эксперимент)	
25.01.2016	0,495	0,490	1,10
27.01.2016	0,474	0,454	4,34
29.01.2016	0,456	0,464	-1,81
05.02.2016	0,466	0,489	-4,61
06.02.2012	0,513	0,534	-3,81
Дата	Массовая доля		Погрешность, %
	н-парафины (расчет)	н-парафины (эксперимент)	
25.01.2016	0,175	0,181	-3,2
27.01.2016	0,190	0,193	-1,6
29.01.2016	0,202	0,194	4,2
05.02.2016	0,195	0,193	0,9

Приложение Ж

(обязательное)

Диаграмма Исикавы

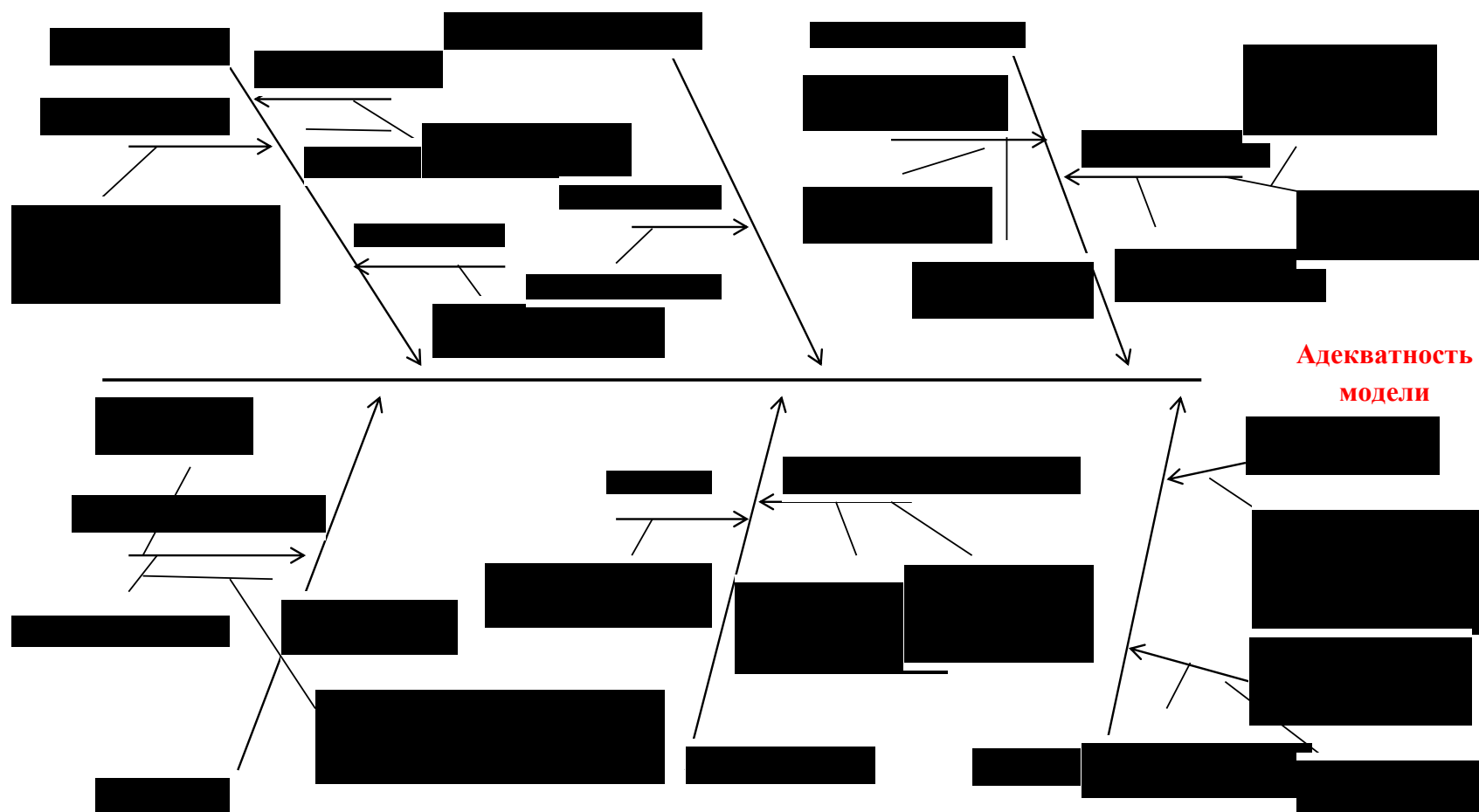


Рисунок Ж.1 – Диаграмма Исикавы для математической модели процесса депарафинизации

Приложение И

(обязательное)

График Ганта

Таблица И.1 – График выполнения работ по проекту

№ работ	Вид работ	Исполнители	T_{ki} кал. Дн.	Продолжительность выполнения работ																												
				сент.			окт.			ноя.			дек.			январ.			февр.			март			апрель			май			июнь	
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
1	Составление, обсуждение и утверждение плана работ, технического задания	Руководитель, магистрант	2																													
2	Составление календарного плана работ	Руководитель, магистрант	3																													
3	Проведение литературного обзора - изучение материалов	Магистрант	90																													
4	Составление модели и оценка адекватности модели	Магистрант	30																													
5	Корректировка математической модели	Руководитель, магистрант	40																													
6	Проведение расчетов на полученной модели	Магистрант	10																													
7	Оценка полученных результатов	Магистрант	3																													

Приложение К

Раздел 1

Обзор литературы

Студент: Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM5A	Попова Наталья Владимировна		

Консультант кафедры _____ Должность	ХТТ и ХК ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
--	-----------------	---------------------------	---------	------

Ассистент кафедры ХТТ и ХК	Белинская Наталия Сергеевна	к.т.н., ассистент		
-------------------------------	--------------------------------	----------------------	--	--

Консультант – лингвист кафедры _____ Должность	ИЯПР ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
---	-------------	---------------------------	---------	------

Доцент кафедры ИЯПР	Сыскина Анна Александровна	к.ф.н., доцент		
---------------------	-------------------------------	----------------	--	--

1.2 Winter and arctic diesel fuel production

1.2.1 Modern quality requirements for winter and arctic grades of diesel fuel

Currently diesel fuel is becoming more and more popular among car owners. Its disadvantages, including expensive maintenance of diesel engine in comparison with gasoline engine, or less engine capacity, vanish gradually with the development of high-tech automobiles. Diesel fuel has some privileges like higher environmental stability, lower consumption and higher engine efficiency than gasoline one.

During 2016 there was 76,3 million tons of diesel fuel produced [12]. The demand in this fuel constitutes approximately 40% of total consumption. Only 16 % of winter and 1 % of arctic diesel fuels is produced at Russian oil refineries, whereas the bulk of production is devoted to summer diesel fuel [29]. The most part of Russian territories is classified as zones of severe climatic conditions with the temperatures of minus 50 °C. And this is the bottom line for using arctic and winter types of diesel fuel, as they have low pour-point properties, which significantly influences engine service life and ignition.

To provide reliable and effective operation of diesel engine diesel fuel must correspond to the following requirements: excellent miscibility and flammability; have a flexible viscosity and good pumping qualities at different temperatures of environment; contain sulfur compounds, water-soluble acids and bases, contaminants and water as less as possible. To apply diesel fuels in engines under the low temperatures, it has to have low pour-point properties [11].

Flammability and antiknock properties of diesel fuel are characterized by flash point and inflammation temperature, and by cetane number. It shows the length of time between injection and ignition. Numerically this value accords with volume ratio (%) of cetane mixed with α -methylnaphthalene. This value is stated in numbers which are compared with standard mixture where the CN of cetane equals 100, and CN of α -methylnaphthalene equals 0. Modern diesel fuels have the CN of 50-55 points.

Dicyclic aromatics have the lowest cetane number, cycloalkanes and dicycloalkanes possess the intermediate position, and unbranched alkanes have the highest value of CN. Branched paraffins have lower CN. The reduction of CN can be achieved by adding double bond into carbon molecule.

There is one more property specifying diesel fuel flammability, which connects fraction aniline point and density (API degrees) – the diesel index. It can be evaluated as:

$$DI = t_{an} \cdot d / 100$$

where t_{an} – aniline point, °F; d – density, API. Diesel index value is proportional to cetane number, that is why the latter is calculated out of diesel index [13].

Low pour-point properties of diesel fuel include pour point temperature, cloud point temperature and cold filtering plugging point (CFPP) temperature. At decreasing temperature alkanes, included in fuel, first start to solidify. Cloud point temperature is the temperature at which the phase homogeneity and transparency of the fuel is disturbed, and small crystals are formed. Fuel still has its flow, but microcrystals block the small holes for fuel, for example fine fuel filters of fuel supplying system of internal combustion engine. At continuously decreasing temperature the formed crystals generate the net-shaped scaffold structure, the fuel losses its slippage (or freezes). This temperature is called a pour-point temperature. But for engine supplying system the most important parameter is cold filtering plugging point. This is the temperature at which the fuel stops to flow through the filter, or the filtration of 20 sm³ of fuel proceeds longer than 60 seconds.

Currently diesel fuels are manufactured according to GOST R 52368-2005 [14]. This standard is modified in relation to international EN 590:2009 standard. It presumes the production of six fuel grades (A, B, C, D, E, F) differentiated by CFPP from 5°C to minus 20°C. Also it ensures the production of five fuel classes for winter and arctic climate (from 0 to 4) with regulated CFPP, cloud point temperature, cetane number, density values and etc. (Table 1.1).

Table 1.1 – Requirements to winter and arctic diesel fuels

Title of parameter	Value for class				
	0	1	2	3	4
1. Cold filtering plugging point, °C, not more than	minus 20	minus 26	minus 32	minus 38	minus 44
2. Cloud point temperature, °C, not more than	minus 10	minus 16	minus 22	minus 28	minus 34
3. Density at 15 °C, kg/m ³	800 - 845	800 - 845	800 - 840	800 - 840	800 - 840
4. Kinematic viscosity at 40 °C, mm ² /s	1.50 - 4.00	1.50 - 4.00	1.50 - 4.00	1.40 - 4.00	1.20 - 4.00
5. Cetane number, not less than	49.0	49.0	48.0	47.0	47.0
6. Cetane index, not less than	46.0	46.0	46.0	43.0	43.0

Also sulfur content is regulated for fuels of EURO-3, EURO-4 and EURO-5 grades (350, 50 and 10 ppm correspondingly).

From 2015, January 1, the new standard GOST 305-2013 [15] for diesel fuels of all types was introduced. It is made for high-speed diesel and gas-turbine engines of above ground and marine technics, and for export. Due to this standard, CFPP for winter and arctic diesel fuels is from minus 25°C to minus 45°C, and cetane number is not less than 45 points.

From 2016, January 1, due to technical regulations of the Customs Union [16], oil refinery enterprises of Russia must have officially switched to manufacturing of C-5 grade diesel fuel (corresponding to the EURO-5 European standard), which regulates sulfur content (not more than 10 ppm). In fact, this requirement cannot be satisfied by most of manufacturers, as they do not own the level of development that is necessary for achieving the highest degree of feed purification. In this case, modernization and increase of refinery yield is needed.

GOST R 55475-2013 [17], regulating production of dewaxed arctic and winter diesel fuels for high-speed diesel engines of above ground technics, was introduced. This type of diesel oil is obtained from middle distillate oil fractions. Requirement to the fuel of this standard are presented in Table 1.2.

Table 1.2 – Requirements to dewaxed winter and arctic diesel fuel

Title of parameter	Value				
	W-32	W-38	A-44	A-48	A-52
1 Cetane number, not less than	48.0	47.0			
2 Cetane index, not less than	46.0	43.0			
3 Density at 15 °C, kg/m ³	800.0-855.0				
4 Mass fraction of polycyclic aromatic hydrocarbons %, not more than	8.0				
5 Mass fraction of sulfur, ppm not more than:					
C3	350.0				
C4	50.0				
C5	10.0				
6 Flash point in a closed cup, °C, not lower than	40	30			
14 Kinematic viscosity at 40 °C, mm ² /s	1.500-4.500	1.400-4.500	1.200-4.000		
15 Fractional composition:					
distilled to the temperature 180 °C, % vol., not more than	10				
95% vol. distilled to the temperature, °C, not higher than	360				
16 Cloud point temperature, °C, not more than	minus 22	minus 28	minus 34	minus 38	minus 42
17 Cold filtering plugging point, °C, not higher than	minus 32	minus 38	minus 44	minus 48	minus 52

1.2.2 Modern status of diesel fuel production processes in Russia

Because of climatic features, the most demanded projects to create technologies and catalysts for diesel fuel production in Russia are the projects, which could be efficient in severe winter and arctic conditions. They require complex approach ensuring increase of fuels quality and achieving ecological standards.

Low pour-point properties of diesel fuels are directly associated with long-chain unbranched and slightly branched paraffins content (C₁₄ and more). Their

content in feed fractions may reach 9-32 % wt. [22,29]. As these hydrocarbons have the highest values of cloud point and pour point temperatures, the main aim of diesel fuel production is to decrease the concentration of these compounds. Isomers, vice versa, have a tendency of lowered pour-point properties, and are more preferable in compositions of refined fractions.

Throughout a long period of time the relevant variants of diesel fuel production have been reduction of diesel fraction end boiling point, attenuation with kerosene cut, use of additives, and some methods of non-catalytic dewaxing [18,24,29].

The main disadvantages of mixing diesel and kerosene cuts lie in the following reasons: along with decreased pour-point properties cetane number, viscosity, flash point and lubricity decrease, too. Also fractional composition of such fuel does not meet the requirements of [14]. For instance, several ways of producing diesel fuels by dissolving it with stable hydrogenate of kerosene cut were given by the authors in [19]. As a result, diesel fuels with cloud point temperature down to minus 42 °C were obtained. But, flash point was averagely lower than required, and fractional composition parameter named «up to temperature of 180 °C» exceeded percentage content of light fractions by 17 %.

Reduction of «heavy» content of n-paraffins C_{20} - C_{26} through decrease of fraction end boiling point does not allow using the potential of feed fractions completely. To produce winter diesel fuel with the pour point temperature of minus 35 °C it is necessary to «cut» fraction of 320-360 °C with loss of 25 % of potential, and with temperature of 45 °C – fraction of 280-360 °C with loss of 50 % of potential [20]. This is not profitable from the economical point of view due to high demand of light oil products.

Injection of depressants is not also an effective way of diesel fuel production on the widest scale. Firstly, this method is the most expensive one, secondly, there are some difficulties when choosing optimal composition and dosage of depressant for individual fractions, finally, depressants often do not impact cloud point temperature change. For example, in the work [21] influence of Clariant depressant-

dispersant during winter C-2 and C-3 diesel fuel production, meeting the requirements of [14], was studied. It was defined that in case of injecting 0,08 % of the additive and restricted content of some n-paraffins (C_{18} - C_{22}) fuel would only provide stability during cold storage and did not separate. If this content increases, wax deposition would occur anyway.

There are some hydrogen-free dewaxing methods such as solvent dewaxing, electrode waxing, urea dewaxing, adsorptive (zeolite) and microbiological dewaxing [22]. Solvent dewaxing is conducted with the use of organic solvents (methyl-ethyl ketone, acetone, toluene) with various refrigeration cycles. This process is mostly carried out for purification of lube fractions with the yield of 80 %.

Urea dewaxing is based on the capability of urea to form crystal complexes (adducts) with n-alkanes. This process is conducted at positive temperatures in the environment of $(NH_2)_2CO$ and an activator. The negative side of this process is that with rising boiling points of fractions its efficiency falls, as there are a big number of hybrid hydrocarbons in high-boiling fraction that cannot form complex with urea. Besides, cloud point temperature only decreases down to minus 11 °C [26]. Therefore, not the whole volume of the feed is involved into production, resulting in decreased product yield.

Adsorptive dewaxing is carried out on mole sieves (zeolites). Zeolites have pore structure that allows only paraffin molecule of individual sizes to pass through. In this process it is more appropriate to refine lube fractions not only for decreasing pour point temperature, but for producing wax fraction. The sample of this process is represented by the German technology «Parex», used to obtain liquid n-paraffins of high purification degree and denormalization products as low-temperature components of winter and arctic diesel fuel [22]. In the work [23] the method of hydrogen-free zeolite dewaxing of diesel fractions 180-350 °C on the catalyst, prepared on the basis of BETA (ZEOLYST, USA) zeolite, is described.

Electrodewaxing method, based on electro- and dielectro-endosmosis, should be mentioned. Higher paraffins are precipitated on electrodes, and additives are injected in the environment as activators of electrical charge. This process is specific

only for lube feed. Microbiological dewaxing is based on the usage of microorganisms (fungus) that can oxidize hydrocarbons of unbranched structure, including alkanes with 25 carbon atoms [22]. There is one famous unit in France that can process distillates with boiling point of 180-400 °C with n-paraffin content up to 14 %. At this rate, pour point temperature decreases by 24-40 °C [25].

From the economical point of view the most perspective processes to obtain low-pour-point diesel fuels are hydrogenation processes of catalytic dewaxing and hydroisomerization.

Hydroisomerization proceeds through the skeletal isomerization of normal paraffins. During this process fractional composition of the products almost does not change, consequently, main product yield remains high, and the cetane number does not reduce. Economically this technology is more efficient, but still has its disadvantages. Isodewaxing catalyst must show a high activity concerning isomerization of high-boiling unbranched paraffins without significant feed decomposing, and a lowest activity to hydrocracking reactions. Thus, complexity of this process lies in picking optimal catalyst composition, middle pore size, metal and acid site balance, high metal dispersion, acid site steadiness. Diesel fraction yield of 94 % and high cetane number are provided by platinum, that is why the right of process conduction and study is owned by large foreign companies. Running of the process in Russia is constrained by expensiveness of the catalyst [18]. Thus, catalytic hydrodewaxing technology has more prospects of investigation and appliance.

1.3 Diesel fractions catalytic dewaxing process

Catalytic hydrodewaxing process is a new multipurpose refining process aimed at selective elimination of n-alkanes with application of metalzeolite catalyst in the presence of hydrogen. In this process, reactions of selective hydrocracking of unbranched alkanes, hydrogenation and dehydrogenation of aromatic hydrocarbons and naphthenes, saturation of unsaturated hydrocarbons, coke formation, cracking of alkanes with hydrocarbon gas formation proceed. At the same time, reactions of sulfur and nitrogen compound hydrogenolysis occur in the dewaxing reactor [34].

Initially, there was an attempt to conduct the process by «Mobil» company in 1973 at the operating hydrodesulphurization unit. Consequently, the problems of sulfur and ammonia impact, catalyst deactivation and other were revealed. At that moment, a big attention was paid to hydrogen sulphide influence on the process, and the necessity of splitting diesel fuel production technology to six different processes, depending on sulfur content in a feed [20]. At the present time, there are six catalytic dewaxing units in Russia: in cities of Uhta, Surgut, Achinsk, Kirishi, Omsk and Komsomolsk.

In 2003 at the Uhta refinery (OOO «Lukoil-Uhtaneftepererabotka») the first diesel fuel production unit GDS-850 was constructed. This unit presumed to have three reactors with sequential layers of demetallization, dewaxing and desulphurization catalysts (G78A, Hydex-G, C-20-6-05 TRX correspondingly). During the process, fractions 200-340 °C with pour point temperatures of minus 18-20 °C were refined under the pressure of 50 atm and temperature of 322-378 °C. The results of experiments of temperature influence, carried out at the unit, had shown that in case of processing fractions with end boiling point of 335-338 °C, pour point temperature decreases from minus 15 to minus 33-38 °C. In 2012 the unit was reequipped with «Axens» hydrotreating and Hydex-G hydrodewaxing catalysts to produce diesel fuels of C-5 ecological class. Unit capacity had increased up to 1 million tons per year, and winter diesel fuel yield had amounted to 90 %.

In Surgut city (OAO «Surgutneftegas») at condensate stabilization plant, winter diesel fuel producing LKS 35-64 unit with section 200 was established in 2004. The first two reactors were loaded with SGK-1 dewaxing catalyst, and the third one – with KGU-950 hydrodesulphurization catalyst (Fig.1.1).

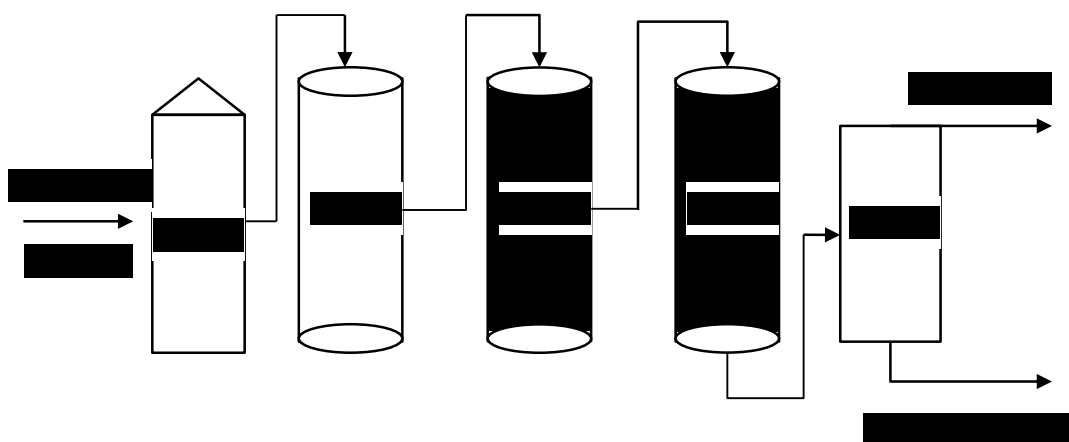


Figure 1.1 – Reactor block scheme of section 200 of LKS 35-64 unit
F-201 – furnace; R-201 - R-203 – reactors; C-201 – stabilization column

According to the test runs at this unit, four winter diesel fuel production technologies were created:

- 1) The feed was dewaxed in the first two reactors R-201 and R-202 on SGK-1 catalyst, then it was hydrodesulphurized in R-203.
- 2) Straight-run diesel fraction was added to hydrodewaxed fraction of section 200.
- 3) Hydrogenate (result of kerosene fraction purification in section 300) was mixed with dewaxing feed in section 200.
- 4) Bottom products of sections 200 and 300 were mixed.

Process temperature from 2004 to 2012 amounted to 320-350 °C with winter diesel fuel yield of 88-90 %. The technology was changed in 2012-2014 due to relocation of catalysts: hydrodesulphurization catalyst was loaded to R-201 reactor, dewaxing catalysts was loaded to R-202, and dewaxing and desulphurization catalysts – to R-203.

In 2012 at Kirishi refinery (OOO «Kirishineftorgsintez») L-24-10/2000 unit to process the mixture of atmospheric gasoil, straight-run diesel fractions and visbreaking gasoil was established. It produces winter diesel fuel 6 months per year. The process is conducted under high pressure of 90 atm and temperature of 345-415 °C. The unit consists of three reactors (Fig.1.2). The first two reactors R-1 and R-2

are loaded with HR 538 hydrotreating catalyst (Axens), R-3 is loaded with Hydex-G dewaxing catalyst on top and HR 506 hydrotreating catalyst below.

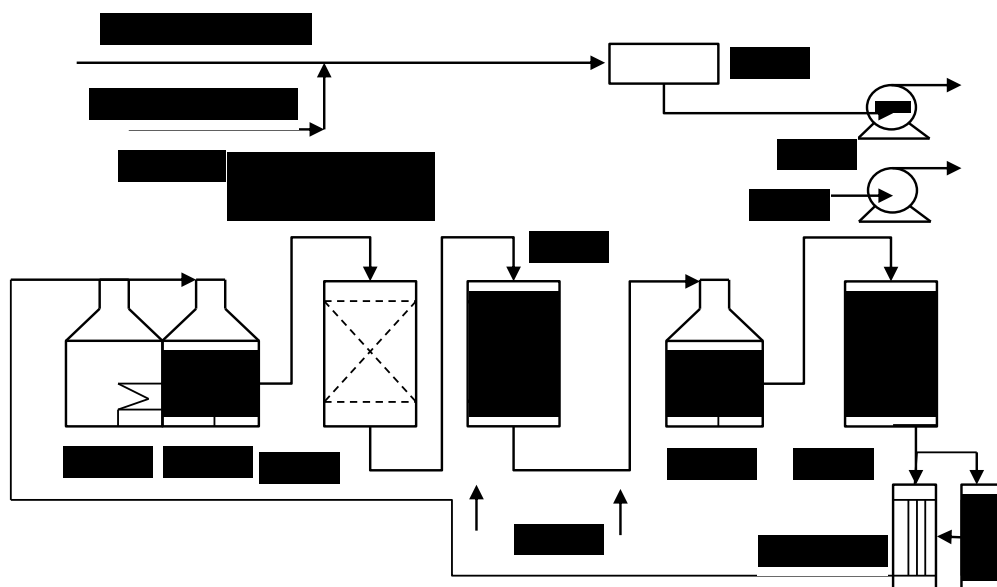


Figure 1.2 – Basic scheme of L-24-10/2000 unit

During the process C_{12} - C_{27} paraffin cracking proceeds, forming paraffins C_5 - C_{11} with further hydrogenation of unsaturated hydrocarbons. Also reactions of isomerization of unbranched alkanes, cyclization of olefins into naphthens with further dehydrogenation to polyaromatics take place during the process.

At Achinsk refinery (AO «VNK ANPZ») the process is carried out via two-stage scheme at LK-6u unit, section 300/1 (Fig.1.3).

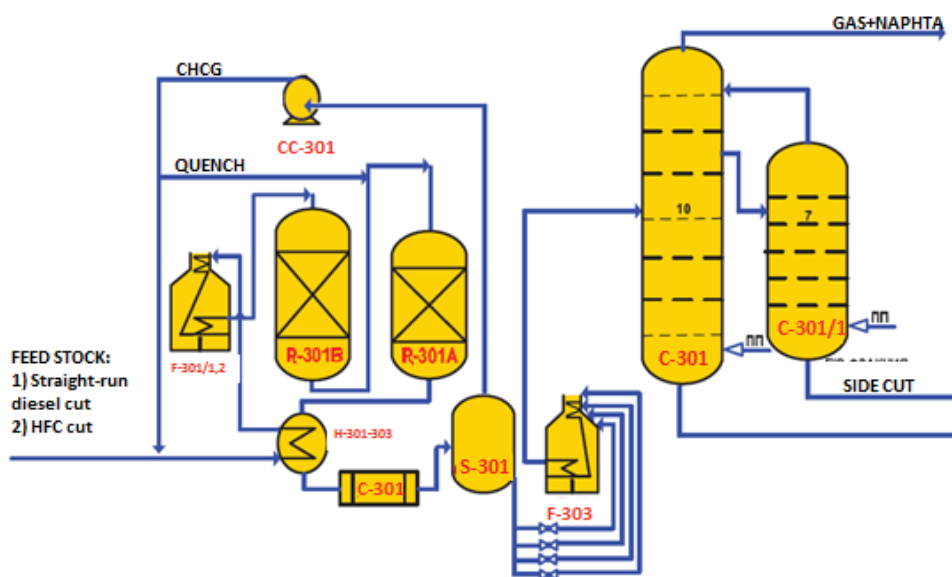


Figure 1.3 – Basic scheme of section 300/1 of the LK-6u unit

R-301a – dewaxing reactor; R-301b – hydrotreating reactor; F-301/1,2, F-303 – furnaces; CC – central compressor of hydrogen-containing gas; H-301-303 – reactor block heat-exchangers; C-301 – air condenser; S-301a – high pressure separator; C-301 – stabilization column; C-301/1 – stabilization column of C-301 side cut; CHCG – circulating hydrogen-containing gas; SWS – superheated water steam; H/T – hydrotreated fraction

In winter diesel fuel of class 2 and arctic diesel fuel of class 4 are produced due to connection of first two hydrotreating reactors R-301a and R-301b with HR 626 catalysts (Axens) and third dewaxing reactor R-301 with Hydex-G catalyst. This scheme allows producing diesel fuel with sulfur content less than 50 ppm.

At Komsomolsk refinery (OOO «RN Komsomolskiy NPZ») diesel fuel deep upgrading unit was constructed in 2006 (Fig.1.4).

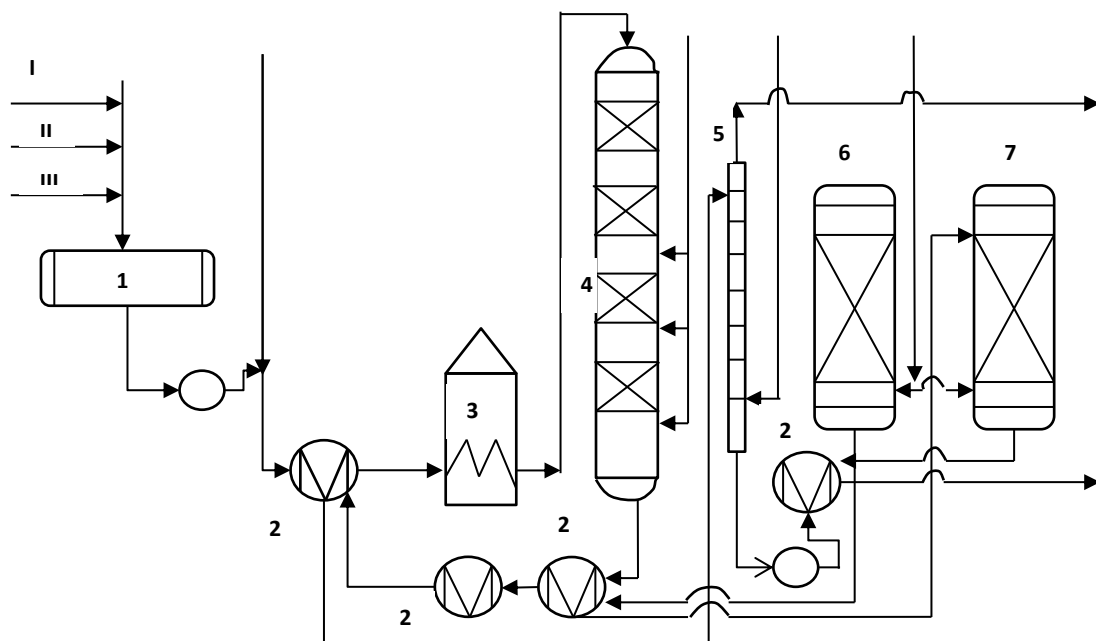


Figure1.4 – Basic scheme of diesel fuel deep upgrading unit

1 – feed drum; 2 – heat-exchanger; 3 – feed heating furnace; 4,6,7 – first, second and third stage reactors; 5 – hydrogen sulfide stripper

This unit is not only intended for hydrodesulphurization, but also for deep dearomatization of diesel fuel. There are four catalyst beds in hydrodesulphurization reactor – desulphurization and denitrogenation.

The most efficient catalytic dewaxing unit is located at Omsk refinery (OAO «Gaspromneft-ONPZ»). This technology takes into account influence of sulfur and nitrogen compounds on catalyst deactivation. At the first production stage sulfur content is reduced down to 10 ppm at L-24-9xRT unit, then low-temperature properties of diesel fuel are depressed at L-24/6 unit on the «Criterion» catalyst. It involves three stages and is used for desulphurization, decrease of temperature and dearomatization. At the present time only hydrodesulphurization reactor operates.

1.3.1 Catalytic dewaxing catalysts

Reaction selectivity can be achieved by applying special metalzeolite catalysts, prepared on the basis of small-pore zeolites with molecular-sieve property. Dewaxing catalysts should possess bifunctional qualities, as, on the one hand, reactions of hydrocracking and isomerization of n-paraffins proceed on their acid sites, on the other hand, their hydrogenating sites are aimed to saturate olefins and prevent formation of coking products. Catalysts are prepared through ion exchange of alkaline cations for ammonia cation, di- or trivalent cations of main subgroups of II and III groups, and for cations of transition metals of VIII group. Thus, Ni, Co, Pd, Rh, Pt, W, Mo, and combination of two or more metals like Ni-W, Ni-Mo, Ni-Co and etc. are added to zeolites [22]. Zeolites with tubular pore structure with pore size of 0.5-0.55 nm are presented as cracking components. Zeolite structure allows differentiating unbranched and branched alkanes (Fig.1.5). Only unbranched paraffins can flow through the catalyst pores and transform into low-molecular compounds via cracking [30]. Micropores have size of 5-10 Å. Zeolites and some other activated carbons are intermediate-porous or microporous adsorbents with advance adsorption energy [31]. Micropores are not needed for catalysis, but for adsorption. Mesopores are necessary for catalysis, their sizes amount to 15-2000 Å. Those are «arteries», which help substances to approach micropores.

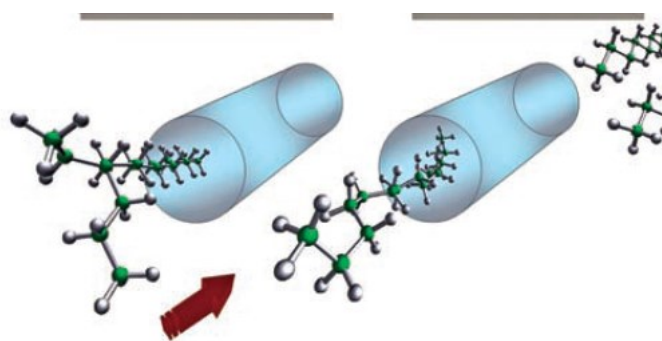


Figure 1.6 – Zeolite structure effect on selective cracking of alkane linear molecules

Macropore radius significantly exceeds 1000-2000 Å, those are massive transport arteries.

Today there are about 100 types of synthetic zeolites, but it is recommended to apply zeolites with intracrystalline structure for the process. This kind of structure is accessible for molecules of size not more than 5 Å (erionite, chabasite, mordenite, and the most often – ZSM-5) to penetrate [32]. Currently laboratory methods of preparing high-silica zeolites of ZSM type are progressing. ZSM zeolite is a stiff framework made of tetrahedral silica and alumina oxide, connected with oxide bridges. These zeolites are hydrophobous and highly selective towards n-paraffins. With increasing Si/Al ratio zeolite stability rises even at high temperatures. Leading global developers of these types of catalysts are ExxonMobil Research&Engineering Co., Texaco Inc., Mobile Oil Co., British Petroleum Co. Particularly, Mobil Oil company has a leading position on manufacture of dewaxing catalysts such as ZSM-5MDDW zeolites. With this catalyst the enterprise can conduct hydrodewaxing process not only for middle distillates, but for heavy cuts (end boiling point 566 °C), too [33].

When preparing ZSM zeolite aluminum hydrate with pseudoboehmite, a structure (AlOOH) is used as a binding agent. After baking they transform into γ -Al₂O₃. In the work [36] impact of the zeolite content in ZSM-5 on its properties was studied. The authors claimed that in case of decrease of zeolite from 70 to 50 %, «strong» acid site concentration reduces, but the capacity of transport meso- and macropores increases.

At domestic units CVM catalyst, presenting ZSM-5 structural equivalent, is also used. For instance, at OAO «Angarskiy plant of catalysts and organic synthesis» selective hydrocracking catalysts SGK-1, SGK-5 and KDM-10 are produced on the basis of CVM and silica gel [35,38,39]. It was revealed that pour point temperature of diesel fuel, meeting requirements of [15], amounted to minus 52 °C at the process temperature of 330 °C, on the CVM catalyst with silica gel, modified with MoO.

1.3.2 Catalytic dewaxing catalyst activity and deactivation

One of the main and crucial problems at refineries is catalyst deactivation due to poisoning with sulfur and nitrogen compounds, and coke formation. Process catalysts are highly demanding to sulfur content in the feed fractions. Therefore, design of technological scheme of diesel fuel low pour-point and low-sulfur components production requires two interconnected challenges: improving low-temperature properties and deepening desulphurization [27,28,40]. As a result, dewaxing and hydrotreating catalysts are combined in order to provide required product quality and prolonged operation of industrial units. Dewaxing catalyst is placed before or after hydrotreating catalyst, or between two beds. Catalysts are bedded in one or several reactors. The stages of heterogeneous catalytic process include:

- Diffusion to the catalyst external surface;
- Diffusion to the catalyst internal surface;
- Reactant adsorption (physical and chemical);
- Chemical reaction on the surface;
- Product desorption from the surface;
- Diffusion of the products inside catalyst pores to the grain surface;
- Diffusion of the products from the grain surface into gas surrounding catalyst.

Industrial catalyst has the three most important characteristics: activity, selectivity and stability. Catalyst activity describes specific reaction velocity under the catalyst influence, selectivity characterizes main product yield relatively to

secondary product with current catalyst, and stability describes steadiness of these factors throughout catalyst service life.

Catalyst activity is a controlled property, which means that depending on the balance between metal and acid active sites, responsible for different reaction mechanisms, one can obtain the catalyst with longer service life. The central problem is that defining this balance is a complex and labor consuming task. Often study results do not give an exact picture of how the quantity and strength of these sites influence activity.

Catalyst deactivation occurs due to reaction kinetics and mechanisms, and due to poisons, presented in feed, and catalyst aging. The important deactivation mechanisms are [31]:

- 1) Sintering (agglomeration) of particles;
- 2) Poisoning;
- 3) Coke formation and surface blocking.

Sintering of catalyst particles occurs over the years, because of high temperatures inside the reactor and presence of hydrogen. The less dispersed nickel particles, the faster they sinter. For example, nickel powder starts to bake at the temperature of 62 °C. Sintering process also depends on technological parameters of the unit: presence of hydrogen or argon, oxygen environment, temperature or residence time effect.

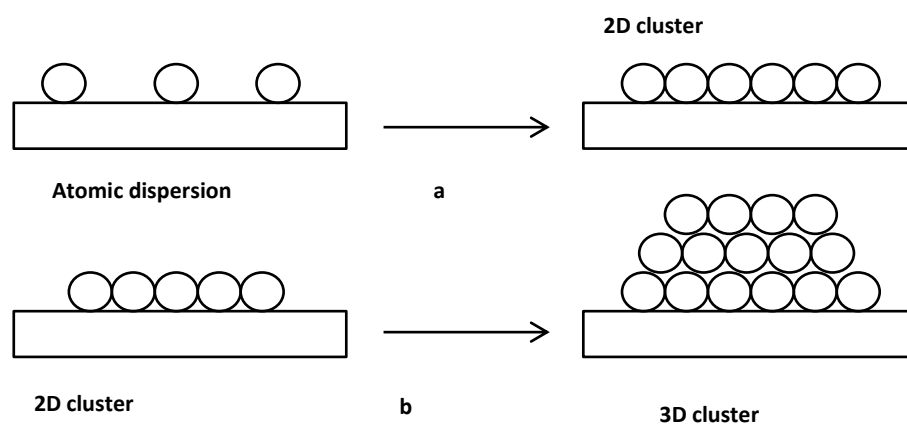


Figure 1.6 – Scheme of sintering of platinum on aluminum oxide

A – 2D-cluster formation; B – transformation to 3D cluster

Sintering process for platinum in reducing environment is shown at Fig. 1.6. Two-dimensional cluster rises in hydrogen environment by the means of surface diffusion, and three-dimensional one rises, if the cohesion prevails adhesion. Large three-dimensional crystallites are substantially more stable than little ones, and they rise through two mechanisms:

- 1) Abstraction of metal atom from one crystallite and its adhesion to another;
- 2) Migration and coalescence of crystals. Migration and collision of crystallites occurs until they reach the limiting size. Large particles become immovable.

Thus, in the inert or reducing environment particle velocity increase depends on the metal melting point. The higher melting point will be, the less particle increase velocity one can obtain. Metals have melting points as follows: $\text{Ni}_{1453}^{\circ}\text{C} < \text{Pd}_{1552}^{\circ}\text{C} < \text{Pt}_{1770}^{\circ}\text{C} < \text{Rh}_{1966}^{\circ}\text{C} < \text{Re}_{3180}^{\circ}\text{C}$.

During catalyst poisoning with poisons active sites are blocked, and reactants cannot penetrate for the main reactions to proceed. The most spread poisons are sulfur and sulfur compounds. Sulfur disturbs acid and metal activity balance, so that there must be some substances to desorb it after adsorption. For example in the work [46] it is claimed that sulfur poisons metal sites decrease metal/acid site ratio, and pyridines with nitrogen poison acid sites (especially Bronsted) increase its ratio. The suppressed acid function reduced catalytic activity (Pt/ZSM-23 catalyst with Mg) towards hydrocracking reaction. This means that acid active sites are of great importance for hydrodewaxing process. Hydrogen sulfide dissociation on the surface of catalyst transit metals has a low energy barrier, because of weak bonds of sulfur with hydrogen and high exothermicity. Experimental investigations of hydrogen sulfide reacting with nickel have shown that sulfur atomic monolayer can be rapidly adsorbed on nickel surface under the temperatures of about 120 °C, and can be detached only under higher temperatures.

In the work [47] the studies on H₂S effect on deactivation process were conducted. The authors state that presence of hydrogen sulfide leads to decreased activity of hydrogenation/dehydrogenation process on metal sites. Exact mechanism

of active site poisoning is still unknown. There is a hypothesis that poisoning by sulfur takes place during transferring of electron to the metal vacant orbital. It is said that role of hydrogen sulfide lies in modification of acid and hydrogenating activity balance through reduction of metal function, which leads to cracking reactions.

Coke formation is the most significant and not investigated reason of hydrodewaxing catalyst deactivation. There are several coking mechanisms [42]:

- 1) Parallel – coke is deposited along with reactions proceeding;
- 2) Sequent – coke is deposited only after intermediate product formation.

Some other mechanisms exist, for example, carbodic cycle mechanism (for metals of Fe subgroup), compensated resolving mechanism (for metals of Pt subgroup) [43].

Coke structures are unpreventable reason of catalyst deactivation, as their formation on catalyst surface is specified by thermodynamics and kinetics of the main reactions. Products of semi-packing are generated via the stage of naphthene dehydrogenation, also polymerization of monoaromatic compounds takes place. Active sites are «switched off» from the catalyst surface during coke precursor formation [43]. When studying coke formation process, it is more important to know the mechanism and kinetics of catalyst deactivation during deposition, not the formation mechanism.

In case of deactivation of the catalyst due to coking, mathematical model of relation between activity and coke concentration can be found. Then the model can be described as the function of any deactivation cause apart from coke concentration [42]:

$$\frac{-da}{dt} = f(C, T) a^d \quad (1.2)$$

Levelnshpill model, obtained after integrating the above equation, represents a function $a = F(C, T, t)$ of time and catalyst operation conditions. Basic linear correlation of activity is accepted as:

$$a = 1 - \gamma C c \quad (1.3)$$

where γ is a ratio of 1 to maximum coke concentration C_M . This dependence means that coke thickness is constant throughout the whole period of the catalyst operation.

In reality there is a large irregularity of coking on the metal surface of supported catalysts. Majority of researchers divide coke deposit types into two groups:

- 1) «Polyenes» or «polyarenes» retinoid structures with the ratio of $H/C = 1,5-2$.
- 2) Graphite-like coke with the ratio of $H/C = 0.2$.

Polymeric coke is easily removed in the hydrogen environment, and formation of the graphite-like coke is irreversible. The presence of reversible coke generation makes partial regeneration of the metal catalyst possible, and ensures its prolonged operation.

The authors of the work [44] investigate the process of coke generation on the surface of Ni and Ni-Cu catalyst supported on HZSM-5 zeolites, during the hydrodeoxygenation of biofuels. The authors discuss the presence of acid sites, particularly Lewis and Bronsted acids, in zeolites. The former are responsible for the connection of a substance with catalyst surface, and the latter are in charge of the formation of carbocations, which are initiators of coke structures. The researchers have found experimentally that in case of existence of strong acid sites, the rate of primary reactions increases, which consequently leads to the greater containment of coke initiators on Lewis sites, and increase of coking rate.

It should be added that much attention is paid for the acidity of hydroisomerization catalyst, as the fundamental reaction of skeletal isomerization proceeds on the acid sites. In some works [48,49] it is said that the catalyst with strong hydrogenating activity and weak acidity are more suitable for hydroisomerization reactions than for hydrocracking. A.I. Grudanova in the dissertation [50] conducts the study of hydroisomerization catalyst activity through the acid sites of medium and high strength. For example, the author claims that when the ratio of the acid sites of medium and high strength enhances, diesel fraction yield decreases with corresponding improvement of low-temperature properties. With

increasing number of strong acid sites the coke ability of the catalyst enhances, in particular, concentration of the coke burning at the highest temperatures (more than 500-600 °C) and, respectively, characterized by high firming degree, increases.